

自動車産業における工業製品の熱分析

W. Hädrich and H. Pfaffenberger*

(訳) 神 本 正 行 (電総研)

Thermoanalytical Investigations of Technical Products in the Automobile Industry

W. Hädrich and H. Pfaffenberger*

Thermoanalytical techniques are becoming more and more widely used in the car industry. The sample preparation is usually simple and the measuring and evaluation times normally short. Compared with other methods one measurement provides a great deal of information. All these reasons guarantee thermal analysis a large industrial application in the future. Using typical examples of thermal analysis applications in the motor-car industry, the efficiency and versatility of these techniques is discussed.

1. 緒 言

自動車産業では、工業製品の分析が、研究室のみならず生産現場においても行われている。しかし、生産現場、研究室内のいずれにおいても、オペレーターは以下のような共通の困難に直面する：

- 対象となる試料は、普通、純粋な単成分物質ではない。
- 試料の組成はしばしば一定ではなく、ある範囲に設定されている。
- 分析すべき本質的な成分がわずかな量しか含まれていないかも知れない。

熱分析は、したがって、研究開発はもちろんのこと、品質管理、安全性の改善、不良箇所の特定、プロセスの最適化、品質管理のための統計データの採取といった分野にうまく応用することができる。

測定は、非理想的な操作条件で、しかもしばしば時間的な制約を受けた状態で行われ、高感度と良好な再現性が必要とされることが多い。

ここで、熱分析の主な利点を挙げると、

- 簡便で素早い試料の調製
- 短い測定時間
- 自動測定
- 測定結果の簡便な評価

がある。また、多くの場合には、試料の詳細な素性や反応機構が完全に把握されていなくとも、有用な結果を得ることが可能である。

自動車の走行中、材料によっては高温、高温度勾配、

* NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-8672 Selb, FRG

さらには頻繁に起こる速い温度変化にさらされる。したがって、問題となる全温度範囲にわたって連続的に測定できることが重要である。

以下には、自動車産業における熱分析の応用について7つの実例を紹介し、それから得られる情報と、今後の応用の可能性について述べる。

全くの古典的な熱分析の手法は示差熱分析(DTA)である。DTAは、材料が高温で反応する(エンタルピー変化を伴う)場合に、いつも好んで用いられる。それゆえ、最初の例として硬ろうのDTA測定を取りあげることにする。

2. 硬ろうのDTA測定

DTA測定は、〔硬ろう(Cu-Sn)-フラックス-はんだ付けされる材料〕という系に対するフラックス量の影響を決定するために行われた。これらの測定で特に興味深かったことは、上記の系のはんだ付けされる材料のかわりに、ステンレス製の容器を用いたことである。測定後、硬ろうは常に容器の内壁に接着していた。Fig. 1はこれらの測定のDTA曲線である。

曲線1は、硬ろうに対して50%の重量のフラックスを含む試料についての測定結果を示す。昇温速度は5 K/minである。曲線2は、同じ試料についての2回目の昇温時の測定結果で、昇温速度は10 K/minである。曲線3, 4は曲線1, 2と同様の測定であるが、この場合の試料は硬ろうに対してわずか30%のフラックスしか含まないものである。試料間でも、昇温の第1回目、第2回目

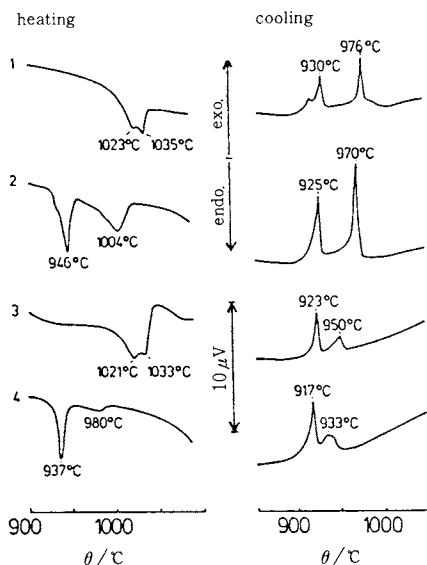


Fig. 1 DTA curves of hard solders.
Apparatus: DTA 404 S
Heating (cooling) rate:
curves 1 and 3, 5 K/min
curves 2 and 4, 10 K/min
Crucible: Stainless steel
Reference: Nickel powder

の間でも、明らかな差が見られる。

自動車の種々の部品が金属でできていることを考えれば、DTAを用いたこのような金属学的研究を、いろいろな場で広く行えることは明らかである。特に、使用されている金属のほとんどが合金であるので、これは明らかであろう。

金属の研究の分野では、しかしながらDTAだけが極めて重要であるという訳ではなく、熱膨張測定も重要である。エンジンやギアボックス、ベアリング、冷却系のように、大きな温度変動を受ける場所に用いられる合金については、特にそうである。多くの熱膨張曲線は視覚的につまらないため、図は示さなかった。しかし、よく知られているようにこのような応用分野では、材料の熱膨張挙動についての正確な知見が絶対必要である。熱膨張測定の必要性は、ブレーキとクラッチについても当然当てはまる。

歴史的に、示差走査熱量測定(DSC)はDTAから発展した。以下の多くの例で、DSCによって得られた結果も議論する。次の例は潤滑油に関するDSC測定である。

3. 潤滑油のDSC測定

潤滑油は、大抵のエンジンとギアボックスにとって、その完全な機能を保証するために必要なものである。こ

のため、潤滑油の劣化過程に関するデータを取得するために研究が成され、それによって品質劣化の予測が行われる。次の例はモーターオイルに関するDSC測定の結果を示したものである。同じオイルについて、走行距離をいろいろ変えて使用した後の4つの試料が、酸化雰囲気中で測定された。その結果、走行距離が増すとともに、最初の発熱反応の補外開始温度が減少し、オイルの耐酸化抵抗の減少したことがわかる(Fig. 2)。注目すべきことは、反応開始温度と走行距離の関係に急激な変化が見られることである。したがって、ある走行距離を越えると、オイルの品質の急激な劣化が起きていると結論できるであろう。

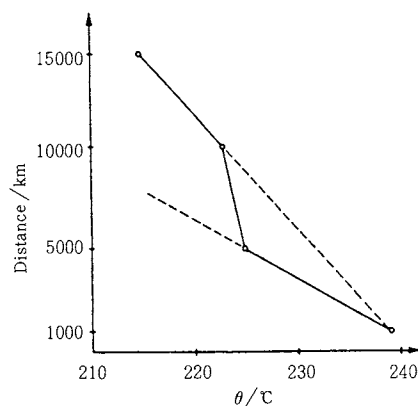


Fig. 2 Correlation between the extrapolated onset temperature of the first DSC peak and the mileage of motor oils.

今後の試験結果から、この急激な変化の起こる温度と、真新しいオイルの補外反応開始温度との相関が見出されれば、真新しいオイルについての1回のDSC測定のみから効率的な品質の決定が可能となる。

DTA, DSC以外の古典的熱分析法は、熱重量測定(TG)と微分熱重量測定(DTG)である。第3の例は、これらの方法の応用例(ストーブエナメル)のTG-DTA)である。

4. ストーブエナメルのTG-DTG

2種類のエナメルA, BのTG-DTG測定がSTA409を用いて行われた。Fig. 3に液体試料のTGおよびDTG曲線を示す。試料AのDTG曲線には、224°C, 409.5°C, 521°Cにピークを持つ、部分的に重なり合った3つの反応が見られる。試料Bについては、2つの主要なピークが167°Cと467.5°Cに見られ、さらに3つの付随的なピークが120°C, 361°C, 590°Cに見られる。

つぎに、2種類のエナメル試料について、セラミック

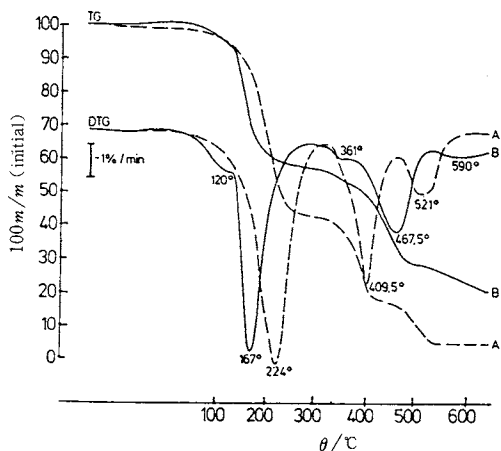


Fig. 3 TG and DTG curves of paints.
Mass of sample: A, 50.9 mg; B, 50.6 mg
Heating rate: 10 K/min
Crucible: Al_2O_3
Atmosphere: air, $100 \text{ cm}^3/\text{min}$

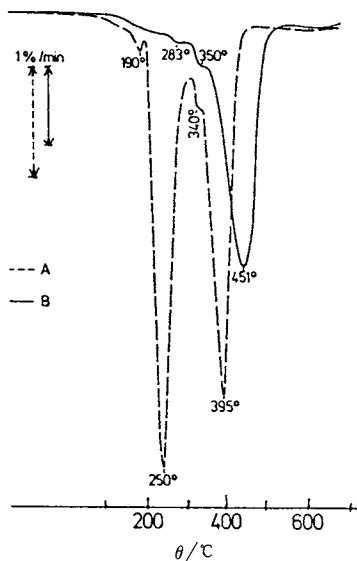


Fig. 4 DTG curves of paints A and B.
Sample preparation: drying at 100°C
for 20h
Apparatus: STA 409

ス製容器中で、 100°C 、20時間の乾燥処理が施された。乾燥減量は試料Aが42%、試料Bが41%であった。Fig. 4は、乾燥処理したこれらの試料のDTG曲線を示したものである。

乾燥処理後の測定では、試料Aの 521°C のピークと試料Bの 167°C のピークが消滅した。それゆえ、試料Aはモノマー中に重合中間体が溶け込んだ複合体を含んでお

り、液体試料を加熱中、より分子量の大きい高分子が形成されると結論できるであろう。もしある成分がこの条件下で完全に反応しないなら、もっと高温ではじめて分解することになる。さらにその反応は、気体あるいは蒸気を生成する重縮合と考えられる。以上のことから、液体試料と固体試料でDTG曲線のピークの相対強度が異なることも説明できる。

一方、試料Bは、乾燥処理中に完全に蒸発する溶媒を含んでいる。完成した製品として、エナメルAはエナメルBに比べ熱にずっと敏感である。しかし、ここには示していないが、DTA曲線から次のような情報が得られている。液体試料の場合には、試料Aの燃焼は試料Bより 85°C 低い温度で始まり、温度上昇がBの3倍大きい原因となっている。プロセスの安全性にとって、このことは重大である。なぜなら、火災が起こったとき、エナメルAはずっと簡単に燃え、消火も困難だからである。

これらの測定は、最初に指摘した熱分析の大きな利点を明示している。熱分析を用いれば、試料の詳細を知らずとも、また記録された個々の反応ステップを正確に理解しなくとも、しばしば経験的品質管理より優れたことを言い得るのである。

ペイントとエナメルによる着色以外に、高分子に顔料を混合することにより、着色材料系を作ることが可能である。顔料の添加は材料系のふるまいに影響を与えることがあり得るが、これに関しては、再びDSCを用いた第4番目の例で明らかにする。

5. 射出成形部品における顔料添加の影響

種々の色強度をもった射出成形部品について、顔料が高分子の性質に影響を与えるかどうか、はっきりさせなければならない。この目的で、部品の中の最も明るい部分と最も暗い部分から試料を取り出し、DSC444によりDSC測定を行った。ガラス転移点付近では明白な違いが出た。Fig. 5に、ガラス転移点付近のDSC曲線を示す。

製造中に加えられた種々の力学的、熱的応力も大きな影響を与える可能性があるが、これをチェックするには、さらに、次のような試料についての試験が必要であろう。

- 1) 同じ場所から得られた、顔料の含まれていない同様の部品。
- 2) 完全に着色した同様の部品。

製造中の応力により性質が実際に異なってくることは、ポリエチレン製のチューブについて示すことができる。この場合、管の内部と外部で明らかに結晶化度の違いが見出された。これは、管の内壁と外壁で冷却時間が異なることから説明することができる。

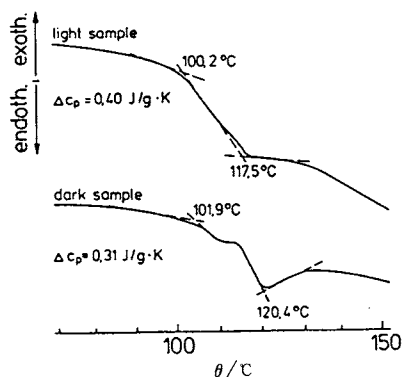


Fig. 5 Glass transition of differently coloured injection moulded plastic materials from the same batch.
Apparatus: DSC 444

高分子は、ペイントとエナメルだけでなく、ブレーキとクラッチのライニング材としても使用される。DSCとSTA^{注)}を用いれば、これら高分子材料の熱反応に関する情報、特に使用可能温度範囲に関する情報も得ることができる。

多くの高分子材料はイラストマーであり、通常は単にゴムと記述される。「自動車」と「ゴム」という2つのキーワードは、ほとんどすべての人に、第3のキーワード、「タイヤ」を連想させるであろう。このことを念頭に置きつつも、ゴムに関する3つの実例をタイヤ以外から選んだ。これらの最初のもの(したがって5番目の例)は、不良部品の特定についてである。

6. シールリングの欠陥の診断

— アクリルゴム製シールリングの低温DSC測定 —

シールリングのある出荷品に、耐寒性が不十分だというクレームがついた。Fig. 6の曲線Ⅱは、この材料のガラス転移が-22.6°Cと-12.3°Cの間で起こることを示している。

新しい材料に交換して出荷したが、新しい材料では、ガラス転移が-52.9°Cから-38.7°Cとより低温側で起こっている(図の曲線Ⅰ)。したがって、この材料では耐寒性が大いに改善されており、弾性の顕著な減少は-35°C以下にならないと起こらない。

ギアの故障は神経をいら立たせ、また、その修理代も高くつく。ブレーキ系の欠陥はさらに重大な結果を引き起こす可能性がある。それゆえ、第6番目の例として、DTA, TG, およびDSCを用いたブレーキホースの品

(訳注)同時熱分析の略。ICTA(国際熱分析連合)で勧告されていない慣用的な呼び方である。

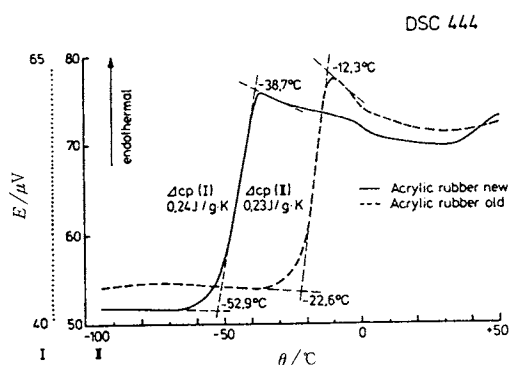


Fig. 6 DSC curves of acrylic rubber in the glass transition region.

質管理を紹介する。

7. ブレーキホースの品質管理

同一メーカーの製品であるが出荷時期の異なるブレーキホースについて、STA409により品質管理のための測定が行われた。ホースは、ゴム-織物-ゴムの3層から成っている。外側のゴム層は塩素化天然ゴム(ポリクロロネオプレン- $\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ -、ネオプレン)である。

試験片は常にこの外側の層から取り、重量が一定になるまで、窒素ガス気流中で加熱した。これによりまず可塑剤が飛び、次に高分子成分が分解する。その後雰囲気窒素を窒素ガスから酸素ガスに変えると、不揮発性で酸化される成分(すなわちフィラーとして用いられるカーボンブラック)が燃焼するであろう。Fig. 7は、このような

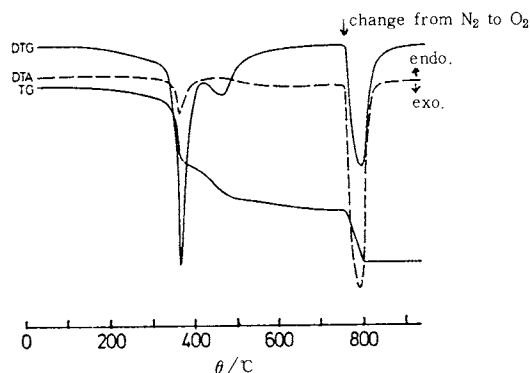


Fig. 7 DTA, TG and DTG curves of brake hoses.
Apparatus: STA 409
Mass of sample: 42.6 mg
Heating rate: 10 K/min
Flow rate of atmospheric gas: 150 cm³/min
Crucible: Al₂O₃

場合の標準的な STA 曲線である。

これらの曲線はいろいろな基準で評価することができる。TG 曲線は Fig. 8 に示したような 4 段階の重量減少を示す。すなわち、

- 第 1 段階は可塑剤の量に対応する。
- 第 2, 第 3 段階は塩素化天然ゴムの分解を示す。
- 第 4 段階はカーボンブラックの燃焼を示す。

試料の組成について、直接に定量的な結果を得ることができる。

DTA 曲線からも、特に高分子の分解する部分では、試料の同定に用いることのできる特徴的な変化(指紋)を得ることが可能である (Fig. 9 参照)。

Table 1 は、4 つの試料の測定から得られた値をまとめたものである。試料 2-4 は互いにほとんど同一であるのに対し、試料 1 が明らかに異なっていることはは

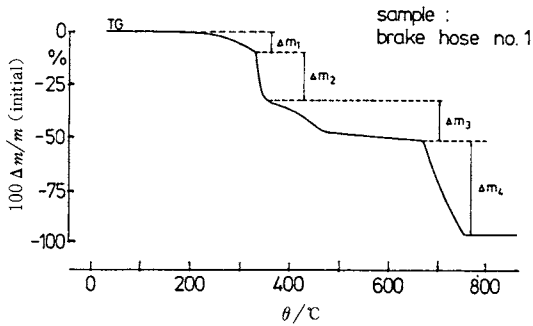


Fig. 8 TG curve of brake hose No. 1.
Apparatus: STA 409

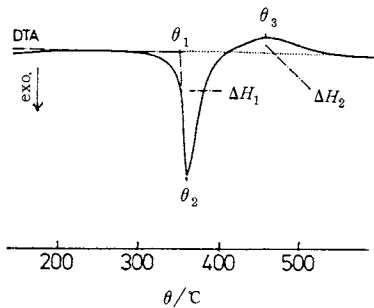


Fig. 9 DTA curve of brake hose No. 3.
Apparatus: STA 409

きりしている。特に、試料 2-4 では Δm_1 , Δm_2 , θ_1 , θ_2 から分かるように極めてよい再現性が得られている。 $\sum_{i=1}^4 \Delta m_i$ の値と灰分の量もよく一致しているが、このことは Fig. 10 の TG 曲線を見ても明らかである。

試料 1 と試料 2-4 では、可塑剤の量が異なるだけでなく、種類の異なる可塑剤が用いられていることは明らかである。つまり、試料 1 の可塑剤はずっと高温でのみ

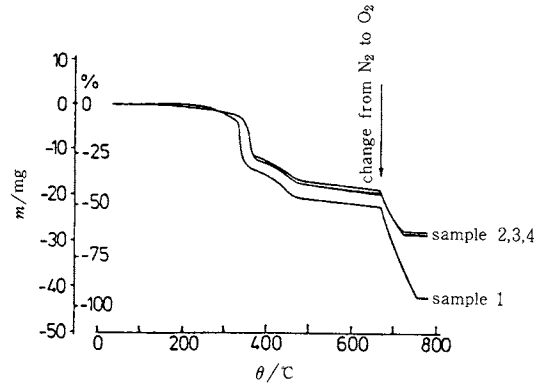


Fig. 10 Comparison of TG curves of four brake hoses.

Apparatus: STA 409

Mass of sample: 44.5 mg

Heating rate: 10 K/min

Flow rate of atmospheric gas:

150 cm³/min

Crucible: Al₂O₃

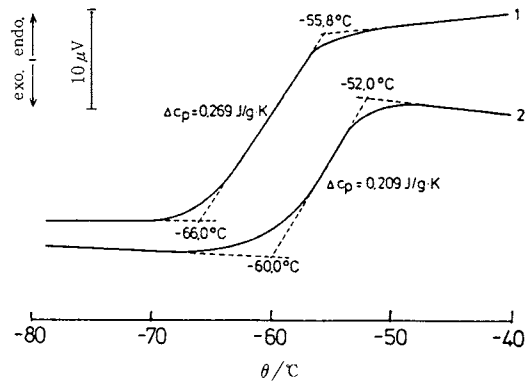


Fig. 11 Glass transition of two brake hoses.
Apparatus: DSC 444

Table 1. Results of TG and DTA measurements on four samples of brake hoses.

Sample no.	Δm_1 %	Δm_2 %	Δm_3 %	Δm_4 %	θ_1 °C	θ_2 °C	θ_3 °C	ΔH_1 J/g	ΔH_2 J/g
1	9.24	22.67	19.40	44.95	323.2	339.0	458.7	255.3	106.4
2	5.16	21.34	17.60	21.68	347.2	360.6	449.5	283.2	107.9
3	6.05	20.54	19.13	18.20	349.1	361.1	456.1	289.5	101.7
4	6.35	21.78	16.25	19.00	347.8	360.1	447.6	317.6	66.7

蒸発し、存在量も多い(補外開始温度は約150℃である!)

低温領域でのDSC測定(Fig. 11)からも試料1と試料2の相違がわかる(ここでは試料2-4の代表として、試料2を測定した)。耐寒性に大きな差はないが、試料間の明白な差が認められる。

これらの熱分析結果を得た後、圧縮強度、引き裂き抵抗、弾性等の必要性能を保証するために、さらに機械的性質の試験を行うことが絶対必要である。

最後に、7番目の例として、あまり知られていない測定法—動的熱機械測定DMTA^{注)}を紹介したい。この測定法もまたゴム製品に適用でき、例えば金属—ゴム系の支持緩衝材が機能を発揮しなくなって初めてわかるトラブルの原因究明に役立つ。

8. ゴムのDMTA測定

動的熱機械測定は、古典的な4つの方法であるDTA、TG、熱膨張測定、DSCより新しく、したがってこれらの方法ほどは知られていない。

DMTAにおいては、試料は両端を機械的に固定し、振動器により一定の振幅と周波数で周期的に変形させる。そして、要したパワーと既知の試料形状から動的ヤング率 E' を算出する。さらに、誘起された変位と、振動器の駆動軸の振動との間の位相差から、試料の弾性定数の各成分や減衰率 $\tan \delta$ を算出する。これらの量の振動数および温度依存性から、試料の粘弾性が決定できる。

この熱分析手法はすべての分子運動に関連する転移を検出することができ、普通は、ガラス転移と2次転移を研究するための、また、相のタイプと組織が物性に及ぼす効果を定量的に定めるための最も敏感な手段である。

Fig. 12の曲線3が示すように、熱処理前の試料については、スティフネスは120℃から加硫により増大し、約180℃で最終的な値に落ち着く。これと同時に減衰率は減少する(曲線4)。

すでに加硫されている試料のスティフネスはもっと大きく、ガラス転移の間の減少も比較的少ない(曲線1)。しかし、明らかに加硫は不完全である。なぜなら、160℃近辺から再びスティフネスの増加が起こるからである。この過程は $\tan \delta$ の曲線(曲線2)においても見ることができる。

これらの測定は、前に述べた金属—ゴム系支持緩衝材とどのような関係があるのだろうか。たとえば、エンジンと車軸はそのような支持部を介してシャーシに取り付けられている。はっきりしたクレームが生じるのは、このために用いられるゴムの弾性に関してである。特に、

(訳注) ICTAでは勧告されていない慣用的な呼び方である。

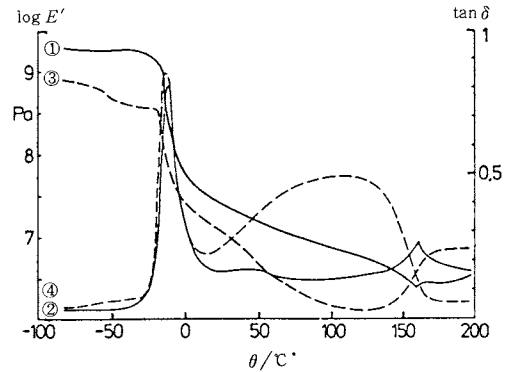


Fig. 12 Comparison of vulcanized and unvulcanized rubber samples.

Vulcanized sample: ①, $\log E'$; ②, $\tan \delta$
Unvulcanized sample: ③, $\log E'$; ④, $\tan \delta$

Apparatus: DMTA 442

Frequency: 3 Hz

Strain: 1

Heating rate: 5 K/min

ゴムの弾性は長期間にわたって一定に保たねばならないからである。このような支持緩衝材に用いられるゴムの弾性が、さらに加硫することによって低下すると、その結果、より大きなノイズ、悪い運転条件、タイヤの早い摩耗が生ずる。

当然のことながら、DMTAの適用範囲はゴムに限定されるものではなく、一般の高分子に対しても適用可能で、この分野では間違いなく近い将来に、DSCと同程度の重要性を獲得するであろう。さらに、塗装・未塗装の金属シムのDMTA試験を、-150℃～500℃の温度範囲で行うこともできる。

材料が室温で液体の場合でも、特別な、と云っても簡単な試料の準備をすればDMTA測定は可能である。この場合には、性質の分かった紙かガラスのひもに単に試料をしみ込ませればよい。液体のエポキシ系の硬化がこれで調べられることはすでに確認済みである。

9. 結 論

とり上げた例は比較的多様であったが、これでも自動車産業における熱分析の応用の可能性のほんの一部にすぎない。装置のコンスタントな改良と自動化、そしてコンピュータによるデータの評価、さらに最初に述べた熱分析の利点を考えれば、自動車産業において熱分析の方法が速やかに、さらに広く応用されることを期待することができるであろう。