

消費動向に対応したタオル製品の品質測定技術 —脱綿現象を中心として—

Testing Method for Evaluation of Shedding Cotton Fibres by Washing for Cotton Towel

宮崎 克彦*

Katsuhiko Miyazaki

(2000年7月10日 受理)

キーワード：タオル，綿，洗濯，脱綿，毛羽落ち，毛抜け，脱毛，落綿，パイル

1. はじめに

タオルは、明治初期に始めて日本に輸入されて以降、今では生活に密着した製品となっており、用途に応じて、浴用タオル、バスタオル、タオルハンカチ、おしぼり、タオルケットなど、さまざまな製品が私たちの身の回りにある。浴用タオルやおしぼりのように水分を含ませた状態で使用するもの（ウエットユース）と、バスタオル、タオルハンカチのように水分を拭き取ることを目的に使用されるもの（ドライユース）とがあるが、いずれも水との関わりがあり、強度、染色堅牢度などの耐久性が品質評価の中心である。また、近年、新素材の開発と加工技術の進歩により、高吸水性、乾燥性、抗菌性などの機能性を付加した製品開発が行われ、それら機能性に対する品質評価も併せて行われている。

タオルの使用形態は、洗濯により繰り返し使用されるのが一般的であるから、消費動向の中で、洗濯機との関わりは大きい。洗濯時のタオル製品の脱綿現象は、消費者クレームとして、最近、多くなってきている。本報告では、脱綿現象の要因と家庭用洗濯機を用いた脱綿の品質測定について解説する。

2. 脱綿とは

(1) 脱綿の定義

タオル製品から脱落する繊維くずについての表現は、毛羽落ち、毛抜け、脱毛、落綿などさまざまであ

り、統一された表現は今のところ見あたらない。そこで筆者らは、『洗濯により、糸から脱落する単繊維及びその集合体』と定義づけ、脱綿と表現している¹⁾。

(2) パイル糸と脱綿

タオル製品の特徴は、パイルを有する三次元織物である。パイル糸は、地たて糸、^{よこいと}緯糸に比べて自由度が高い。タオルが嵩高性を有し、やわらかい織物となっているのは、パイル構造によるものであるが、反面、タオル製品の脱綿量が多い要因でもある。

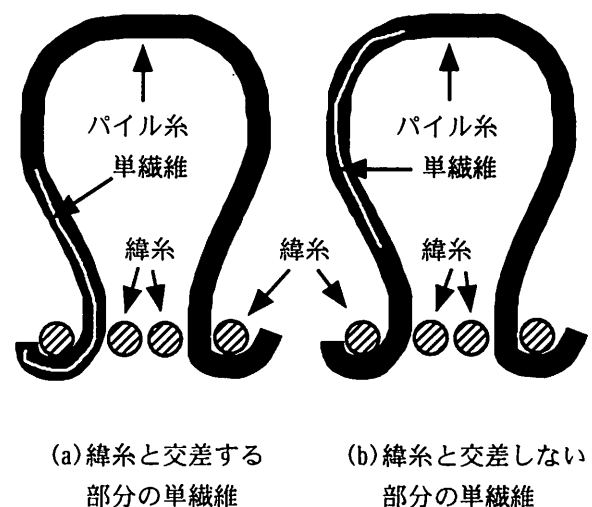


図1 パイル糸部分の模式図

図1にタオルのパイル部分の模式図を示す。パイル糸を構成している単繊維が、糸から脱落しないように作用している第一の力は、(a)、(b)共、パイル糸の撚りによる力である。したがって、やわらかい風合いを出すためなどの商品設計で、甘撚りの糸をパイル糸に使用しているタオル製品は、撚りによる拘束力が弱く、

* 泉佐野技術センター 繊維製品開発グループ

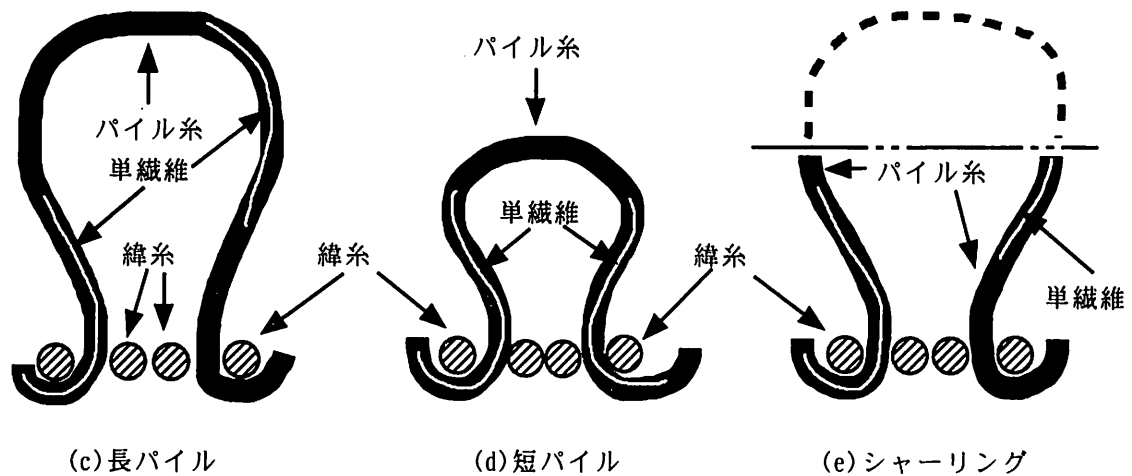


図2 パイル設計条件と単繊維の状態

単繊維が脱落しやすいため脱綿量は多くなる。

次に(a), (b)の比較を試みる。(a)の単繊維は、緯糸と交差することで反脱落の力が作用しているのに対し、(b)の単繊維には作用している力がなく、脱落しやすい。したがって、綿糸の平均繊維長が短い程、脱綿しやすいことになる。このことをパイルの設計条件にあてはめて考える。

図2にパイル設計条件と単繊維の状態の関係を示す。(c)の長パイルの場合、ループになっている区間が長いので、緯糸と交差しない単繊維が多くなり、脱綿量は多くなる。

逆に(d)のように短パイルにする程、ループ間の単繊維が緯糸と交差する確率が高くなるので、脱綿量は少なくなる。

(e)のようにパイルがシャーリングされている場合、撚りによる拘束力は無くなってしまふ。したがって、パイル糸には緯糸により押さえられている力しか作用せず、脱綿量は非常に多くなる。

(3) 脱綿クレーム

ここまで述べてきたように、綿のタオル製品では、その構造上、脱綿現象が起こることは避けられない。しかしながら、消費者の視点から見たとき、脱綿量が多いと、洗濯時にタオルから脱綿したものが他の洗濯物に付着して汚染させたように見えたり、タオルに再付着したまま乾燥され、使用時に綿ぼこりが多く感じられたりする。

これまで当研究所で相談を受けた脱綿に関するクレーム事例を総合すると、タオル自体に問題があった場合と、消費者側の要因で脱綿が多いと誤解されていた場合とに分けられる。

脱綿がクレーム問題としてクローズアップされてきたのは、ここ10年の間であるが、その間、家庭用洗濯

機の主流は、従来の二槽式から全自動一槽式に移ってきた。つまりタオルが取扱われる洗濯状況が変化してきたことになる。全自動一槽式では、洗濯容量の大型化、コンピュータ制御による全自動化が進み、消費者には大変便利になった。しかし、脱綿クレームと誤解されるケースも生じる。大容量の洗濯機でタオルを含む少量の洗濯物が、“洗濯機まかせ”で洗濯される時である。洗濯量が少量のため、効率的な水量が設定され、洗濯水位は低くなる。この状況では、脱綿を回収する目的で洗濯槽上部に付属している糸くずネットまで浴液が達しにくくなり、後述する排水時の再付着要因とあわせて、洗濯物に残留する脱綿は多くなる。消費者にとっては、普通に洗濯しているつもりなので、クレームとして扱われるわけである。上述の洗濯の際、水位をマニュアルで調節し、糸くずネットで回収できるようにすれば残留する脱綿量は減少する。尚、この旨は、洗濯機取扱説明書に記載されていることを念のため記しておく。

3. 脱綿試験の現状

(1) 脱綿試験

脱綿試験は、タオル試料を一定条件で、洗濯、タンブル乾燥し、その時、回収される脱綿量の洗濯前の試験質量に対する重量比率で求める。洗濯で回収される脱綿量より洗濯脱綿率(%), タンブル乾燥で回収される脱綿量よりタンブル脱綿率(%), 洗濯とタンブル両方合わせた脱綿量より全脱綿率(%), を次の式にて算出する。

$$\text{洗濯脱綿率(\%)} = \frac{\text{洗濯脱綿量(g)}}{\text{洗濯前試料質量(g)}} \times 100$$

$$\text{タンブル脱綿率 (\%)} = \frac{\text{タンブル脱綿量 (g)}}{\text{洗濯前試料質量 (g)}} \times 100$$

$$\text{全脱綿率 (\%)} = \frac{\text{洗濯+タンブル脱綿量 (g)}}{\text{洗濯前試料質量 (g)}} \times 100$$

洗濯工程中、洗濯とすすぎの間、すすぎとすすぎの間、最終脱水の前に浴液の排水が行われる。洗濯機の機構上、洗濯浴槽の下部から排水されるのが一般的である。そのため、排水の際、洗濯物のタオル自体がフィルターとなって脱綿が再付着してしまう問題がある。特に全自動一槽式洗濯機では、この問題は避けられない。そのため、筆者らは、洗濯と乾燥の両方で脱綿率を求め、全脱綿率として評価することで再付着分による測定誤差を少なくする方法を提案している²⁾。

以下に当研究所の標準洗濯、乾燥条件を示す。

洗濯条件；

洗濯機：東芝製AW-65G6型

洗濯方法：JIS L 0217-103法(電気洗濯機法)

洗濯5分→脱水→すすぎ2分→脱水→
すすぎ2分→脱水

試験質量：1kg前後に、タオルの枚数で調整する

浴液量：30ℓ一定

脱綿の回収：洗濯機内は、洗濯機付属の糸くず取り
ネットを使用し回収する。

排水からの回収は、排水ホースの出口

に、ふるい目の開き150μm(JIS Z8801)のステンレス製のふるいを設置し、回収する。

乾燥条件；

乾燥機：東芝製ED-D45G3型

乾燥温度：60℃

乾燥時間：90分

脱綿の回収：乾燥機内のフィルター及び乾燥機内に
残存したものから回収する。

(2) 脱綿試験方法の現状

脱綿に対する統一された言葉の表現がないことは、先に述べたとおりであるが、脱綿試験方法についても、残念ながら今のところ統一されていない。各試験検査機関ごとに、個別の方法で行われているのが現状である。しかし、試験内容としては、家庭用電気洗濯機を使用し、洗濯時に回収される脱綿量を試験質量に対する重量比率で表している点については、ほぼ同じである。そのため試験報告書に洗濯条件などの詳細が記載されていない場合は、同一の試験と誤解されがちである。しかしながら、試験結果には格差があり、時として問題となっている。

(3) 洗濯機の機種と脱綿率

上述の試験格差を調査するため、某検査機関の協力を得て、同一タオル試料による比較試験を行った。脱綿試験結果を表1に示す。試験試料には、後晒しタオル3種類を用い、使用洗濯機は、協力検査機関所有の

表1 洗濯機の種類と脱綿試験結果

試料名	洗濯機機種	試験質量 (g)	試験枚数 (枚)	洗濯脱綿量 (g)	洗濯脱綿率	タンブル脱綿量 (g)	タンブル脱綿率	全脱綿率
浴用 タオル A	二槽式 協力検査機関	1030.30	13	1.45	0.141%	—	—	—
	全自動 東芝製AW-65G6型	1027.35	13	0.43	0.042%	2.40	0.234%	0.275%
	二槽式 東芝製VH-450M6型	1031.06	13	0.51	0.049%	1.83	0.177%	0.227%
	二槽式 東芝製VH-3200G型	1026.73	13	1.75	0.170%	1.72	0.168%	0.338%
浴用 タオル B	二槽式 協力検査機関	1076.71	14	1.71	0.159%	—	—	—
	全自動 東芝製AW-65G6型	1073.90	14	0.53	0.049%	3.44	0.320%	0.370%
	二槽式 東芝製VH-450M6型	1066.82	14	0.66	0.062%	2.86	0.268%	0.330%
	二槽式 東芝製VH-3200G型	1032.20	14	2.44	0.236%	2.87	0.278%	0.514%
浴用 タオル C	二槽式 協力検査機関	1050.47	13	1.62	0.154%	—	—	—
	全自動 東芝製AW-65G6型	1051.72	13	0.42	0.040%	2.45	0.233%	0.273%
	二槽式 東芝製VH-450M6型	1057.68	13	0.45	0.043%	1.85	0.175%	0.217%
	二槽式 東芝製VH-3200G型	1049.84	13	1.85	0.176%	1.76	0.168%	0.344%

洗濯条件：JIS L 0217-103法 洗濯5分→脱水→すすぎ2分→脱水→すすぎ2分→脱水

二槽式洗濯機1機種と当研究所所有の全自動一槽式洗濯機1機種、二槽式洗濯機2機種、計4機種での比較を行った。洗濯条件については、両機関とも共通の条件であった。また、当研究所の試験についてはタンブル乾燥まで行った。尚、当研究所の洗濯機の容量は、以下の通りである。

- 全自動 東芝製AW-65G6型 6.5kg
- 二槽式 東芝製VH-450M6型 4.5kg
- 二槽式 東芝製VH-3200G型 3.6kg

表より、洗濯機の機種間で洗濯脱綿率の相違が明らかである。当研究所の3機種で比較してみた場合、全脱綿率は、前述したように再付着による誤差が少ないと考えられるので、ここに表れてくる差は、洗濯機の特性によるものと考えられる。つまり、洗濯によりタオルが受けるエネルギー量が異なるためと推測される。従って、洗濯脱綿率には、洗濯機の特性による差と脱綿回収状態の差の両方が含まれていることになる。ここでの脱綿回収状態の差とは、洗濯機容量に対する洗濯水位との関係を意味する。すなわち、30ℓ一定の浴液では、洗濯機の容量が小さい程、洗濯水位は高くなる。洗濯水位が高ければ、洗濯機内の糸くずネットに脱綿が回収される確率が高くなり、洗濯脱綿率の数値が大きくなると考えられる。

4. 洗濯条件と脱綿率

前述したように脱綿試験は、各試験検査機関ごとに異なっており、洗濯機の機種はもちろんのこと、洗濯時間、水位、すすぎ条件など、細かな点でも相違がある。次にこれら洗濯条件項目を変化させ、脱綿率との関係を検討した結果について述べる。実験条件は以下の通りである。

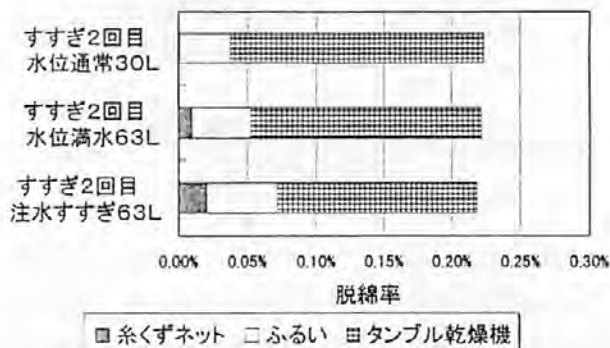
- 試験試料：後晒しバスタオル(61cm×118cm)
(344g/1枚)を3枚洗濯する
- 洗濯機：東芝製AW-65G6型
浴槽満水時 63ℓ

洗濯条件：変化条件以外は3.(1)に記載の条件
乾燥条件：3.(1)に記載の条件

(1) すすぎ条件と脱綿率

洗濯工程中、2回目のすすぎ(2分)時の水位を変化させた場合の脱綿率を図3に示す。

通常の水位では、糸くずネットで回収される脱綿は微量であるが、満水位ですすぎを行うと回収される脱綿量は増加する。さらに満水位で注水すすぎを行うと、オーバーフローの効果で、糸くずネットでの脱綿回収量はより多くなり、併せてふるいでの脱綿回収量も増



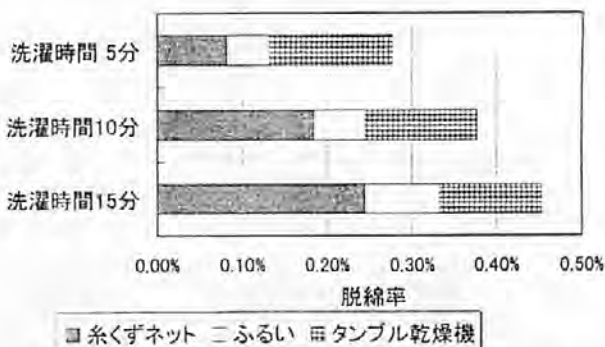
洗濯5分(水位30ℓ)→脱水→すすぎ2分(水位30ℓ)
→脱水→すすぎ2分(水位条件設定)→脱水

図3 すすぎ条件と脱綿率

加する。次に、タンブル乾燥を含めた全脱綿率で比較してみると、3条件共ほぼ同程度の数値であり、洗濯脱綿率が増加した分、タンブル脱綿率は低下していることになる。したがって、最終すすぎ(本実験では、すすぎ2回目)を洗濯機の満水位で行うことは、脱綿の再付着を減少させるのに有効である。

(2) 洗濯時間と脱綿率

洗濯時間を変化させた場合の脱綿率を図4に示す。洗濯効果をより正確に把握するため、洗濯水位は、全工程を満水位(63ℓ)で行った。



洗濯(時間条件設定)(水位63ℓ)→脱水→すすぎ2分(水位63ℓ)→脱水→すすぎ2分(水位63ℓ)→脱水

図4 洗濯時間と脱綿率

洗濯脱綿率は、洗濯時間が長い程、増加する。タオルが受けるエネルギー量が、洗濯時間に比例して増加するためである。きわめて当然のことなのであるが、複数の試験検査機関の試験結果を比較する際、洗濯時間は、重要な項目であり、注意が必要である。また、全洗濯工程を満水位で行うことで、糸くずネットでの脱綿回収率が高くなっていることがわかる。タンブル脱綿率は、3条件共ほぼ同程度の数値であることから、脱綿の再付着による誤差の少ない洗濯脱綿率が測定さ

れていると考えられる。

(3) 試験試料の枚数と脱綿率

脱綿クレームは、消費者が商品を使用してから問題となる場合が多い。そのため、脱綿試験評価が必要になった時には、未使用の商品が不足しており、試験質量が1kgに満たない場合がある。この場合、JISによる洗濯の方法としては、浴比1:30を優先して洗濯水位を調整する方法と負荷布を追加して質量を調整する方法がある。しかしながら、前者の水位を調整する方法では、洗濯機にとって標準水位以下になり、洗濯として不適切である。また、後者の方法では、負荷布の影響が問題となる。微量な脱綿量を検出するのが試験の目的であるから、JIS規定の綿布では、綿布自体から脱綿したものが混入する可能性があり不適切である。合成繊維などの脱綿しない素材の負荷布では、洗濯時の挙動が変わる可能性があり、やはり不適切である。一方、全自動洗濯機は、洗濯量が少ない場合でも、一定水位を保つ機能が一般的である。家庭でタオルが少量だけ洗濯される場合は、上述の状態で洗濯されることが多いと推測される。より消費動向に近い形で評価を行うことが目的で、当研究所では、試験試料が少ない

場合でも、浴液量を30ℓ一定で洗濯試験を行っている。

試料の枚数が通常の3枚と1枚だけの場合での脱綿率の変化を図5に示す。試料枚数3枚の場合と比較して、試料枚数が1枚の場合、いずれの水位でも、脱綿がふるいで回収される割合が増加しており、洗濯脱綿率は、約2倍近い数値を示している。枚数が1枚のため、排水時にタオル自体がフィルターとなる体積が少なくなり、再付着分が少なくなったためと考えられる。

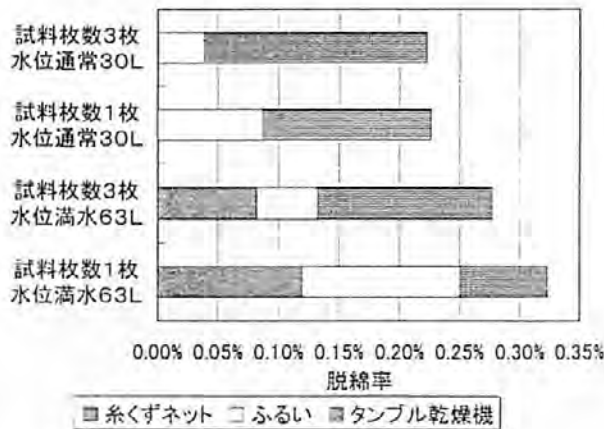
また、水位による変化をみると、水位63ℓの場合、いずれの試料枚数共、水位30ℓよりも全脱綿率が増加している。このことは、浴比が大きくなると、タオルが受けるエネルギー量が多くなることを表している。

5. おわりに

試験検査機関ごとに脱綿試験方法が異なっている現状は、決して好ましい状況ではない。消費者に対してわかりやすい品質データを提供していくためにも、試験方法の統一は必要である。本報で示してきたように、洗濯脱綿率には、糸くずネットにどれだけ脱綿が回収されるかが大きく影響している。試験機として洗濯機をみたとき、浴比と水位に影響する洗濯機容量を統一することがもっとも重要となる。あとは洗濯条件を統一することにより、再現性のある試験法が確立され、タオル製品の品質安定に寄与できるものとなる。

参考文献

- 1) 宮崎克彦, タオル製品の洗濯による毛羽落ち問題, 平成10年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 48-49, (1998)
- 2) 宮崎克彦, 杉本 猛, 宮崎逸代, タオル製品の脱綿評価法の検討, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 9, 153-154, (1996)



水位通常30Lは、全洗濯工程の水位30ℓ
 水位満水63Lは、全洗濯工程の水位63ℓ

図5 試験試料枚数と脱綿率

工業製品における付着混入異物の分析法と事例

Analysis and Case Study of Contaminants in Industrial Products

三嶋 洋介*
Yohsuke Mishima

(2000年7月10日 受理)

キーワード：付着混入異物，染色試験，試薬分析，機器分析

1. はじめに

繊維製品では物性の異なる多くの天然繊維や合成繊維からなる原綿を用途に応じて数種類を混綿し、紡績、織編、縫製という工程を経て製品になる。その各工程では、油剤や染料、染色助剤、界面活性剤などが用いられ、さらに、製品として使用目的に応じた仕上げ加工剤が使用される。

繊維だけでなく、一般の製品においても多種の加工剤を使用する工程を幾つも経てくるために、製造工程中で加工剤の残留付着や異物の混入などの事故が発生する。さらに、それが原因で素材の劣化や黄変などの変色に至ることもある。

このような事故が発生した時には、できるだけ迅速に混入異物や付着残留物を分析することによって、その混入経路を特定して防止対策や製造工程の改善を行わなければならない。

そのためには、事故の発生状況や生産加工履歴の調査をできるだけ詳細に行う必要がある。それらの正確な把握が問題解決の重要なヒントになるだけでなく、分析手法にも大きく影響するからである。また、この調査と並行して付着異物の分布や形態的特徴、硬さや弾力性、粘着性などの物理特性も確認するとともに、予備的な染色試験や化学試験によって化学特性を把握し、原因を確証するための化学試験や機器分析による分析プロセスにすすまなければならない。

ここでは、付着物質や混入異物の解析法と事例につ

いて述べる。

2. 解析プロセスで使用する化学試験

付着混入異物の化学特性を調べることによって、その主成分物質の概要を把握することは、解析プロセスの主体であると同時に、以後の機器分析などの手法を的確に行う上でも必須のものである。

有機化学物質の官能基に染着する染料を用いた染色性試験や、特定の官能基を検出する試薬によって、迅速簡便に分析試料の化学特性を把握することができる。なお、試料が微小の場合は、顕微鏡下で以上の作業を行うことになる。この分析法は各工場の試験室で容易に実施することができるので、試験の意義だけでなく試薬の調合法や特性ならびに実施法についても紹介する。

(1) C. I. Acid Red 1 (旧 Kiton Red G)

C. I. Acid Red 1 (東京化成) 1.615g と 0.1N 塩酸 100ml を水で 2ℓ とし、冷蔵庫に保管する。

低分子量のジスルホン酸の酸性染料で、非常に水溶性が高く、カチオン性のアミノ基に染着する。強カチオン性の場合には室温で、弱カチオン性の場合には加熱して染色する。

(2) Methylene Blue (C. I. Basic Blue 9)

Methylene Blue の飽和溶液(約 1%) 1ℓ に対して、3N 硫酸を 10ml の割合で加え、攪拌後静置ろ過し、さらに 100 倍に希釈する。

カチオン性で非常に水溶性が高い塩基性染料であり、室温で試料をこの染色液に浸漬すれば、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基などの酸性基にイオン結合

* 評価技術部 繊維分析グループ

する。

(3) Sudan Red IV (C. I. Solvent Red 24)

メタノールとグリセリンを等容混合したものに Sudan Red IV を溶解飽和させ、吸引ろ過する。密栓して冷蔵庫に保管する。この染料は赤色の油性染料であり、室温でオイル、ワックスなど油性物質に溶解染着する。なお、この染色試験液はメタノールが蒸発しグリセリンとの比率が変化すると染色性が悪くなるので、染色操作は密栓容器内で行うなど、蒸発を防ぎながら行わなければならない。

(4) 繊維鑑別用染料

著者らが使用しているポーケンスティン（日本紡績検査協会）を例に解説する。

青色のアニオン染料（アミノ基などのカチオン基に染着する）、赤色のカチオン染料（カルボキシル基などのアニオン基に染着する）、黄色の油性染料（アルキル基や芳香核などに染着する）を混合した染料。この原液を 20 倍希釈したもので 2 分間沸騰染色を行えば、試料の官能基や化学特性を反映した色相に染色される。

(5) ヨウ素・アジ化ナトリウム発泡試薬

アジ化ナトリウム (NaN_3) 3g を、0.1 N ヨウ素溶液 100 ml に溶解したもの。

シスチン結合や加硫物中の還元性硫黄と接触すると、還元性硫黄の触媒作用により、窒素ガスの気泡を発生する。なお、染料中のスルホン酸基や硫酸塩の硫酸根中の硫黄元素および硫黄単体などは、還元性ではないので発泡しない。

3. 解析プロセスで使用する機器分析の概要

異物が有機物質や高分子の場合、赤外スペクトル分析によって重要な情報が得られることが多く、高分子に関しては示差熱分析 (DSC) による熱特性の測定も重要な役目を果たすことが多い。

金属や鉱物などの無機系の異物の分析にはその構成元素を簡単に検出できるエネルギー分散型蛍光 X 線分析計が大きな役割を果たす。以下にそれらの機器の概要を述べる。

(1) フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

測定しようとする試料に赤外光 ($4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$) を透過分光させると、その物質を構成している分子の構造によって特有の吸収スペクトルが得られる。化学構造が同じ物質であれば、得られる赤外吸収スペクトルは全く同一のスペクトルになる。赤外吸収スペクトルが化学の指紋といわれるゆえんである。

したがって、混入異物と推定される物質と測定比較

することにより発生個所を突き止めることができる。

異物分析において、試料は非常に微小微量であることが大半であり、当グループでは、直径 $75 \mu\text{m}$ よりも小さな範囲の測定が可能な顕微分光法によって赤外スペクトルを測定するケースが多い。ただし、測定範囲が微小であるため、予め染色した試料を用いて測定個所を決定し、全体を代表していることを確認する必要がある。

顕微分光では試料調製も非常に容易である。例えば、プラスチック片などは剃刀で薄くスライスし、厚さの薄い部分で測定ができ、繊維などの様に丸断面の場合はピンセットの肩の部分で押し撫でれば簡単に薄いフィルム状の部分を作ることができる。このフィルム状の部分で透過スペクトルを求めるほうが、繊維を缺で細かく切り碎いて作った繊維微粉末の KBr 錠剤で測定したものよりも、よりシャープなスペクトルを得ることができる。ウール繊維を両者の方法で測定した結果をそれぞれ図 1 と図 2 に示す。

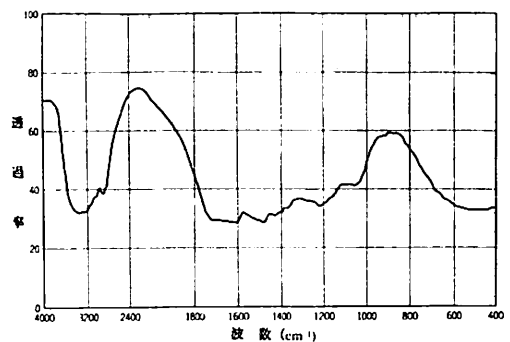


図 1 ウール微粉末の KBr 錠剤法による測定結果

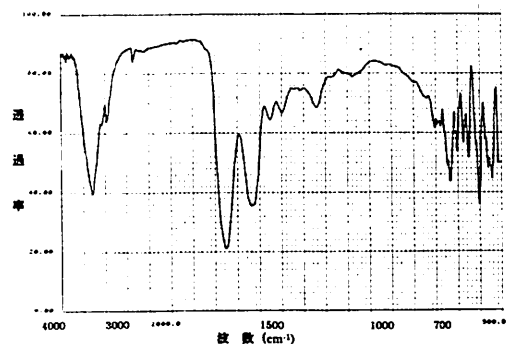


図 2 ウール繊維を圧着して得たフィルム状部分での透過測定結果

また、粘着性のある試料では、表面反射の良いアルミ板などに薄く塗布し、反射測定法によって容易に赤外スペクトルを得ることができる。

(2) エネルギー分散型蛍光 X 線分析計 (EDX)

付着混入異物の主成分が無機物質の場合、その構成元素を簡単に検出できる EDX が有効である。EDX とは物質を構成する原子に X 線を照射すると、その原子の種

類に応じたエネルギーを持つ特有のX線が発生し、そのエネルギーを測定することによって物質中に存在する元素の種類と量を解析する分析機器であり、原子番号11番のナトリウムから92番のウランまでの元素をすべて同時に定性と定量が行える。なお、ナトリウムより軽い元素は検出されないので、有機物質の構成元素であるH, O, N, Cは検出できない。

(3) 示差走査熱量計 (DSC)

測定試料を昇温プログラムに従って変化させながら、吸熱や発熱エネルギーと温度の関係を測定することによって、高分子の溶解挙動などの熱特性を求める機器である。

4. 分析事例

(1) 混入異種繊維の分析

繊維製造において、本来の繊維以外の異種繊維が混入すると、染色糸筋ムラなどの染色異常の原因となる。衣料用繊維の場合には、繊維鑑別用染料による染色試験で容易に混入異種繊維を特定できるが、染着座席を持たないポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)など、オレフィン系繊維の場合は、ほかの手段を使って異種繊維を特定しなければならない。

本事例は、PP産業用ロープに混入した異種ポリマーの分析である。

繊維鑑別用染料で染色したが、染色されうる異種ポリマーは検出されなかった。次にFT-IR(透過法)の測定を行った。

解析試料としてはロープ材料、PPとPEの各材料、およびそれぞれを50:50にブレンドした試料を用意し、次の方法でそれぞれ最低 1cm^2 の薄いフィルムを作成した。予め試料を砕いて細粉し、2枚のアルミホイルの間にはさみ、染色堅牢度試験に使用するホットプレス器を用い 200°C で圧着させ、測定に適した薄いフィルムを得た。そのフィルムについて測定したスペクトルを図3に示す。図3からPEには $720, 740\text{cm}^{-1}$ に吸収があり、PPにはその吸収はないことがわかる。そこで、 720cm^{-1} と 740cm^{-1} に注目して、50:50にブレンドした試料のスペクトルチャートと比較することによって、この産業用ロープにはPEが50%以上混入されていることが判明した。

さらに追加確認のために、試料重量約 10mg 、測定温度範囲 $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で熱分析(DSC)を行った。その結果を図4に示す。

図4から明らかのように、PPの融点に相当する 165.3°C の吸収ピークに加え、 140.7°C にも吸収ピー

クが認められる。この吸収ピークはPEの吸収に相当し、熱分析の結果からもPEの混入が確認された。

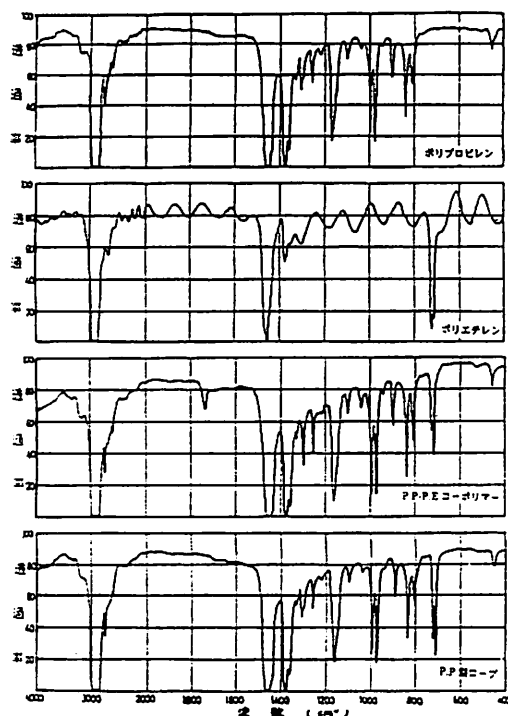


図3 赤外スペクトルチャート

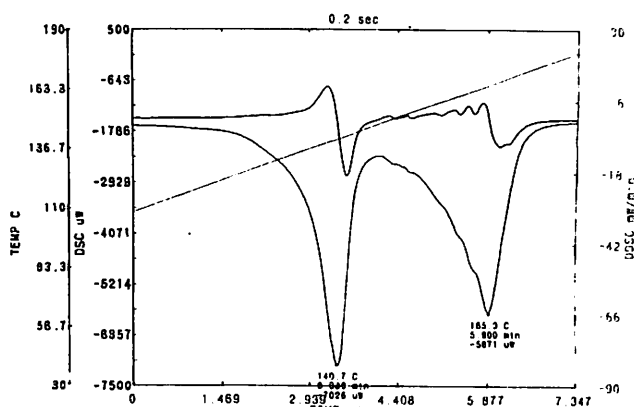


図4 DSCチャート

(2) 付着残留物による染色物の退色と劣化

付着残留物は、その種類によって染色物を退色させたり、繊維自体を劣化させることがある。以下は、入居前の新築家屋で、居間に敷き詰められている羊毛のウルトンカーペットの窓際部分だけが白く変色した事例である。なお、発見されたのは台風の後で雨が吹き込んだ可能性も考えられた。

顕微鏡で退色した部分を観察すると、その繊維の表面がかなり損傷していた。羊毛を損傷する物質は強アルカリ性の物質である場合が多いので、損傷部分と正常部分のパイル部のEDX測定を行った。その結果をそれぞれ図5と図6に示す。

損傷部分には正常部に比べてより多くのカルシウムが検出された。この結果から、新築後すぐに窓の隙間か

ら、大雨のため工事中のセメントや建材の成分を溶解したアルカリ性を有する雨水が屋内に流入し、カーペットを濡らし、その後乾燥したため、その部分がより強いアルカリ性になり、退色と繊維劣化に至ったものと考えられた。

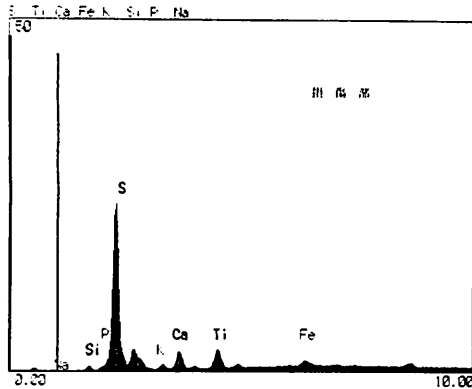


図5 EDXのスペクトル (パイル損傷部)

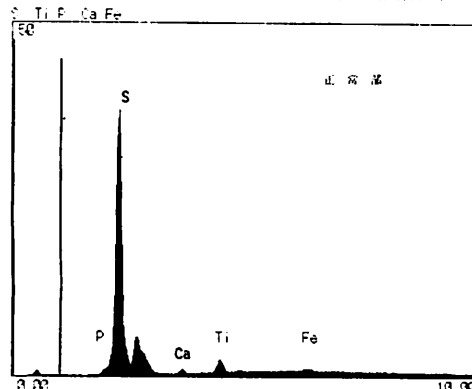


図6 EDXのスペクトル (パイル正常部)

このように、現象は退色や劣化であっても、事故部の残留物質を検出することによって事故の因果関係を知ることができる。

(3) シリコン系油剤や加工剤が関与する事故

シリコン系油剤や加工剤は、その化学的安定性や数々の特性から、プラスチックや金属の成形離型剤として、繊維製品の柔軟加工や撥水剤、染色工程における消泡剤など、多くの分野にわたって広く使用されている。これらが不均一に付着したり、他の製品に飛散したりすると繊維製品に不染あるいは濃淡むらなどの染色異常や、金属塗装における剥離原因、プラスチック成形加工品の表層剥離の原因になることがある。

(A) 繊維の不染や濃淡ムラなどの染色異常

鑑別用染料で正常部と異常部を染色して、400倍で繊維の表面を観察したところ、染色異常部には水滴のように薄黄色に染まった付着物が認められた。

事故部の黄色の染着部分をクロロホルム溶媒で洗い、溶媒を蒸発させ、残留物をFT-IR(顕微鏡法)で測定した結果、図7のように 800cm^{-1} と $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 、 1280cm^{-1} にジメチルシリコンの特性吸収が認められた。この

試料には他の物質も含まれているため、それらの吸収ピークも現れ、スペクトルも複雑になる。しかしジメチルシリコンの特性吸収は特異なので混入していれば、赤外吸収スペクトルからだけでも十分読み取ることができる。図8に純粋なジメチルシリコンの赤外スペクトルを示した。

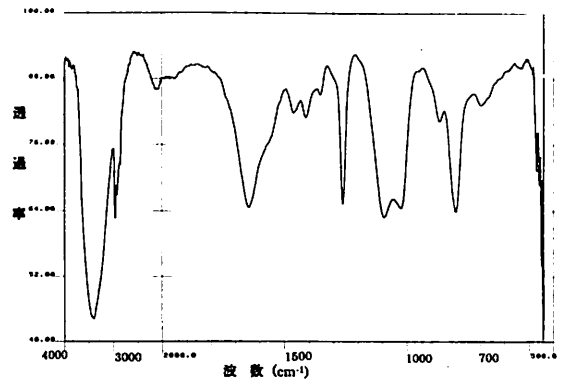


図7 付着物の赤外吸収スペクトル

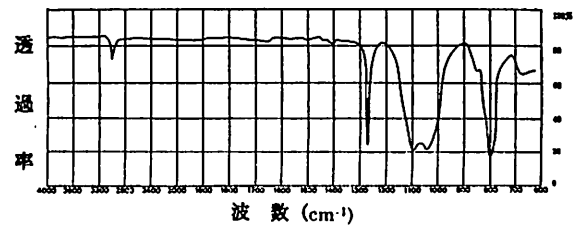


図8 ジメチルシリコンの赤外吸収スペクトル

(B) プラスチック成形加工品の表層剥離

ポリカーボネイトの成形品の表面に掻いたような表層剥離傷が発生した。

表層剥離部分における異物の有無を調べるために、鑑別用染料で染色したところ、この成形品は薄赤色に染色されたが、剥離傷部は薄黄色に染着した。事故部の薄黄色部分をクロロホルム溶媒で洗い、蒸発残留物をFT-IR測定したところ、ポリカーボネイト樹脂の成分と考えられるスペクトルが得られ、ジメチルシリコンの特性吸収は見られなかった。そこで、この蒸発残留物をエチルエーテル溶媒で洗い、溶出してくる粘性のある物質を顕微鏡で観察したところ、黄色物質の中に透明な粘性のある物質が存在した。この物質をFT-IR測定したところ、ジメチルシリコンの特性吸収を示すスペクトルが得られた。

通常では離型剤は使用していないが、この製品の成形加工ではシリコン離型剤をスプレーしたためであった。再現試験として、成形時にシリコン離型剤をスプレーしたところ、同じ現象が発生した。

(4) 環境物質の分析

繊維や工業製品には生活とつながりの深い物質、すなわち食品、カビや細菌、昆虫、動物の皮膚や汗、

尿や汗、唾液や血液、すす、ほこりなどが付着し、商品の外観を損ねて商品価値がなくなったり、また、繊維の場合は、以後の染色加工などにおいて染色異常の原因となることがある。これらの物質は複雑で多種多様な化学物質で構成されているので、ある特定の化学成分や化学構造に基づいて定義できるものではない。

(A) カビとバクテリア

綿やウールが保管中などに高温高湿度の環境を経ると、カビやバクテリアが発生することがある。これらの分析では試料を生物染色した後、顕微鏡による形態観察を行うのが普通である。これらの微生物の細胞壁にはキチン質、ポリペプチドグルカンを多く含んでいるため、キトンレッド染色で赤く染色され、また、ピクロアニリンブルー染色で黄色や緑、青に染色されるので、それらの形態観察が容易になる。

一方、ウールによく発生するシュードモナス菌やある種のカビはブラックライト紫外線下で黄色や赤色や青色の蛍光を発するのを観察することができる。

(B) 皮膚と血液、唾液や尿

ウールの毛刈時に羊の皮膚が繊維に混入したり、清潔さが必要な工業製品に人間の髪の毛のフケや血液が混入することがある。また、衣服などの日用雑貨品では消費者の使用時には唾液や尿が付着する場合がある。それらの分析は、以下の手順で行っている。

皮膚はキトンレッド染色やピクロアニリンブルー染色を行った後、顕微鏡下で細胞の観察を行い、さらに、次亜塩素酸ソーダ溶液に発泡しながら分解し、キサントプロテイン反応で黄色に呈色することを確認する。

血液の場合は、ロイコマラカイトグリーン試薬によるグリーン発色を確認し、さらに、希釈した過酸化水素で漂白した後、酸性ロダンカリや酸性フェロシアン化カリでヘモグロビン中の鉄の検出を行う。試料が微量で非破壊検査の方が望ましい場合には、EDXによって鉄を検出することもある。

ここに述べた皮膚や血液、また、毛などは典型的な動物性蛋白質であり、構成アミノ酸としてシスチンが含まれ、その中に還元性硫黄を有している。したがって、ヨウ素・アジ化ナトリウム溶液によって、顕著な発泡が認められる。このことは、動物蛋白の同定において一つの大きな参考データとなる。その様子を図9に示す。

唾液の場合は、その中に含まれるアミラーゼ酵素の澱粉分解作用をヨウ素澱粉反応によって確認する。

尿と汗に関しては、その中に含まれる塩の40~50%はカリウム塩であることが知られており、EDXによってカリウムを検出することができる。さらに、時を経た

ものは好気性菌の作用により亜硝酸イオンを生じているのが普通である。亜硝酸イオンはグリース試薬¹⁾によって容易に検出することができる。

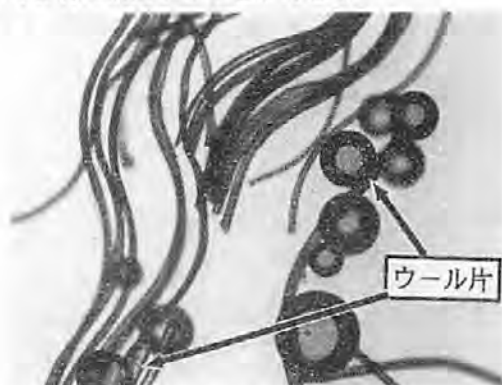


図9 アジ化ナトリウム発泡試験
(絹繊維中の混入ウール片)

以上、生物異物の分析について述べたが、それらはアミノ基やアミド基(ペプチド)を含む物質で構成されている。したがって、図10、11に示した血液とカビのFT-IRスペクトルから分かるように、両者ともに3400と1650、1550 cm^{-1} 付近にアミノ酸の特性吸収が認められ、両者を区別することは困難である。そのため生物異物の解析は染色や試薬分析、顕微鏡による形態観察などによって、その物質固有の特性を調べて、特定が可能となる領域と言えよう。

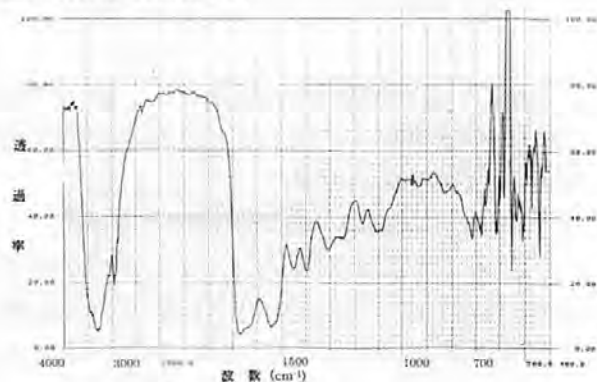


図10 血液のスペクトル

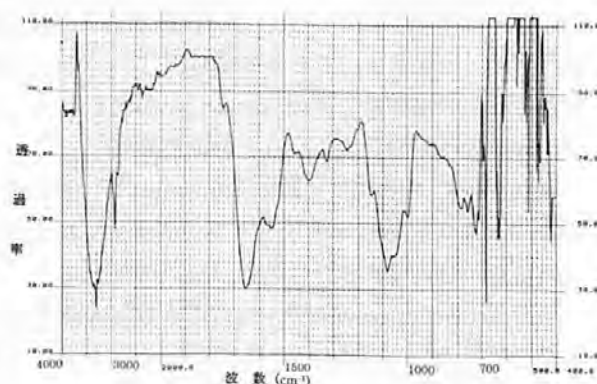


図11 カビ(*Aspergillus niger*)のスペクトル

(C) すず

すずは複雑な構造を持った多種多様な炭化水素系の成分で構成され、ある化学成分によって同定することは困難である。そこで、著者らは顕微鏡観察でカーボンブラックの粒子を観察したり、クロロホルムなどの有機溶媒を滴下し、その周辺に輪じみ状に染み出してきた茶色の液状炭化水素がブラックライト紫外線の照射で明確な黄色やオレンジ色の蛍光を発することを確認し、すずであることを推定せざるを得ないのが現実である。なお、すずが石油に由来し、付着量も多い場合には、EDX 測定で微量ではあるが、バナジウムが検出されることがある。

(D) ほこり

ほこりという言葉も日常生活用語であり、化学的定義が伴う物質名称ではない。一般に屋外に由来するほこりの場合は、珪素、カルシウム、アルミニウム、鉄などの元素が多く含まれ、工場内の生産ライン付近では機械の稼働部材料の摩擦によって発生する金属微粒子を多く含む。また、ほこりをシャットアウトしているはずのクリーンルームでも作業者の衣類から綿を主体にした繊維屑のほこりが発生している。このように、ほこりはその環境によってかなり異なってくるのが普通である。したがって、ほこりのサンプルを鑑別染料で染色した後、顕微鏡や偏光顕微鏡で観察し、どのような物質が主成分か、また、その主成分の大まかな化学的特性を形態や染色性や偏光特性から把握するのが一般的分析法である。

無機物質が主成分の場合には EDX 測定によるほこりの元素の組成分析を行えば、そのほこりの由来などがより明確に推定でき、繊維ほこりなどの場合は、その形態や鑑別染料に対する染色性から繊維の種類などを特定することが可能である。しかし、繊維の形態がなくなっている場合も多く、このような時には FT-IR が威力を発揮する。

また、繊維ほこり以外の有機質のほこりにおいても、その染色性から、大まかな化学特性を把握し、さらにほこりの種類を特定するための分析プロセスへと進むことになるのが一般的である。

(E) 還元性硫黄

身近な生活圏の中には、意外と還元性硫黄を含有するものは多く存在している。例えば、動物性の繊維や羽毛、皮革製品、加硫ゴム、硫黄系酸化防止剤を含有しているプラスチック製品、ダンボール、蛋白質系の食品などである。これらの還元性硫黄を含む製品から硫化水素が発生し、それと接している金属製品に黒色硫化物を生じさせ、金属アクセサリなどの外観を損ねたり、電気部品では導通不良といった機能障害を起すことがある。ほかに、食品関係においても、金属製厨房用品の蛋白質加工食品との接触による黒変、塗装関係では食堂厨房からの排水溝の防水塗料の剥がれ面の黒変、自動車タイヤのホイール部アクリルメラミン塗装の黄変などがある。

このような事故において、黒変が硫化物か、あるいは硫化水素の発生源となる還元性硫黄を含む物質かはアジ化ナトリウム発泡試験で容易に確認することができる。さらに、銀や錫、鉛、銅などの金属硫化物は EDX によって容易に検出することができる。

5. おわりに

製品への異物混入はクレーム事故において大きな割合を占める。ISO 9000 シリーズ規格の普及や PL 法の施行に伴い品質保証・品質管理に対する対応が強化されている現在、製品への異物混入や付着問題は見栄えの悪さだけの問題なのか、それに加え人体にも有害なのか、製造工程中で製品に悪く影響するものなのかなどといった疑問や苦情にも対応しなければならないケースが増えつつある。また、付着混入異物事故が製品の変色や劣化をも伴っている場合も多々見受けられる。このような状況の中で、FT-IR や卓上型蛍光 X 線分析計などの機器分析に、顕微鏡観察や試薬分析を併用することによって、迅速でより的確な情報を得、工程改善や顧客信頼性の維持に努めなければならないと考えている。

参考文献

- 1) 寺嶋久史, 坂口嘉人, 加藤 弘, 染色工業, 44, 10, 33 (1996)

土中埋設羊毛繊維の高圧示差走査熱量計分析

HPDSC Analysis on Structure Change of Deteriorated Wool Fiber by Soil Microorganism

菅井 実夫*
Jitsuo Sugai

(2000年7月10日 受理)

キーワード：熱分析，高圧示差走査熱量計，HPDSC，天然繊維，羊毛，FT-IR 分析，微生物分解，生分解

1. はじめに

われわれは、繊維産業の今後の展開における大きなキーワードの一つが『環境適合型』あるいは『生分解』であると考えている。天然繊維の綿や羊毛などは典型的な環境適合型繊維といえる。しかし、生分解の基礎知識となるべき土壌中での分解挙動および構造変化等に関する知見が十分であるとは言い難い現状にある。そこで羊毛繊維の分解挙動に関する基礎データを得ることを目的として、土中埋設ならびに水中浸漬実験を行い、その中で、微生物による劣化を受けた羊毛繊維内部にどのような構造変化を生じているか、高圧示差走査熱量計により、熱量変化を解析した。また、微生物作用により羊毛繊維の分子構造にどのような変化が生じ始めているか、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による分析あるいはアミノ酸分析の結果から考察を行った。本報では羊毛繊維の劣化現象を、高圧示差走査熱量計での分析によって、損傷程度の予測を行うことが可能になる知見が得られたので報告する。

2. 高圧示差走査熱量計 (High Pressure Differential Scanning Calorimeter) の特徴

示差熱分析 (DTA; differential thermal analysis) は、試料と測定の対照とする物質を同時に加熱あるいは冷却等を行い、何らかの温度変化が生じる温度を検出する方法である。原理的には、試料に熱転移や融解あるいは化学変化が生じて吸発熱が起きれば、試料の温度変化が遅れ、基準物質との温度差が増大し、反応が終了すると温度差が急速に解消されることを利用している。この DTA を基に、定量的な熱量 (エンタルピ

一) 変化を計測することを可能にしたものが、示差走査熱量計 (DSC; differential scanning calorimeter) である。

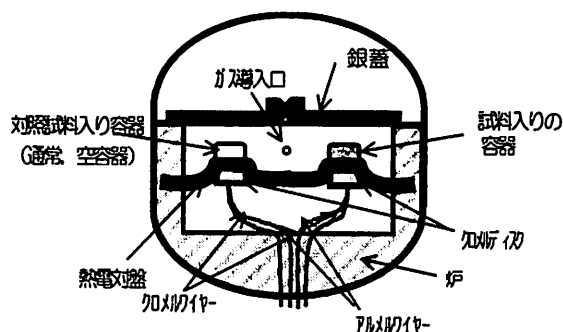


図1 熱流束型 DSC の模式図

DSC は熱量計測機構の違いから入力補償型と熱流束型に大別される。熱流束型 DSC の模式図を図1に示す。測定時には、試料を入れた容器と対照試料を入れた容器 (通常は空容器のまま) を熱電対盤の隆起した小さい台 (約 5mm 径) 上にセットする。熱は炉から熱電対盤により、試料容器と対照試料容器に移動する。炉の温度を直線的に上げた (または下げた) 場合に、試料表面と対照試料表面に生じる温度差を、熱電対盤に固定され連結された 2 個のクロメルディスクにより検出しており、この温度差に比例した熱量差を測定する。

DSC 測定において、例えば昇温時に図2のような曲線が描かれる。このような下に凸なピークは、融解、蒸発、昇華、相転移、脱水、熱分解が吸熱反応として現れたものである。一方、結晶化、熱重合、加工歪の回復ならびに酸化反応の場合、上に凸な発熱によるピークが観察され、ベースラインとピークが囲む面積から、定量的な熱量変化を得ることができる。

これに対し、今回用いた熱分析機器は 7,000kPa まで

* 生産技術部 繊維加工グループ

の高圧下で解析が可能になるように工夫された構造をもつ DSC である。高圧をかけること以外の基本的な測定操作は、ベースとなる通常の DSC と変わらない。高圧示差走査熱量計（以下、HPDSC と記す）では、文字

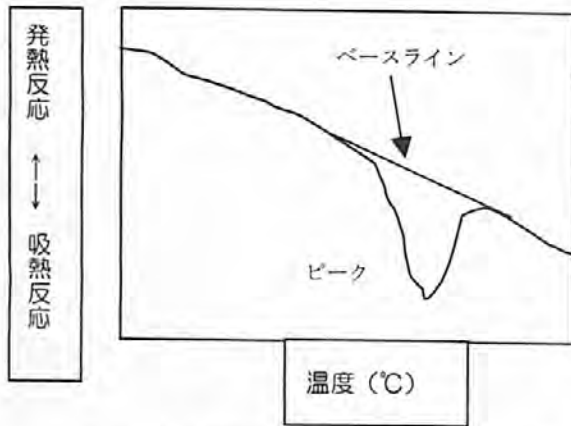


図2 熱分析による測定チャートの概略図

通り、高圧をかけた条件下で熱挙動を追跡することが可能である。これにより、通常では水分の蒸発に由来し 100°C 付近から生じる吸熱ピークの影響を、例えば 3000kPa の高圧条件下（常圧は 100kPa）で測定すると、300°C 以上の位置に移動させることができる。その結果 100°C から 200°C 前後の領域で生じる微小な（特に天然繊維の場合）熱挙動変化を観察する場合、HPDSC による熱分析は非常に有効な手段になる。

実際の測定では DSC を用いた場合と HPDSC を用いた場合、どのような違いがあるか、羊毛繊維を例として紹介する。羊毛繊維は図 3 に示すように複雑な多層構造

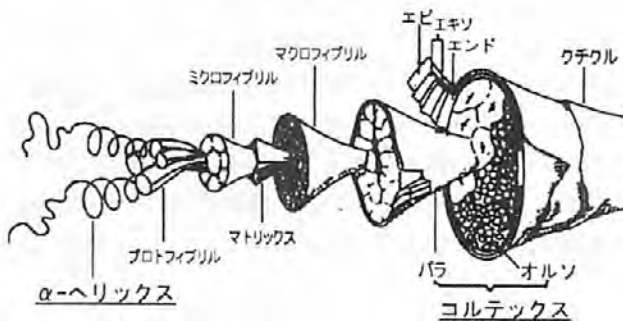


図3 羊毛繊維の多層構造

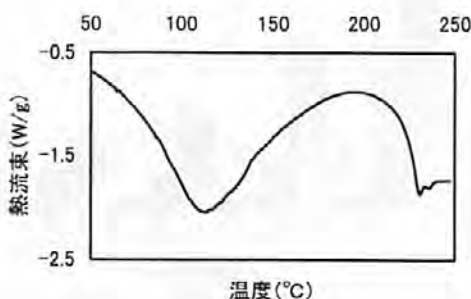


図4 通常型の DSC による羊毛繊維の熱分析例

造をもち、それぞれの組織が異なる機能を発揮したり、協奏的に働き、羊毛繊維の特徴を発現している。中でも特に α-ヘリックス結晶が、その特徴を演出する大きな役割を担っている。ところが α-ヘリックス結晶の熱融解挙動は、図 4 に示すように通常の DSC では水の蒸発ピークの影響を受け分析が困難である。それに対し高圧下の DSC を用いた場合、図 5 に示すように水分の影響を排除することで分析が可能になる。

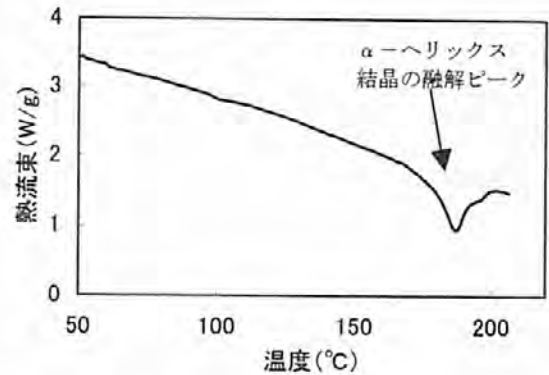


図5 HPDSC による羊毛繊維の熱分析例

3. 実験方法

(1) 試料準備と埋設方法

(A) 試料準備

羊毛 60 番手双糸を、長方形の中抜き塩ビ枠（10×32cm：1cm の枠幅）にできるだけ繊維同士が重なり合わないよう、枠の長軸方向と平行に、ゆとりを持たせて（繊維の収縮による切断を防ぐため）結びつけた。



図6-a



図6-b

図6 羊毛試料の土中埋設実験準備

(B) 土中埋設方法

20L 容積の市販プランターを実験容器とし、最下層に排水性を向上させるため法定土壌改良材（黒曜石パーライト）を約 3L 敷いた。さらに、植栽用の真砂土な

らびに樹皮原料の堆肥を 30:4 の比率で混合した試験土を約 7L 敷き、水平にならし、各試料を設置した (図 6-a)。さらにその上から試験土を約 6L (試験片面から約 5cm) 被せ、300ml/日の散水量にセットした自動散水装置を設置 (図 6-b) した。所定日数経過後、埋設試料をサンプリングし、土等を水洗し取り除いた後、40°Cの熱風乾燥機で風乾し、以下の試験に供した。

(C) 水中浸漬

(A) の方法で準備した羊毛サンプルを、ステンレスネットでできた直方体の籠にセットし、水深約 60cm の人工池中に浸漬した。所定日数経過後、埋設試料をサンプリングし、藻等を水洗し取り除いた後、40°Cの熱風乾燥機で風乾し、以下の試験に供した。

(2) 回収試料からのサンプリング方法ならびに試験

土中からのサンプル回収時の例として、図 7 に 71 日埋設後に回収している様子を示した。試料には明らかに微生物群の繁殖による損傷を受けた (融着等) と思われる部位も存在している。測定試料のサンプリング方法は図 8 のように行った。すなわち融着損傷などの部位から約 5cm 離れた部位を損傷程度の著しい部位



図 7 試料回収 (71 日目)

(損傷程度 1)、それよりは損傷が緩やかと考えられる茶褐色に変色した部位 (損傷程度 2) ならびに外観上は損傷程度がそれほど烈しくなく、均等に損傷を受けていると見られる部位 (損傷程度 3) に分類した。

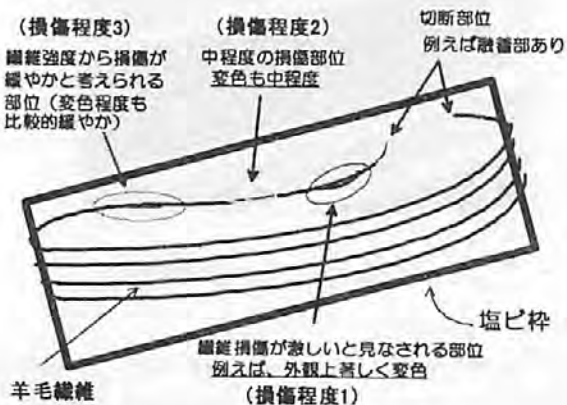


図 8 試験用試料のサンプリング方法

各試料の損傷程度 1, 2, 3 の部位についてアミノ酸分析、FT-IR 分析ならびに熱分析測定を行った。

(A) 強伸度測定

各試料とも損傷程度 3 の部位から採取した試料について、(株)島津製作所製オートグラフを用い 20°C, 65%RH の恒温恒湿室で測定した。

(B) 菌数計測

試料回収時の土ならびに水をサンプリングし、細菌の場合は Nutrient Agar を、カビの場合は Potato Dextrose Agar を用い、常法により寒天平板培地を調製した。なお菌体の接種については、土の場合、サンプリングした土 1g を水 10ml に分散後そこから 0.1ml を分取これを 10ml に希釈した。さらにここから 0.1ml を分取し、寒天培地に混釈した。一方、水の場合、10 倍に希釈した池の水から 1ml を分取し、寒天培地に混釈した。菌数計測は、細菌の場合、48 時間後のコロニー数を計測した。またカビの場合は 5 日後のコロニー数を測定した。

(C) 形態観察

走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JSM-T100) により、それぞれの部位の表面形態変化ならびにギ酸により分離・抽出したコルテックス細胞の形態変化を観察した。

4. 結果と考察

(1) 強伸度

土中埋設羊毛サンプルの強伸度変化を図 9 に示した。埋設後 30 日で約 50% も強度が低下した。また伸度低下は著しく、その低下率は 90% にも達している。

一方、水中浸漬時の強伸度変化を図 10 に示したが、強伸度低下の速度は、土中埋設時よりは緩やかである。基本的な強伸度の減衰挙動、また繊維表面に生じた損傷は同じような現象であった。これらのことから、土中埋設にしろ水中浸漬にしろ、強伸度変化には微生物との接触頻度の差が大きく影響しているものと考えら

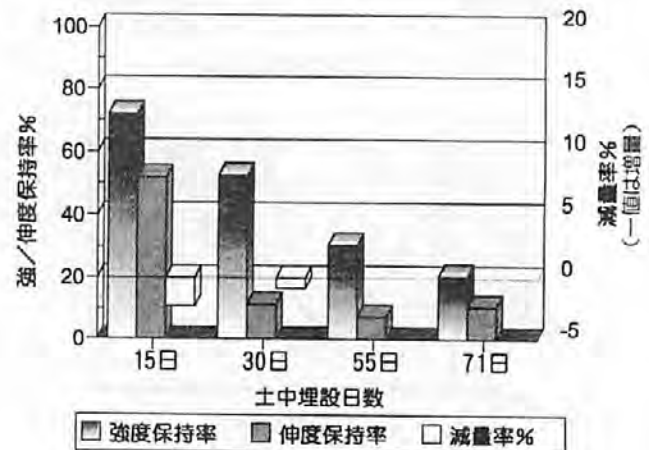


図 9 土中埋設羊毛繊維の物性変化

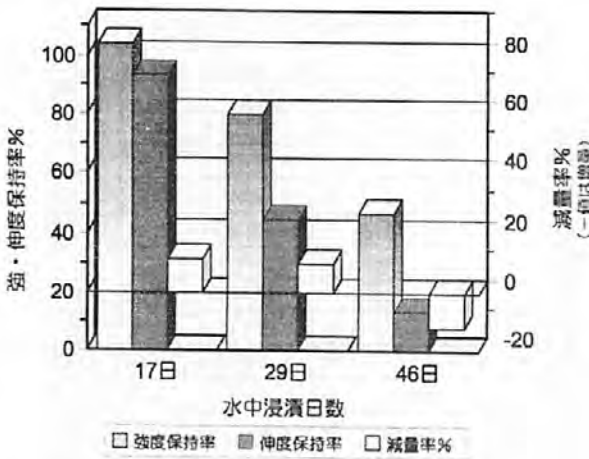


図10 水中浸漬羊毛繊維の物性変化

れる。すなわち水中の細菌・黴の数を、土中の細菌・黴の数と比較(表1, 2)すると、多く見積もっても1万分の1以下の菌数しかいないことになり、試料の羊毛繊維と微生物が接触する頻度が低かったため、水中での強伸度低下の進行が緩やかだったと考えられる。

表1 土中の細菌とカビの菌数変化

測定対象/埋設日数	15日後 97/10/16	30日後 97/10/31	55日後 97/11/25	71日後 97/12/11	145日後 98/2/23
土中細菌数	19	20	22	28	128
土中カビ数	41	42	50	58	25

表中数値は、 $\times 10^{-6}$ 個/g

表2 浸漬羊毛試料回収時の水中微生物の数

菌種\採水採取回	1	2	3
水中細菌	8	10	3
水中黴	14	36	53

表中数値は、 $\times 10^{-1}$ 個/g

(2) 回収試料の形態変化

微生物作用により形態変化を生じた羊毛繊維の例として、71日埋設後の繊維表面のSEM観察写真を図11に示す。この部分では羊毛や毛髪などの獣毛の繊維表面にある鱗片様組織(クチクル)が消失した様子が観察された。さらに劣化の進行が著しい損傷部では、フ

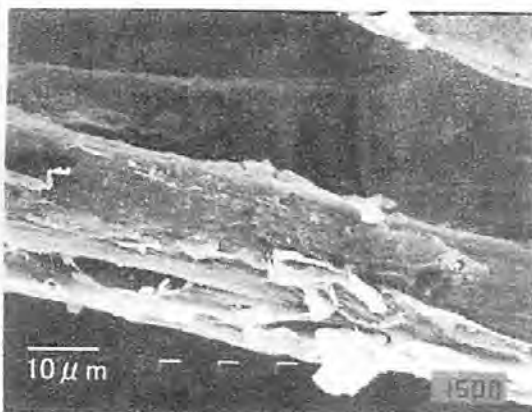


図11 71日埋設後の羊毛繊維表面のSEM写真

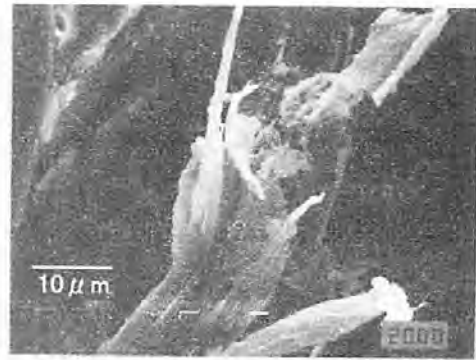


図12 フィブリル化した羊毛繊維部位のSEM写真

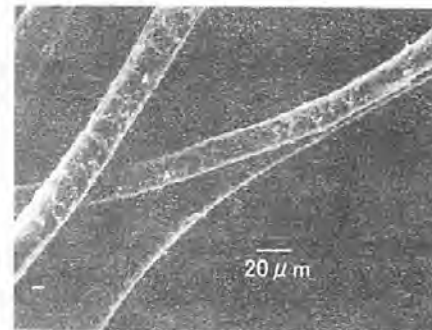


図13 明瞭なクチクルが確認できる部位

ィブリル化(羊毛繊維が縦方向に裂け目を生じることで、内部組織のコルテックス細胞等が露出すること)が観察された(図12)。一方、145日埋設後の試料においては、烈しい損傷を受けて損傷程度1と分類した部分であっても、明瞭なクチクルが確認できる部位もあった(図13)。

(3) 羊毛繊維の内部構造変化

(A) コルテックス細胞の形態変化

サンプリングした試料を鉋で細かく切断し、微粉末を調製した。この微粉末をギ酸処理して、コルテックス細胞を抽出した。未埋設羊毛から抽出したコルテックス細胞では図14の特徴的な形態が観察された。それに対し、55日埋設後の試料から抽出した、損傷程度3の部位からサンプリングしたコルテックス細胞の写真を図15に、同一試料の損傷程度1の部位からのコルテックス細胞の写真を図16に示した。図15では比較的しっかりとした外観を保持しているが、図16のコルテックス細胞には大きくヨジレによる歪みが生じ、表面にスジ様の溝が生じている形態変化が確認できた。



図14 未処理羊毛から抽出したコルテックス細胞



図15 55日埋設後の損傷程度3の部位から抽出したコルテックス細胞



図16 55日埋設後の損傷程度1の部位から抽出したコルテックス細胞

(B) 土中埋設で損傷を受けた羊毛のFT-IR分析結果

土中埋設試料について、繊維の内部構造に生じた変化をFT-IRを用いて分析し、結果の一例を図17に示した。原糸では、アミドIバンド1680cm⁻¹付近のβシートあるいはランダムコイル由来のショルダーピークが確認されるが、損傷程度1の試料では、ショルダーピークの消失が確認された。さらに、アミドIIバンドにおいて、原糸では確認されていた1512cm⁻¹のβ構造由来のピーク（上に凸な曲線部位）が、損傷程度1の試料ではα-ヘリックスに由来する1538cm⁻¹付近へ移動していることが確認される。また、損傷程度1の試料では1041cm⁻¹付近に新たなピークが生じている。このことからジスルフィド(-S-S-)結合が酸により開裂し、

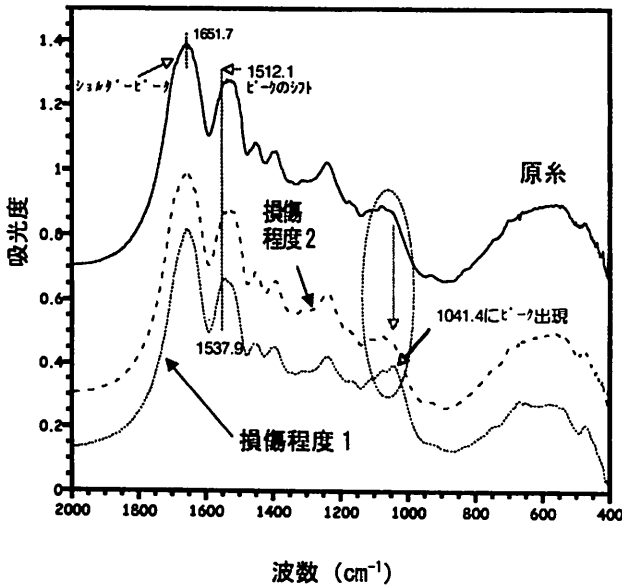


図17 55日土中埋設した羊毛繊維のFT-IRチャート

スルフィン酸基(SO₃H-)を生じていることが分る。すなわちタンパク質の骨格構造であるアミノ酸結合に損傷が及んでいることが分かる。

(C) 土中埋設で損傷を受けた羊毛のアミノ酸分析結果

試料のアミノ酸分析結果を表3に示した。損傷程度1の部位から取った試料では、スルフィン酸基(SO₃H-)の含有率(mol%)が若干増加しているように見えるが、シスチンの値には変化が認められなかった。その他のアミノ酸の含有量変化を見ると、全体的には、大きな変動は見うけられない。

(4) 土中埋設で損傷を受けた羊毛の熱分析結果

55日間埋設後に回収した羊毛繊維のHPDSC測定例を図18に示す。測定は20°C/minの昇温速度、3,000kPaの圧力下で、55ml/minの窒素ガスを排気する条件で測定している。この図で示される吸熱ピークは、羊毛繊維のα型結晶の融解に由来するものである。また同一の回収試料(55日土中埋設)からサンプリングしたものはあるが、損傷程度3から損傷程度1になるにつれ、融解熱量が小さくなっており、α-ヘリックス構造

表3. 回収した羊毛繊維のアミノ酸 mol%組成

	アミノ酸	No. 2-3	No. 3-1	No. 4-3	No. 5-1	No. 5-2	No. 5-3
CysO ₃ H	0.24	0.26	0.29	0.33	0.32	0.32	0.39
Asp	7.12	7.15	7.18	7.42	6.98	6.98	7.51
Thr	6.52	6.54	6.59	6.23	6.51	6.63	6.25
Ser	12.64	12.75	12.75	13.45	12.07	11.88	13.50
Glu	13.83	13.90	13.96	14.01	14.13	13.81	14.07
Gly	9.62	9.65	9.74	10.46	9.45	9.36	10.71
Ala	6.14	6.23	6.28	6.67	6.18	6.08	6.96
l/2Cys	10.62	10.83	10.69	9.67	10.51	10.80	9.04
Val	4.09	4.02	4.22	3.48	4.89	4.96	3.55
Met	0.85	0.89	0.55	1.42	0.76	0.75	1.33
Ile	2.06	1.93	2.06	1.58	2.48	2.59	1.61
Leu	8.21	7.93	7.87	7.58	7.93	8.12	7.58
Tyr	4.45	4.33	4.29	4.39	4.06	4.02	4.25
Phe	2.92	2.92	2.91	3.07	2.86	2.80	3.12
Lys	2.81	2.79	2.76	2.62	2.78	2.85	2.59
His	0.97	1.01	0.98	0.98	1.21	1.12	0.95
Arg	6.89	6.87	6.88	6.64	6.88	6.93	6.59

*表中のサンプル名、例えばNo5-1は、土中から5回目に回収したサンプルで、損傷程度1の羊毛部位である。

は堅持されているものの、損傷が進むにつれα型結晶量が減少していることがわかる(図中の数値(J/g)は羊毛1g換算の融解熱量で、値が小さいほどα-ヘリックスの結晶領域量も減少している)。顕微鏡観察結果とあわせると、コルテックス細胞に生じた変形の度合いすなわち受けた損傷程度の大小が、融解熱量の変化に対応していることが示唆される。

微生物劣化により、羊毛繊維に生じた外観変化と内部構造体(コルテックス細胞)の形態変化を顕微鏡下で観察した結果が密接にリンクしていたが、同時にHPDSC熱分析によっても、微生物劣化による損傷程度が推測できることが分かった。

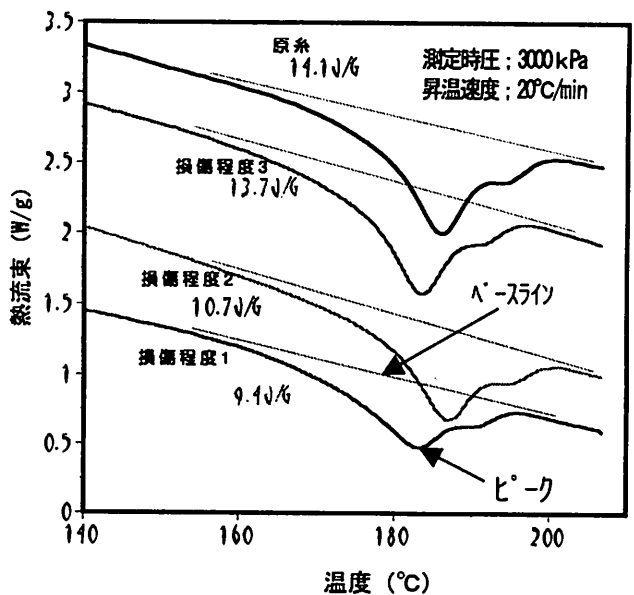


図18 土中埋設により損傷を受けた羊毛のHPDSCチャート

5. むすび

羊毛繊維の土中埋設あるいは水中浸漬による劣化現象のうち、微生物分解による羊毛の繊維表面の形態変化と内部構造体であるコルテクス細胞の形態変化とが、密接にリンクしている事実が観察された。また羊毛繊維の損傷程度が、HPDSC を用いることにより、かなり詳細に変化を追跡することができた。羊毛繊維に強制的に劣化を生じさせるため今回は特殊な条件設定を行った。しかし酵素処理などの染色加工工程での一連の操作では、羊毛繊維に損傷を与えることにより、何らかの加工がなされている。したがって HPDSC 測定による羊毛繊維の熱分析が、加工段階での損傷程度を予測する方法あるいは工程管理の上で、新たな分析方法として利用できる可能性があるものと思われる。

参考文献

- ・熱分析の基礎と応用 第3版, 日本熱測定学会編, ㈱リアライズ社(1997)
- ・応用熱分析, 日本熱測定学会・応熱測定研究グループ編, 日刊工業新聞社(1996)
- ・DSC2920 示差走査熱量計オペレーティングマニュアル, TA・インスツルメント・ジャパン㈱
- ・おもしろい繊維のはなし[第2版], 繊維学会(1993)
- ・繊維応用技術研究会第6回要旨集(1998)

各種繊維製品の特殊環境下における機能及び品質性能評価

Evaluation of Function and Quality of the Textiles by Various Weather Conditions in Some Climatic Rooms.

石倉 信作* 山本 貴則*
Shinsaku Ishikura Takanori Yamamoto

(2000年7月10日 受理)

キーワード：人工気象室，速乾性毛布，防寒服，ダウンジャケット，融雪マット

1. はじめに

特殊環境室として設置されている人工気象室，変温室，加圧減圧室は，温度，湿度，日射，雪，雨，風，気圧等の地球上での気象条件が幅広く作り出せるように設計された施設である。これらの特殊環境室を利用し，多くの産業界の技術要請に応えるため，これまで各種製品の性能，品質等の評価試験を行う設備開放業務により技術支援を行ってきた。各種の試験評価の中でも，環境条件に応じて機能性を付与した繊維製品の評価試験を数多く行ってきた。

その代表的な例としては，速乾性に優れた毛布，保温性に優れた防寒衣，断熱性に優れたダウンジャケット，導電性機能を応用したグラファイト繊維融雪マット等がある。本報告では，繊維製品に注目し，特殊環境下で実験した数種の繊維製品の開発事例を，主要施設の紹介をまじえて評価測定の概要を報告する。

2. 特殊環境室の仕様

(1)人工気象室

当室では，温度，湿度，日射，降雨，風，降雪など，地球上の幅広い気象条件を再現できる様に設計された大型環境実験室である。この人工気象室では，衣服や機能性繊維材料の評価試験をはじめ，機械材料や電子部品，大型機器などの品質，機能性に関する試験以外に，人体への生理・心理的影響に対する模擬環境のシミュレーションなどが行える。人工気象室の主な仕様は，表1のとおりである。

表1 人工気象室仕様

項目	規格
有効容積	5.7m×7.0m×H4.0m
温度	-40～60°C±1°C
湿度	30～90%R. H±5%R. H
降雨	30～200mm/h：3段階
降雪	10m ² ：1,000mm/日
日射	400～1,000kcal/h・m ²
風力	2～10m/sec：4m ²

(2)変温室

当室では，温度と湿度を主体とした環境条件の設定が可能である。変温室には主室と副室があり，独立した環境制御が可能であり，特に主室は-50～80°Cの幅広い温度制御ができる。このように，変温室では，温度，湿度に対する製品や材料の品質，機能性の評価試験に利用される以外に，主室と副室による温湿度の差を応用して電気製品や建築材料などの品質評価試験を行うことができる。変温室の主な仕様は，表2のとおりである。

表2 変温室（主室，副室）仕様

項目	(主室)規格	(副室)規格
有効容積	4.3m×3.0m×H2.5m	4.0m×2.6m×H2.5m
温度	-50～80°C±0.75°C	-40～60°C±0.75°C
湿度	20～95%R. H±5%R. H	20～95%R. H±5%R. H
日射	400～1,000kcal/h・m ²	

(3)加圧減圧室

当室では，高度3,000mから地下1,000m相当の高低気圧差の制御で，気圧，温度，湿度の環境条件が再現でき，

機械部品の性能評価だけでなく人体生理機能，スポーツ医学などの試験にも応用できるよう設計されている。

加圧減圧室の主な仕様は表3のとおりである。

表3 加圧減圧室仕様

項目	規格
有効容積	3.0m×3.0m×H3.5m
圧力	71~109kPa
温度	-30~40°C±0.75°C
湿度	30~80%RH±5%R.H

3. 日射試験による速乾性毛布の乾燥機能評価

(1) 開発内容と目的

消費者ニーズと生活様式の変化から，寝具製品の性能要求も多種にわたっており，中でも，清潔感から洗濯可能な速乾性毛布のニーズが高くなっている。泉州毛布メーカーと合繊メーカーが共同で，速乾性に優れたマイヤー毛布を商品開発した。そこで，従来のマイヤー毛布（2枚合わせタイプ）と比較し，日射による毛布の乾燥時間効果による速乾性の性能比較を行った。

(2) 試験方法

関西地区の冬の晴れた昼間の温度10°C，湿度33%R.H，日射強度450~540kcal/h・m²を考慮し¹⁾，人工気象室において上記の環境温度湿度の条件で試験を行った。図1に，日射装置と毛布の乾燥試験風景を示す。



図1 日射装置と毛布試験乾燥風景

解析機器は，安立計器㈱温湿度センサー（温度：サーミス

タ，湿度：高分子センサー）を使用し，神栄㈱データストッカー TRH-DM2にて計測・解析した。

試験毛布は，アクリル素材の2枚合わせマイヤー毛布と速乾性マイヤー毛布の2試料を用いた。

試験に，毛布が洗濯可能な全自動洗濯機を使用し，洗濯，脱水後，ポリエチレン袋に試料を別々に収納密閉し，試験開始直前に開封した。人工気象室内で開封後，図1に示すように，日射装置の下でバイアス方向に物干し竿に掛けて同時に乾燥させた。上，中，下段に各測定ポイントにおける温湿度の算術平均値を毛布の乾燥効果における温湿度の代表値とした。

(3) 結果

2タイプ種類の毛布内部の日射に伴う温度変化を図2に，湿度変化を図3に示した。



図2 日射に伴う2タイプ毛布内部の温度変化

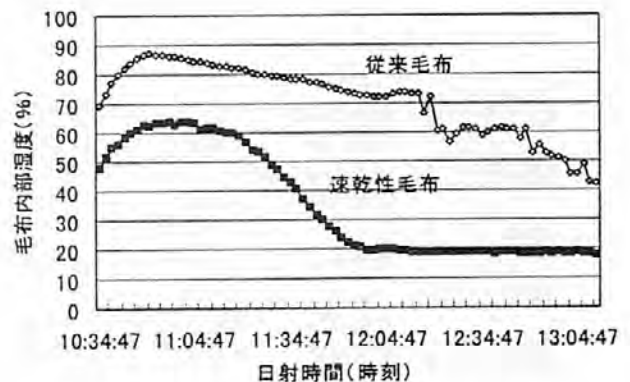


図3 日射に伴う2タイプ毛布内部の湿度変化

毛布内部の温度変化は，時間経過に伴い2試料のマイヤー毛布に違いが現れ，日射時間が約80分経過して速乾性毛布の内部温度が室温（10°C）より，約3°Cの温度上昇が計測されたが，従来毛布の内部温度は，この段階で約10°Cの状態から内部温度が徐々に上昇し始めた傾向にある。また毛布内部の湿度変化は，速乾性毛布が約80分で湿度20%とほぼ定常に達したが，従来毛布はなお湿度の低下傾向が見られ，水分が残っている。これらの現象とし

て、速乾性毛布は、日射からの赤外線、可視光線等による加熱効果で毛布内部の熱蓄積が多くなり内部が乾燥され、毛布内部の温度上昇と湿度減少により環境湿度よりも急激な湿度低下で、過乾燥したことを示唆している。一方、従来毛布は、なお水分が残っているため、日射による加熱、乾燥で徐々に湿度低下は緩やかである。これらの結果から、速乾性毛布は従来毛布より顕著に乾燥効果が優れていることがわかった。毛布の乾燥効果の違いとしては、目付けの軽量化、素材、毛布構造を変えたことにより、速乾性毛布が従来毛布よりも優れた速乾性能を有していることがわかり、新商品としての製品価値が検証された。

4. 寒冷暴露における防寒衣の衣服内気候と保温性

(1) 開発内容と目的

ある自治体で、夜間勤務をする現場作業労働者から労働環境改善策の一つとして、防寒衣のデザイン改良と、より優れた保温性の防寒衣の支給が職場要求として提案された。そのため、支給される防寒衣が実際の作業環境下でどの程度の保温性効果があるかを把握する必要が生じた。そこで、真冬環境を再現した、実際の夜間労働作業を想定し、環境室での実証試験を行った。

(2) 試験方法

表4に、実験スケジュールと実験概要を示す。

実験は、食事、トレッドミルによる運動などを実験タスクに入れ、夜間労働作業をシミュレーションした。

表4 寒冷負荷時の実験スケジュール

<作業プロセス>	<計測項目>
環境室入室	衣服内気候スタート (防寒服内部) 官能評価 体温測定 サーモグラフィ
運動タスク	6km/hr歩行20分 官能評価 体温測定 サーモグラフィ
食事30分	官能評価 体温測定 サーモグラフィ
運動タスク	4km/hr歩行30分 官能評価 体温測定 サーモグラフィ
実験終了	官能評価 体温測定 サーモグラフィ 衣服内気候エンド

試験する防寒衣は、60g ライナー付の旧防寒衣と新防寒衣の2試料について比較検討した。着衣状態は、防寒衣以外は全て同じにし、軍手装着で実験を行った。

図4に、今回試験した真冬環境(0℃)を想定した変温室(主、副室)での実験風景を示す。

解析装置として、体表皮膚温測定にはNEC三栄㈱サーモグラフィ 6T62 (HgCdTe センサー -40~2, 000℃)を使用した。衣服内気候は、安立計器㈱湿度センサー(温度:サーミスタ、湿度:高分子センサー)を側胸部、背中、

首部の3カ所に装着し、神榮㈱データストッカー TRH-DM2にて計測・解析を行った。



図4 真冬環境での作業労働の実験風景

また体温測定には、外耳温度計を利用し、測定時は室温環境で計測した。被験者は男性3名、補助者1名である。官能評価は、快適感、温冷感についてSD法で行った。

(3) 結果

(A) 官能評価

温冷感は2試料の防寒衣に顕著な優劣はなかったが、快適感では新防寒衣にあつては「快適」と感じる度合いが強いという被験者によるアンケート結果から判断できた。

(B) 衣服内気候

図5、図6に、2試料の防寒衣着用における背中部、側胸部周辺の衣服内温度変化を示した。背中部、側胸部周辺とも新防寒衣の内部温度の方が高いことが観察できる。

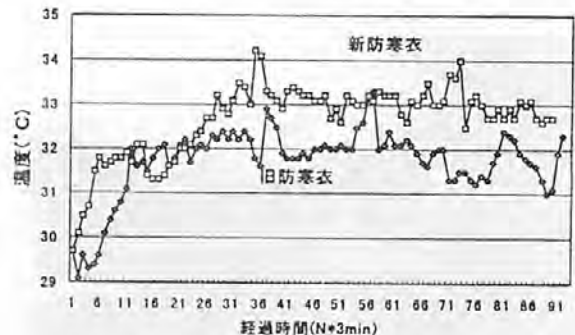


図5 防寒衣の衣服内気候(背中部)



図6 防寒衣の衣服内気候(側胸部)

(C) 外耳温（見かけ体温）変化

図7に、2試料の防寒衣着用時における外耳温（見かけ体温）を示している。環境室に入室後90分までは、体温の違いはほとんどないが、入室時間が増すほど旧防寒衣は新防寒衣よりも見かけ体温が低く、約0.5℃の差がある。

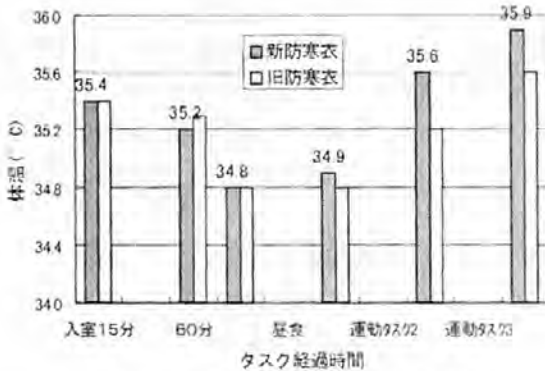


図7 寒冷暴露時における体温変化

通常、体温が低下すると体温調節機能が作用し熱生産が生じる。寒冷により体表面熱量が奪われるため、体温調節に伴う生理作用等が起こるからである^{24, 25}。体温差0.5℃が、体表面熱量でどの程度違いがあるか単純にカロリー換算比較すると、人体比熱を0.83²¹として、体重60kgで、約12.45Kcalと計算でき、これだけのカロリー差が生じている。今回の防寒衣着用の場合、保温効果の差が寒冷負荷による体表面から奪われる体熱放散量の違いとして現れている。保温効果の小さい旧防寒衣では新防寒衣よりも外衣表面から奪われる熱放散量が多いためである。次に、運動タスク2、3後では見かけ体温が上昇している。これは運動によって熱生産が生じているためである。しかし、旧防寒衣の保温効果が新防寒衣よりも小さいため、体表面熱量が奪われる度合いが大きい。そして奪われる体熱放散が多い分、保温効果の違いによる熱放散の差が見かけ体温に影響が生じているためであろう。

(D) サーモグラム（以下、熱画像）

図8と図9に、旧防寒衣と新防寒衣を着衣し夜間労働を想定した寒冷暴露5時間の外衣表面の熱画像を示す。



図8. 新防寒衣の外衣表面 図9. 旧防寒衣の外衣表面

2タイプ防寒衣の外衣表面の熱画像データから、旧防寒衣は新防寒衣よりも表面温度が高く、衣服からの放熱が高いことが視覚評価できた。

すでに衣服内気候から、新防寒衣が背中上部と脇部で衣服内温度が高いことは判断できたが、さらに寒冷負荷の実験スケジュールのプロセスごとに、計測した防寒衣内部の人体表面温度をサーモグラフィ解析により比較した。

図10と図11は、新、旧防寒衣の寒冷暴露5時間後における防寒衣内部の人体表面の熱画像を示す。人体表面の防寒衣の熱画像による温度表示で違いが観察できる。（本稿末頁にカラー掲載）

次に、衣服内部の人体表面の肌着から露出している首筋付近の皮膚温比較から、新旧防寒衣の保温性能を比較検討した。図12と図13は、熱画像データを画像処理により首筋付近の露出皮膚部だけトリミングした熱画像の比較データである。（本稿末頁にカラー掲載）

図14は、各実験スケジュールプロセスで計測した防寒衣内部の体表面熱画像から、首筋の皮膚露出部位の平均皮膚温変化を示している。

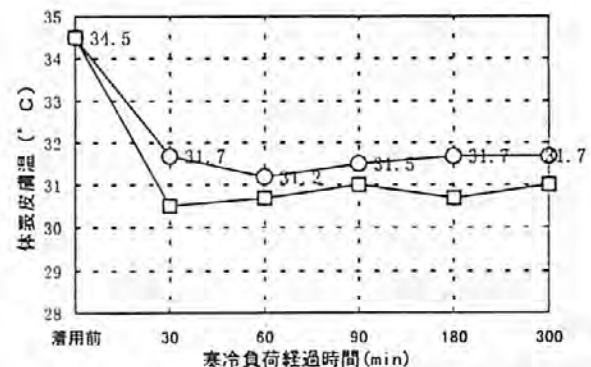


図14 首筋の皮膚露出部位の平均皮膚温

露出部の平均皮膚温比較は、初期の状態を除き、新防寒衣では常に平均皮膚温が高いことを示している。そして寒冷暴露5時間後における体表面の平均皮膚温差は0.7℃であるが、体重60kgの人で単純にカロリー換算比較すると、約34.86Kcalの熱消費量の違いがあり、保温効果として大きな効果を発揮している。

以上、官能評価、衣服内気候、体温変化、サーモグラフィのいずれの評価試験においても、新防寒衣の保温性が旧防寒衣よりも優れていることが検証された。

5. サーマルマネキンによるダウンジャケットの断熱性評価

(1) 開発内容と目的

サーマルマネキン（以下マネキン）は、人間の着衣状態における衣服の温熱特性を再現するための人体模型（ダミー）であり、さまざまな温熱環境における衣服の断熱性能（熱抵抗）を定量的に測定することができる。そこで、防寒衣として着用されるダウンジャケットのダウン量が衣服の断熱性能に及ぼす影響について検討するため、ダウン量が異なるジャケットを着衣させたマネキンを均一な低温環境に一定時間暴露し、その時におけるマネキンの熱損失量や表面の皮膚温度の計測を行った。

(2) 試験方法

当所にあるマネキンは、標準女性サイズの立位体で、頭部から脚部まで13部位に分割され、それぞれの部位では、内部ヒータにより内部温度や発熱量、表面皮膚温度などを独立して制御することができる。今回の試験では、マネキン各部位の内部温度を40℃になるように制御して計測を行った。着用試料には、ジャケットの中綿であるダウンの量を550g（以下ダウン550）、700g（ダウン700）、1,000g（ダウン1000）に変えた3種類のダウンジャケットを用いた。また、ダウンジャケットとの断熱性を比較するためにフリースも用いて裸体のマネキンに着用させた。環境室は、最も対流の影響が少ない変温室（副）を利用し、実験条件は冬季の屋外温度を想定して室温を5℃に設定した。試料を着用させたマネキンの暴露時間は30分間とし、マネキン各部位の内部温度がほぼ安定した時点からの発熱量および表面皮膚温度を測定した。また、着用30分後のダウンジャケット表面温度と脱衣後のサーマルマネキン表面温度は、日本電気三栄㈱サーモグラフGT62で計測した。

(3) 結果

(A) 熱損失量および表面皮膚温度

図15には、5℃の環境温度に暴露し、内部温度がほぼ安定した時点から測定したマネキン胸部の発熱量を単位面積当たりに換算して求めた熱損失量と表面皮膚温度の関係を示す。

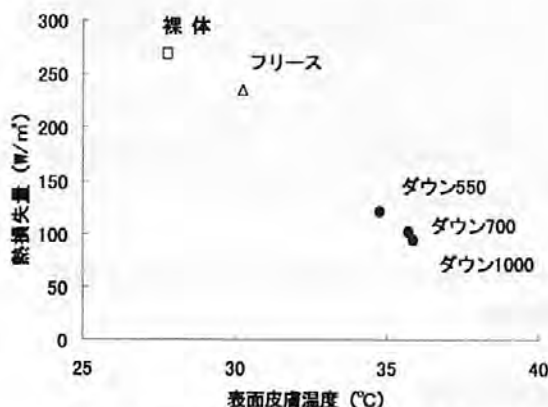


図15 フリースおよびダウンジャケット着用による熱損失量と表面皮膚温の関係

マネキン内部の温度は40℃で制御されているが、環境温度が低いために、裸体時では熱損失量が多く、また表面皮膚温が低くなっている。一方、フリースやダウンジャケットの着用時では、熱損失量が小さく、表面皮膚温も高くなっているのがわかる。これはフリースやダウンジャケットが熱抵抗となっているためであり、その効果（断熱性能）はフリースよりダウンジャケットのほうが大きい。またダウン量による影響では、ダウン量が多くなるほど熱損失量が小さく、表面皮膚温が高くなる傾向を示すが、ダウン700とダウン1000の表面皮膚温の差がわずかであることから、ダウン700以上ではほぼ同等の断熱性能（熱抵抗）が期待できると考えられる。

(B) ダウンジャケットの表面温度

図16には、着用30分後に計測したフリースまたは各ダウンジャケットの表面温度分布のサーモグラムを示す。サーモグラムの左側および下部に表示された波形は、カーソル位置の温度波形を示す。フリース着用では、肩から胸部周辺の温度が高く、衣服とマネキンが接触している部分からの放熱量が多くなっていることがわかる。ダウンジャケット着用では、肩から首の付け根周辺の温度が高くなっているが、フリース着用時のように広範囲にわたる高い温度分布は見られない。しかし、キルティングの部分や縫製部分からの放熱が見られるように、今後の製品開発においては、保温性の改善と併せて縫製部門が重要な検討課題になるであろうと提案した。

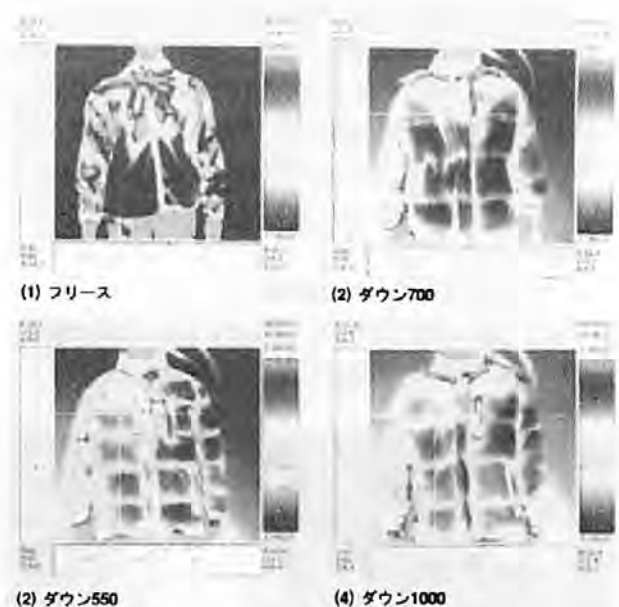


図16 フリースおよびダウンジャケット着用時の表面温度分布

このように衣服の保温性機能に関する製品開発においては、着衣による断熱性（熱抵抗）は、衣服内部に存在す

る空気層の状態や被面積によって変化する³⁾。そのため、衣服の保温性機能などを物理的かつ総合的に測定する必要がある。また人体からの熱損失や放熱状態を把握するためには、多様な特殊環境条件下において人体と周囲の温熱環境との熱交換を模擬的に測定し、シミュレーション評価試験を行うことが重要となる。

6. 融雪・凍結防止マットの表面温度測定と品質評価

(1) 開発内容と目的

多用途にわたって融雪や凍結防止の効果が得られるように開発されたグラファイトヒータを埋め込んだ融雪・凍結防止マット（以下融雪マット）の品質評価を行うために、降雪の環境条件のもとで融雪マット表面の温度分布と着氷・融雪効果について計測を行った。

(2) 実験方法

融雪マットを人工気象室内に敷き、 -10°C の環境温度で降雪を行った。降雪装置の原理上、降雪の粒径や降雪量、降雪面積については制御することができないが、一定の試験条件を得るために降雪用の水量を一定にする調整を行った。着氷後の融雪マットの表面温度は、サーモグラフィシステム（NEC三栄製 TH31-701）により測定した。着氷量や融雪効果については、ビデオ等により目視判定を行った。今回は、マット表面の温度分布について記述する。

(3) 結果

図 17 には降雪前に測定した融雪マットに埋設するグラファイトヒータの温度分布を示す。サーモグラム（左側および下部）に表示された波形は、カーソル位置の温度波形を示す。ヒータによる発熱部分（以下、ヒータ部）では最大温度 42.8°C 、平均温度でも約 15°C を示した。一方、ヒータ部以外では最小温度が -5.1°C 、平均温度でも約 2.2°C であり、ヒータ部とそれ以外の部分での温度分布に大きなばらつきが見られた。

図 18 には、グラファイトヒータを埋設（マットによるカバーを行う）した状態で、融雪マットの着氷前の表面温度分布を示す。グラファイトヒータの温度分布のばらつきがマットでカバーすることにより若干改善され、ヒータ部以外でも平均表面温度が 5.6°C となっているが、依然としてヒータ部の温度が最も高く、融雪マットの温度分布にばらつきが見られた。図 19 は、降雪時の融雪マット表面温度を示す。着氷による影響で融雪マット全体の表面温度は下がるが、最小温度で 1.2°C 、平均温度は 4.3°C を示し、融雪マットの表面温度が 0°C 以上であり、融雪・凍結防止の効果を発揮すると考えられる。

ビデオによる融雪効果の目視判定においても、サーモグ

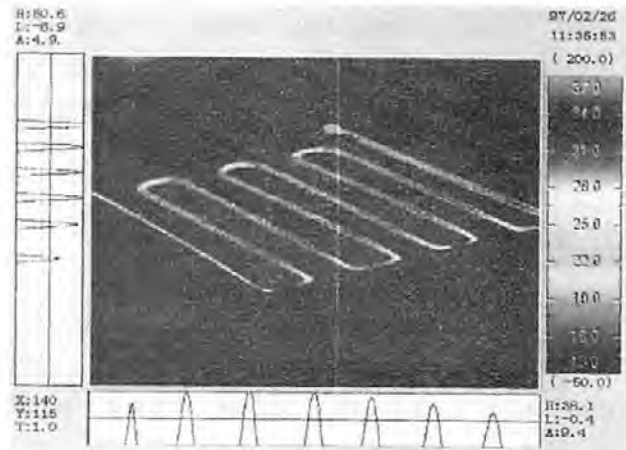


図 17 グラファイトヒータの表面温度分布

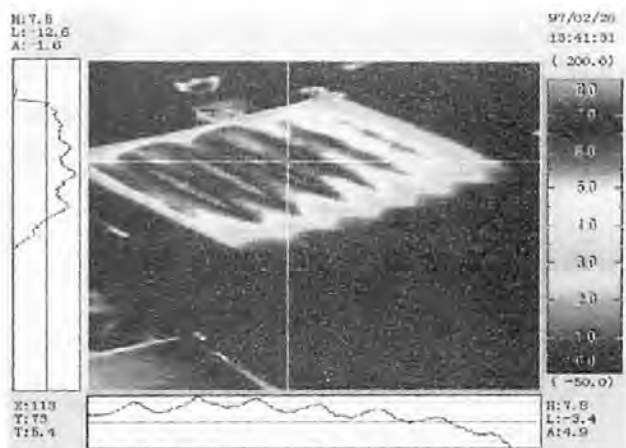


図 18 グラファイトヒータを埋設した融雪マットの表面温度分布（降雪前）

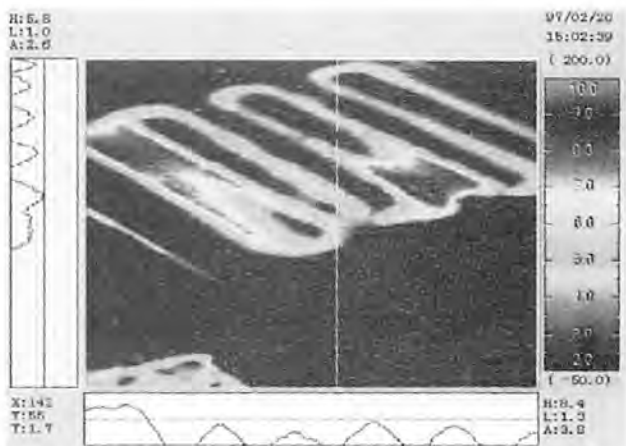


図 19 降雪時の融雪マットの表面温度分布

ラフィにより測定した温度分布の結果と同様に、ヒータ部の雪が完全に溶けているのに対して、ヒータ部以外では雪が残る様子が確認された。しかしヒータによる伝熱の影響により、氷と水の混じった様な状態が見られたが、路面が凍結している様子は見られなかった。

このように、人工気象室を利用し降雪環境下での融雪マットの評価試験は、融雪効果や凍結や着氷防止のための

基礎データとなり、今後行われる積雪地帯での実地試験の成果に大きく影響することから、商品開発における試作段階で、実用に沿った特殊環境下での実証試験の意味は大きい。

7. まとめ

本報告では、繊維関連の開発事例に焦点を絞ったが、これまで、特殊環境施設の設備開放では多業種からの使用依頼が多いようである。特に、寒冷地、高温環境、多湿環境、降雪、気圧調節における製品の性能評価、生体計測など、多種多様な実験依頼を受けている。

今回、4つの開発事例について報告したが、必ずしもラボ実験と同じ結果が得られるとは限らない。また、大型環境施設の試験、実験に際しては、費用、実験、時間で大規模作業となる場合がある。そのため、実験には、事前調整・調査等が重要となります。設備使用の際は、事前に御相談して頂くことをお勧めします。

なお、この報告は、グループ紹介 Home Page でも PR 紹介しています。参考文献の末尾にある URL にアクセスして頂ければ、他の設備利用状況・実績もご覧になれます。

8. 参考文献

- 1) 気象国立天文台編, 理化年表, 気 70(261)～気 73 (263)
- 2) 中山昭雄編, 温熱生理学, 理工学社
- 3) 社団法人空気調和・衛生工学会, 快適な温熱環境のメカニズム 豊かな生活空間をめざして, 丸善 (株) (1997)
- 4) 吉田敬一, 小林茂雄, 柳許子, 津田欣子, 前島雅子 共著, 衣生活の科学, 改訂7版弘学出版 (株) (1998)
- 5) 通産省生活産業局, 人間生活工学検討委員会報告書
- 6) グループ紹介 Home Page 下記からでも閲覧できます.
<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/sense>
<http://old-web.tri.pref.osaka.jp/group/sense>

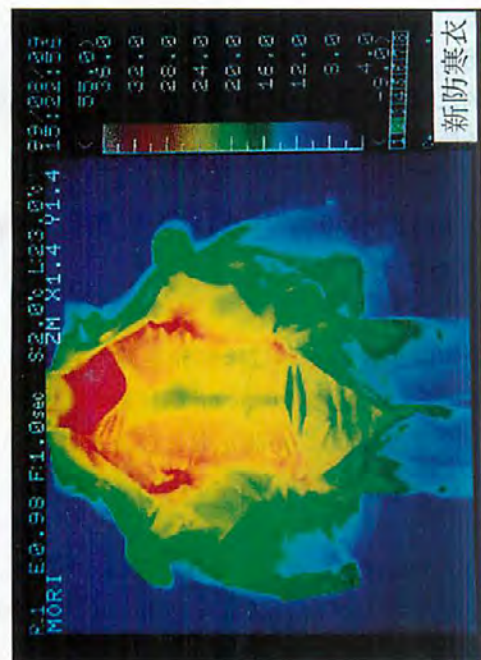


図 10 新防寒衣の内部



図 12 新防寒衣の露出部平均皮膚温

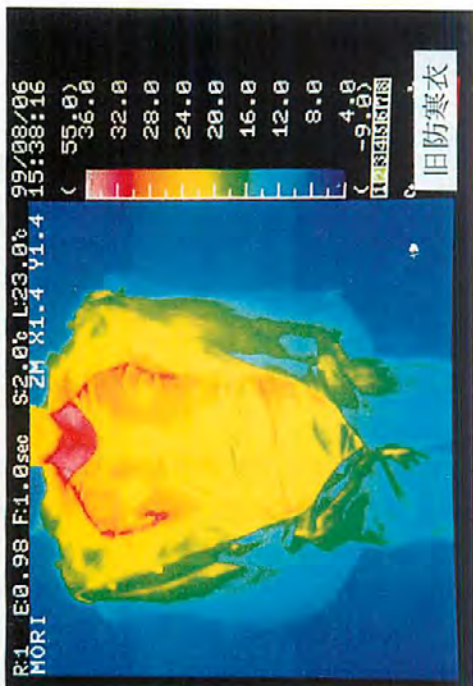


図 11 旧防寒衣の内部



図 13 旧防寒衣の露出部平均皮膚温

定電位電解方式のNO, NO₂センサを利用した 光触媒のNO_x除去性能の評価

Controlled Potential Electrolysis Type NO and NO₂ Sensors in Estimating NO_x Removal of Photocatalysts

森 正博*

Masahiro Mori

(2000年7月10日 受理)

キーワード：定電位電解方式センサ，NO・NO₂計測，低濃度NO_x，光触媒，NO_x除去性能

1. はじめに

大都市圏，特に幹線道路沿いで自動車から排出される窒素酸化物(NO_x)による大気汚染はなお厳しく，施策および技術開発が進められている^{1) *1)}。幹線道路沿いのような開放空間におけるNO_xの浄化には，光触媒と太陽光を利用する方法の有用性が着目されて，その実用化実験が大阪府，東京都，神奈川県および愛知県で精力的に行われている^{1) 2)}。

このような経過において，排ガスや大気環境のNO_x分析はきわめて重要であり，JISの制定および改正が行われるとともに，分析技術の進歩が見られた。

最近，光触媒材料の大気浄化性能試験方法(案)が資源環境技術総合研究所から提出された³⁾。これをNIRE法とする。NO_xの計測は化学発光方式の計測器を採用している。

光触媒の性能評価およびNO_x除去性能について，当所に寄せられる試験の依頼は比較的多い。これは，光触媒の利用が大気の浄化以外の有害物質の分解・除去，脱臭，防汚，抗菌などの応用に急速に拡がりつつあり，注目されている^{2) 4)}からである。

著者らは1994年当時開発品であった，定電位電解方式のNOセンサを，これまで，5 ppm程度の低濃度NOの活性炭などによる吸着実験に利用してきた⁵⁾。この装置にNO₂センサを加えて，試作したTiO₂系光触

媒を始め，所外から測定への依頼のあったさまざまな光触媒試料のNO_x除去性能を試験し，測定の経験を蓄積している。

本報告では化学発光方式を採用しているNIRE法を紹介し，本報告の方法との対比を行うとともに，定電位電解方式のNO, NO₂センサを組み込んだ装置による光触媒のNOおよびNO₂除去性能の測定の実際を説明する。次に，測定の事例を示してどのようなことが判明したかを述べる。そして，この方法が今後，一般的な試験方法として利用されるための具備すべき条件を提出する。

2. NO_xの分析方法のJISと定電位電解方式のセンサ

固定発生源あるいは移動発生源から排出される排ガス対策，大気環境のNO_x計測技術とその進歩とともに，次のようなJISが制定および改正されてきた。それぞれの制定された年は，1968年，1972年および1974

*1) 大気浄化に係わる気体物質はNO_xの他にSO₂, CO, 光化学オキシダントがある。SO₂, COは環境基準が達成されている¹⁾。NO_xはNO+NO₂を意味している。NO_xの環境保全目標の達成状況が横ばいで，なかなか改善されないのは，一つには，NO_xの主成分であるNOが非凝縮性気体であるため物理吸着が困難で，対策がとりにくいことによる。活性炭による化学吸着で除去できるが，なお十分でない⁵⁾。

表1 定電位電解方式計測器と化学発光方式計測器の比較
(JIS K 0104 解説, JIS B 7982 附属書から作成)

計測器の原理	測定範囲*	特長	注意すべき点	備考
定電位電解方式	0~100, 2000	・小形・軽量で持ち運びに便利	・SO ₂ , H ₂ S, 芳香族炭化水素が応答 ・セルは交換必要(メーカによる作業)	本報告の装置の測定範囲: NOセンサ: 0~10 ppm NO ₂ センサ: 0~20 ppm (新コスモス電機(株))
化学発光方式	0~10, 2000 0~0.1, 1.0**	・高感度(感度に余裕) ・応答直線性大 ・妨害成分少ない(CO ₂ だけ)	・オゾン源ガスとその流路系が必要	NIRE法ではJIS B 7953に準拠して, NO, NO ₂ の測定範囲:0~1.0 ppm

*vol ppm ** JIS B 7953 から

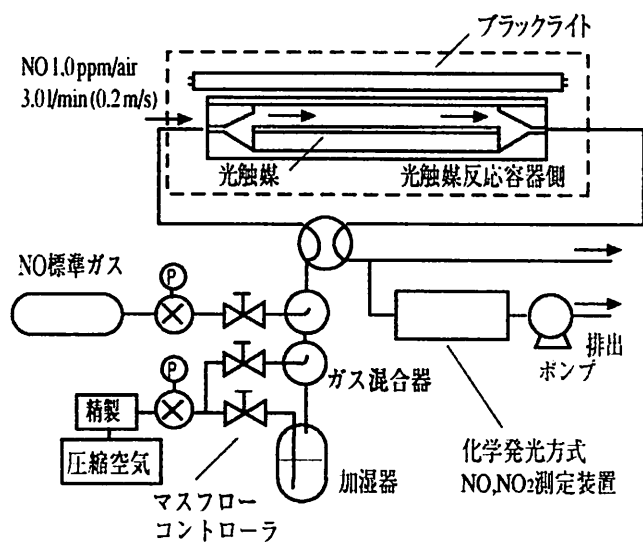
年である⁶⁾.

- ・JIS K 0104 排ガス中の窒素酸化物分析方法-1984
- ・JIS B 7953 大気中の窒素酸化物自動計測器-1997
- ・JIS B 7982 排ガス中の窒素酸化物自動計測器-1995

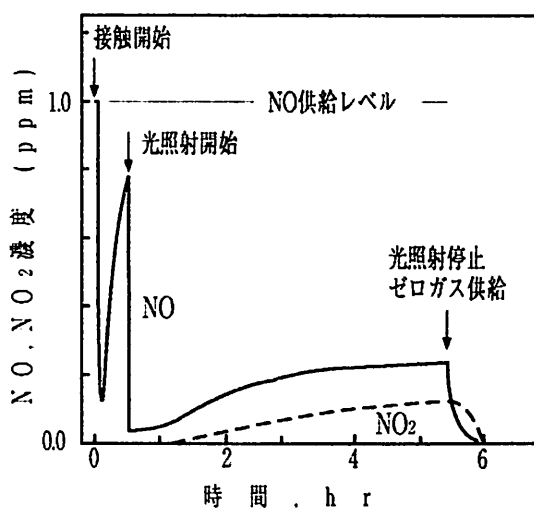
表1に、本報告の試験装置で利用した定電位電解方式(新コスモス電機(株)製²⁾)とNIRE法で採用されている化学発光方式との比較を示す。JISの記載から作成したもので、備考欄には著者の注釈を付する。

いずれも自動計測器であり、連続流通法に適用できる^{3) 6)}。

3. 光触媒材料の大気浄化性能試験方法 (NIRE法)³⁾



(a) 試験装置の構成



(b) 試験装置による測定例

NIRE法の構成と測定例を図1に転載する。

試験方法および解説は、指宿および竹内の光触媒によるNO除去に関する研究に裏付けられたもので、厳密かつ包括的なものであり、現在の知見の到達水準を集約している。大気浄化光触媒研究会(光触媒材料製造会社など13社参加)が協力している。

いくつかの注目される記載事項は次の通りである。

①大気浄化性の指標としてNO_xを採用した点は、その除去が現在、緊要の課題であるので適切である。

②環境大気のNO/NO_x比は0.1~0.7であるので、NOとNO₂の混合ガスで試験する必要がある。しかし、NOの光触媒による除去で照射時にNO₂が発生する傾向があるので、試験方法の簡略化のためにも、NO(1.0 ppm)のみで試験を行うことにした。

図1 光触媒材料の大気浄化性能試験法(NIRE法)の構成と測定例³⁾

③1.0 ppmという濃度は、幹線道路でも観測される値であり、また、市販の一般的な化学発光方式NOx計測器の上限値であり、そのように選定した。

④本試験には5 hr以上を要する。

竹内によれば、(a) 現実に近い条件で試験する。(b) 商品の優劣を評価する。(c) JIS化を目指す。という観点から厳密な方法にした、としている³⁾。

本試験方法に沿った試験業務を(財)関西環境管理センターで行っている⁷⁾。

4. 定電位電解方式NO, NO₂センサを組み込んだ試験装置と測定方法

試験装置の構成図を図2に示す。試験ガスの流通はNO, NO₂測定部のポンプ(ダイヤフラム型)による。

NOおよびNO₂センサ測定原理、センサの構造、特性、干渉ガス特性などについては、メーカーのハンドブック⁸⁾などで詳細に説明されているので省く。出力-濃度線図(検量線)を図3に示す。感度は0.1 ppm程度である。

(1) センサの校正

NOおよびNO₂センサについて、それぞれ、5ppmNO-N₂, 10ppmNO₂-空気^{*3)}のポンベ入り標準ガスで校正する。

まず、図2で試験ガス調製部に上記の標準ガス・ポンベをセットする。そして、測定系に入る前の箇所(図2*部)で所定量(たとえば、500ml/min)の試験ガスをNO, NO₂測定系に流通させ、残余の試験ガスは排出させて校正する。

(2) 試験の手順

- ①光触媒試料を光触媒反応容器にセットする。
- ②C1~C2間をバイパス側にする。
- ③NO, NO₂測定部中のポンプをONにする。試験ガス調製部の大気開放部から空気が流入する。
- ④ポンプの手前のニードル弁を調節して、MF3の流量値が200ないし1000 ml/min の設定値(たとえば、500ml/min)になるようにする。
- ⑤試験ガス調製部で、圧力・流量調整器により標準ガス(例えば、400ppmNO-N₂, ポンベ入り)の所定

*2) 定電位電解方式のNOおよびNO₂センサは、リケン計器(株)からも市販されているが、分析・計測でなく検知・警報の用途に重点が置かれている。

*3) NO₂標準ガスのベース・ガスは、N₂の場合NOが生じるので、空気がよい(日本酸素(株)推奨)。

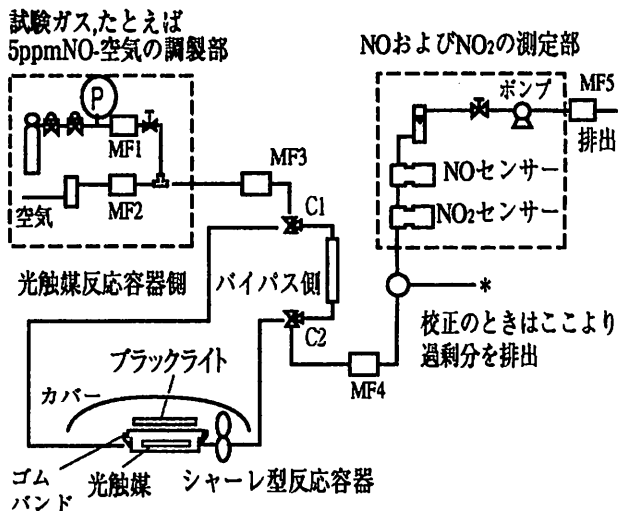


図2 定電位電解方式のNO, NO₂センサを利用した光触媒のNOx除去の評価試験装置
管路はテフロン管、メタル部材質はステンレス鋼
MF:マスフロー・センサ, MF3=500ml/min

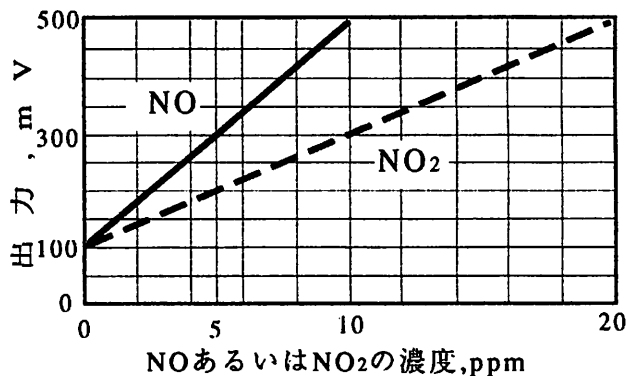


図3 NO, NO₂センサの出力特性(検量線)

量(たとえば、20 ml/min, MF1で計測)を流通させる。このようにして、所定の濃度の試験ガス、たとえば、5 ppm NO-(N₂+空気)が流通することになる。

⑥C1~C2間を光触媒反応容器側に切り換える。

⑦MF3およびMF4の流量値に注意を払い、その差が大きい場合は、光触媒反応容器のゴムバンドのシールが不良で、空気がそこから混入していることを示す。幅の広いゴムバンドは、(株)共和(大阪市西成区橋3丁目)からの提供品である。

⑧反応容器内は、NOなしの状態から置換が進み、NOおよびNO₂センサの出力は上昇していった飽和する。光触媒試料にNO吸着能がある場合(活性炭粉末などの吸着剤を含ませるような場合)は飽和が遅れる。

⑨NO出力値が飽和した時点でブラックライトをONにして照射する。温度上昇を抑えるために小型電動ファンで風冷する。

⑩所定時間後、ブラックライトをOFFにする。

⑪C1～C2間をバイパス側に切り換え、流通ガスの濃度を確認する。

(3) マスフロー・メータ, MF1～MF5のモニター

試験のあいだ、各操作の前後に、マスフロー・メータ, MF1～MF5の流量値を記録する。特に、前節の手順⑤において、MF1とMF2の流量値から試験ガスの濃度が所定の濃度になっているか否かがチェックできる。

なお、本装置で三方コックやマスフロー・メータのねじ部のシールが不十分な場合、空気が流入してNOが一部、NO₂になり、NOは所定の濃度より低く、NO₂が混合しているような状態が測定される。ねじ部のシールのメンテナンスが重要である。

(4) センサの取り扱いで注意すべき事項

①電解液の入っているセンサ・セルが急激に減圧状態になると、気泡が発生して故障する。図2の構成の場合、ポンプが作動しているのに前の系を誤って密閉状態にすることは不可である。

②光触媒試料の乾燥が不十分であったり、汚染している場合、センサと装置にトラブルが生じるので注意が必要である。光触媒反応容器の後にフィルターが不可欠である。

(5) 測定結果の評価

現在のところ、バイパスから光触媒反応容器に切り換えてからブラックライト照射までの期間の吸着に関する情報、ブラックライト照射後の光触媒反応の状況からNOx除去性能を定性的に判断している。NIRE法では数値計算により定量的にNOx除去量を算出して評価している。

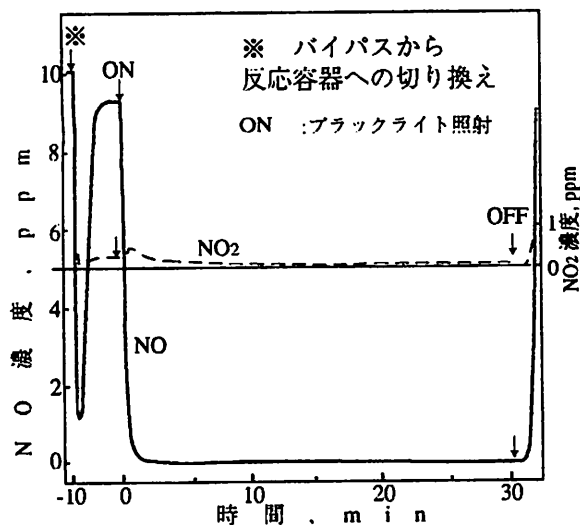


図4 試作したセメント・モルタル粘結光触媒 (50×400mm) によるNOx除去性能
試験ガス: 10ppm NO-空気, 500 ml/min

5. 光触媒材料のNOx除去性能測定の実例

(1) 試作したセメント粘結光触媒のNOx除去性能測定例

ポルトランドセメント・モルタルと光触媒粉末 (アナターゼ型, 石原産業ST-21) とから作製した、光触媒試料 (50×100mm, 4枚) について、測定結果を図4に示す。10 ppm程度のNOが除去・無害化されることが判る。

なお、ブラックライト照射時にNO₂生成の現象が認められた。

(2) 市販光触媒のNOx除去性能測定の実例

光触媒コート材のNOx除去性能の現状を知るために、二、三の市販ないし開発中のサンプルの提供を受けた。塗料型光触媒 (オキツモ (株), 三重県名張市), セメント粘結型光触媒 (石原産業-太平洋セメント, 商品名:STコート) などである。

塗料型光触媒について測定結果を図5に示す。同社の光触媒は、ガードレールや遮音壁への塗布用に実用化を図っている。

塗料型の光触媒では、ミクロのオーダーでチタニア光触媒粒子の周囲のビヒクルのために、一般的には光触媒性能が低いことと、ブラックライト照射時にNO₂が生成するという現象に対する対策がポイントである。

セメント粘結型光触媒は5(4)で述べる。

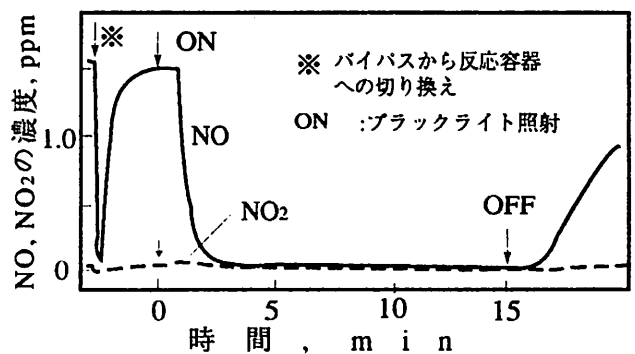


図5 塗料型光触媒 (50×100mm) によるNOx除去性能
試験ガス: 1.5ppm NO-空気, 260 ml/min

(3) 光触媒を付与していない材料のNOx除去性能

光触媒試料を作製するとき、スレート板 (50×100 mm) に光触媒をコートすることがよく行われている。

このスレート板 ((株) ノザワ) やケイカル板 (

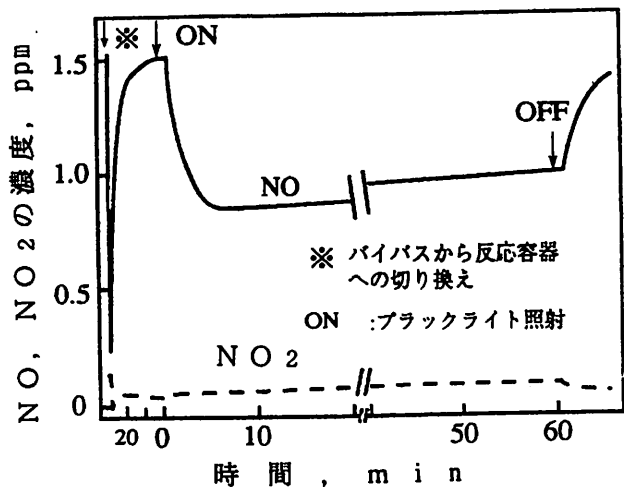


図6 スレート板 (100×100 mm) による NOx除去性能

試験ガス : 1.5 ppm NO-空気, 260 ml/min

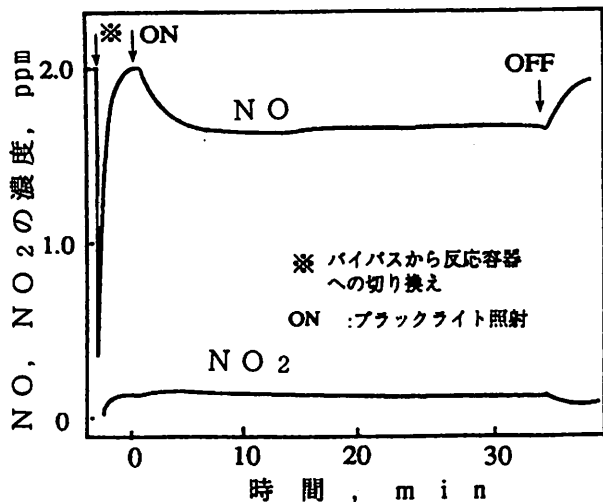


図7 ケイカル板 (75×75 mm) による NOx除去性能

試験ガス : 2.0 ppm NO-空気, 260 ml/min

ニチアス(株)),あるいは,ポルトランドセメントやアルミナセメントの固化物は,光触媒を付与していなくても光触媒のNOx除去性能を有していることが判った。

ここでは,スレート板とケイカル板についての測定結果を,図6および図7に示す。このような建材にも光触媒作用を有する物質の含まれていることが判る。なお,ブラックライト照射時にごく少量のNO₂が生成している。

(4) NO₂のTiO₂光触媒上における吸着および光触媒による除去の挙動⁹⁾

5 (1)や5 (2)で言及したように,ブラックライト

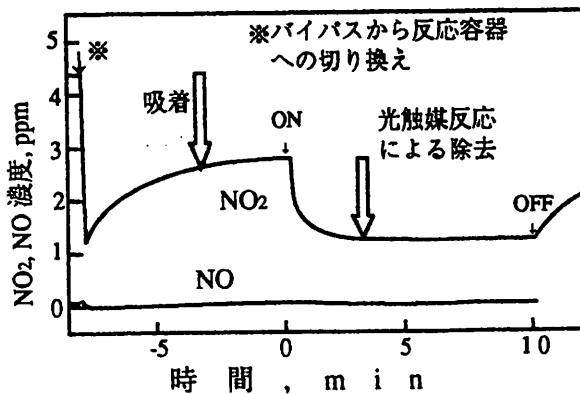


図8 TiO₂光触媒上のNO₂の吸着・除去挙動

セメント粘結型光触媒 (100×100 mm, 石原産業-太平洋セメント・STコート)

試験ガス : 4.4 ppm NO₂-空気 (シリカゲルで乾燥), 500 ml/min

照射時にNO₂が生成することがある。この現象は不都合であり,重要な技術的課題¹⁰⁾になっている。そこで,本節の標記について調べた。実験には校正用のNO₂標準ガスを用いた。

その結果の一例を,NO₂生成の問題のないことが別の試験で判っている,石原産業-太平洋セメントのセメント粘結光触媒について図8に示す。同図から,NO₂が易吸着性であり,また,光触媒による除去は不十分であることが判る。光触媒のNO₂吸着性能を高める必要がある,といえる。

なお,辻川ら¹¹⁾は雰囲気腐食モニター (TiO₂-ITO系)の開発で,「照射下のTiO₂によるNO₂の酸化」と題する,本節とほぼ同じ題目の発表をしている。*2で言及したリケン計器(株)の定電位電解方式NO₂検知器を0~10 ppmのNO₂のモニターに利用しているが,詳細は不明である。検知・警報用を分析用に転用しているようである。

6. 定電位電解方式NOx試験装置の改良およびその位置付け

本報告で述べてきた試験装置は,実験の目的で製作した装置を転用したものであり,次のような技術の進展や機能性の高い機器・部品の利用により,光触媒の性能評価に適合した装置に改良されるものと考ええる。

①定電位電解方式のNOおよびNO₂センサの精度のさらなる向上。

②試験ガス調製部にマスフロー・コントローラーを採用する。

③パソコン機能を有するレコーダを使用して、測定データからの演算、作図により、光触媒の性能評価を容易にする。

④マスフロー・メータ、ガス混合器、頻繁な着脱を考慮した配管金具などに、さらに信頼性の高い製品を使用する。

⑤試験ガスの流量を増大させた条件にも対応できるようにする。これは、試験ガスの流量が計測器部流量よりも多い場合であって、図1(a)の測定部の方法が参考になる。

⑥紫外線強度計で反応容器上の放射照度を測定し、ブラックライトの寿命もチェックする。

②、④により測定が無人化され、夜間の計測も可能になる。

なお、NO_xは有害物質であり、装置の改良とともに、必要で十分な安全対策が不可欠である。

定電位電解方式NO_x試験装置の位置付けについては、精度が大気環境を対象とする化学発光方式の計測器に比べて劣るのは否めない。しかし、NOおよびNO₂センサの測定範囲は、0~10ppmおよび0~20ppmで、感度が0.1ppm程度という現在のセンサの持つ可能性はきわめて大きく、本装置は試験室における光触媒試料のNO_x除去性能の評価の目的に適合している。光触媒製品の開発において、スクリーニングが必要な場合に有用である。価格も化学発光方式の計測器の数分の一であり、周辺機器の整備・充実にも有利である。

光触媒性能評価装置が最近、(株)ヤナコから市販されている。そこでは評価対象物質としてNO_xが採り上げられている。一方、光触媒製品技術協議会⁴⁾の試験法ではホルムアルデヒドが採り上げられている。一般的には、光触媒の利用目的から光触媒性能評価装置を検討する必要がある。しかし、光触媒によるNO_xの無害化がUV光を照射した光触媒からのOH・などのラジカルとNO_xとの反応によるので、光触媒性能評価装置がNO_xを評価対象物質としても、評価装置として有効であると考えられる。

7. おわりに

定電位電解方式のNOおよびNO₂センサを組み込んだ光触媒の性能評価装置は、スクリーニングなどの試験の目的には十分な結果が得られる。また、光触媒のNO_x除去挙動についていくつかの興味深い実験結果も得られた。本装置の改良、技術の進展および安全対策により、光触媒の性能評価試験装置として広く利用されるとともに、今後、増大すると考えられる試験の依頼に、適切に応じることが期待される。

定電位電解方式自動計測器、NO、NO₂センサを、一部貸与され、適切な使用方法を提示・助言いただいた、新コスモス電機(株)堀内雅司氏に、厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 大阪府：環境白書 平成11年度版(1999)
- 2) 竹内浩士、村澤貞夫、指宿堯嗣：光触媒の世界環境浄化の決め手(工業調査会)(1998)
- 3) 竹内浩士：光触媒材料の大気浄化性能試験方法(案)、<http://www.aist.go.jp/NIRE/photocatalytic>
- 4) 光触媒製品技術協議会：同協議会会則・諸規定および試験法(2000)
- 5) 森正博：第102回講演会資料、炭素系吸着材による低濃度NOの吸着除去、活性炭技術研究会(1997)
- 6) 日本化学会編：環境汚染物質、窒素酸化物、丸善(1977)
- 7) (財)関西環境管理センター：EMATEC, No. 1, 17(1999)
- 8) 新コスモス電機(株)：COSMOS SENSOR TECHNOLOGY, p. 85, (1997)
- 9) 森 正博：第13回日本吸着学会研究発表会概要集, p. 50, (1999)
- 10) 大阪府：光触媒による窒素酸化物分解建材の実用化に関する調査報告書, 1997年度(1998)
- 11) Jianguo Yu, T. Shinohara, S. Tujikawa:第45回材料と環境討論会 D-301, p. 417(1998)

技 術 論 文

水中用 IC 一体化超音波センサの作製と 3 次元画像化

*Development of IC Combined Ultrasonic Sensor
in Water and 3-D Imaging System*

田中 恒久*	井上 幸二*	鈴木 義彦**
<i>Tsunehisa Tanaka</i>	<i>Koji Inoue</i>	<i>Yoshihiko Suzuki</i>
溝脇 功***	駒井 正嗣****	土居 元紀*****
<i>Isao Mizowaki</i>	<i>Masatsugu Komai</i>	<i>Motonori Doi</i>
		千原 國宏*****
		<i>Kunihiro Chihara</i>

(2000年7月5日 受理)

An ultrasonic sensor combined with a signal amplifier circuit (IC combined ultrasonic sensor) has been developed. The ultrasonic detector of the sensor consists of bulk type PZT resonator and an acoustic impedance matching layer designed and prepared for the use of a receiver in water. It is found that the signal-to-noise ratio of the IC combined ultrasonic sensor is 20dB better than the general ultrasonic sensor. The IC combined ultrasonic sensor is also applied to a three-dimensional (3-D) imaging system. Eight IC combined ultrasonic sensors are assembled around an ultrasonic transmitter in a ring array for the system. The experimental results indicate that this system is useful for the high-speed 3-D imaging system.

キーワード：超音波，超音波センサ，音響整合層，IC一体化，アレイセンサ，3次元画像

1. はじめに

超音波技術は現在，音響測深機，魚群探知機等の水中の探査や，超音波診断装置などの医学的応用等多くの産業領域で技術利用されている。また超音波応用計

測として空気中では，道路の車両検知，侵入警報，障害物探知，風向・風速計などがあり，水中では液面計，流速・流量計，固体中では探傷器，厚み計などがある。

一方，現在見られるTVなどの像は実際の3次元像を撮像素子により2次元的な像として表示しているが，近年3次元的な像が自動化や設計など種々の計測現場で必要となっている。立体形状計測には光学的手法が研究されており，装置も市販されているが，可視光で見えない水中や暗闇における立体形状の測定には，超音波法が技術的，コスト的に有力であり，産業用として応用が期待されている。そこで我々は超音波による

* 材料技術部 電子デバイスグループ

** 材料技術部

*** 愛知時計電機(株)

**** 住友金属工業(株)

***** 奈良先端科学技術大学院大学

画像センサとその立体画像計測法の開発を目的とし、水中用小型超音波センサの開発を行った。

立体形状の測定に用いる超音波センサシステムでは、多数のセンサを同時に使用する必要があるため個々の超音波センサの小型化、集積化が必要となる。センサの径を小さくすると、同一周波数において指向角が広がるため球面波に近い送受信波を得るという長所がある反面、感度の低下、素子の出力インピーダンスの増加をもたらすという短所もある。立体形状を測定する手段の一つとして、超音波センサを円周上に配置したリングアレイ超音波センサ¹⁾⁴⁾を用いて対象物を開口合成法により画像表示する際には、超音波センサを対向させて受信する場合に較べて、対象物からの反射波が任意の方位性を持つため受信信号が弱くなる。従って、この方法を用いて3次元画像化をする場合、対象物からの受信波をいかに損失なく増幅・検波され表示部に伝達されるかが画質を決める上で重要である。これらの課題を克服するために今回超音波振動子と受信信号増幅回路を一体化した超音波センサを開発した。

本論文では受信信号増幅回路を内蔵したIC一体化超音波センサが従来法に比べてSN比を向上させ、画像構成に必要な特性が得られるという結果ならびにIC一体化超音波センサを円周上に配置したリングアレイ超音波センサを用いて計測を行った画像表示の例について報告する。

2. 小型超音波センサの試作

(1) 小型超音波センサの構造

超音波センサの仕様としては、超音波の伝搬媒体として人体及び水中の場合を想定し、超音波の送信、受信周波数を1MHzとした。この周波数では、水中の超音波の波長は1.5mmであり、空間分解能は、この波長の約半分程度になる。超音波振動子にはバルク型PZTを用いた。使用したPZTの特性を表1に示す。

IC一体化超音波センサは超音波受信部(センサ部)とアナログ信号増幅部から成り立っている。最初に小型超音波センサそのものの特性を検討するために、信号増幅回路を内蔵しない小型超音波センサを試作した。

構造は、円筒型ケースの前面に超音波エネルギーを伝搬媒体に効率よく伝えるための音響整合層を設置し、その内側に円盤型PZT振動子を導電性ペーストにより接着している。試作した小型超音波センサの寸法は、ケースの直径Dが12mm、ケースの厚みHが10mm、PZTの直径φが1.5mm、PZTの厚みtが1.0mmである。図1にその構造図を示す。

PZT振動子の振動モードは、結合モードを用いた。ここで結合モードとは径方向、厚さ方向など、二つの振動モードの共振周波数が近いときに相互作用により結合現象が生じるときの振動モードのことである。

表1 PZT 特性表
Characteristics of PZT

K33	0.61
K31	0.28
Kp	0.5
d33(pC/N)	240
d31(pC/N)	110
$g33 \times 10^{-3}(Vm/N)$	24
$g31 \times 10^{-3}(Vm/N)$	10
Qm	80
ϵ_r	1200
$\tan \delta (\%)$	2.5

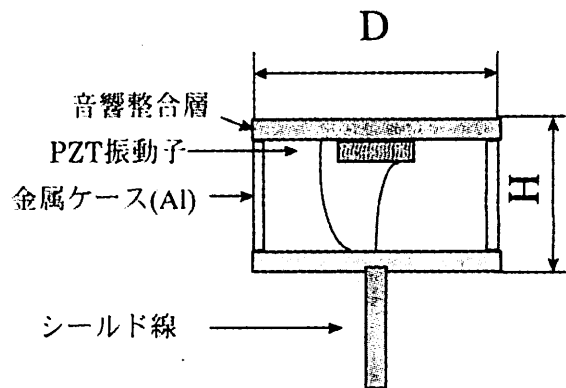


図1 小型超音波センサの構造図

Schematic drawing of an ultrasonic sensor

(2) 音響整合層の作製

伝搬媒体に効率良く超音波エネルギーを伝えるためにはPZT振動子と伝搬媒体との間に、伝搬媒体に適した特性をもつ音響整合層を設ける必要がある。今回試作した小型超音波センサは、伝搬媒体が水であることを考慮した整合層を作製した。

一般に超音波エネルギーの透過率Tは次の式で表される。⁵⁾

$$T = 4 \frac{Z_1}{Z_3} \frac{1 + \tan^2 \theta}{\left(\frac{Z_1}{Z_3} + 1\right)^2 + \left(\frac{Z_1}{Z_2} + \frac{Z_2}{Z_3}\right)^2 \tan^2 \theta} \quad (1)$$

$$\theta = 2 \pi \frac{W}{\lambda} \quad (2)$$

ここで Z_1 は PZT 振動子の音響インピーダンス, Z_2 は音響整合層の音響インピーダンス, Z_3 は伝搬媒体の音響インピーダンス, w は整合層の厚さ, λ は整合層内の波長である. $w = \lambda/4$ を式(2)に代入し, これを式(1)に代入すると, 式(1)は次の式のように表される.

$$T = \frac{4Z_1Z_2^2Z_3}{(Z_1Z_3 + Z_2^2)^2} \quad (3)$$

式(3)において, $Z_1Z_3 = Z_2^2$ の時 $T=1$ となる.

このことから $w = \lambda/4$, $Z_2 = \sqrt{Z_1Z_3}$

とすると, T が 100% となることが分かる. 従って伝搬媒体が水の場合, T が 100% となる音響整合層の音響インピーダンスを上記計算方法により求めると

$$Z_2 = 6.7 \times 10^5 \text{ [g/s} \cdot \text{cm}^2]$$

となる.

実際の音響整合層の作製にあたっては, 主材料としてエポキシ樹脂を用い, 音響インピーダンスを大きくするために粒径 $45 \mu\text{m}$ のガラスビーズを混入させて, 音響整合層を作製した. 作製した音響整合層の音速と密度を測定し音響インピーダンスを算出した結果, エポキシ樹脂とガラスビーズの重量比が 1:2 の時, 次の値が得られた.

$$Z_2 \text{ (試作)} = 5.7 \times 10^5 \text{ [g/s} \cdot \text{cm}^2]$$

この試作した音響整合層の超音波エネルギーの透過率 T は, 式(3)より 97% となる. 音響整合層を使用しない場合 T が 9% なので, 試作した音響整合層を使用することにより, 約 10 倍の出力が得られることがわかり, この音響整合層を本センサの音響整合層として用いた.

(3) 小型超音波センサの評価

試作した小型超音波センサのインピーダンス特性は, インピーダンスアナライザ(HP4194A)を用いて測定した. 周波数 1MHz において共振が見られた. また振動モードを結合モードにしたため Q 値を低く押さえることができ, リンギング時間すなわち, 共振した振動が収束するまでの時間は $20 \mu\text{sec}$ 以下と短く良好な値を示した.

3. IC 一体化超音波センサの試作

(1) IC 一体化超音波センサの構造

前節で試作した小型超音波センサと, アナログ信号増幅回路により構成された IC 一体化超音波センサの内部構造を図 2 に示す. アルミケース A 内に PZT 超音波振動子があり, 音響整合層に接合されている. この超音波振動子からの出力信号は, プリント基板に実装

されている増幅回路に接続されている. そしてセンサ組立時にアルミケース A と増幅回路はアルミケース B の内部に挿入される. 組立後の IC 一体化超音波センサの外形は, $\phi 12\text{mm} \times 18\text{mm}$ の円筒形である.

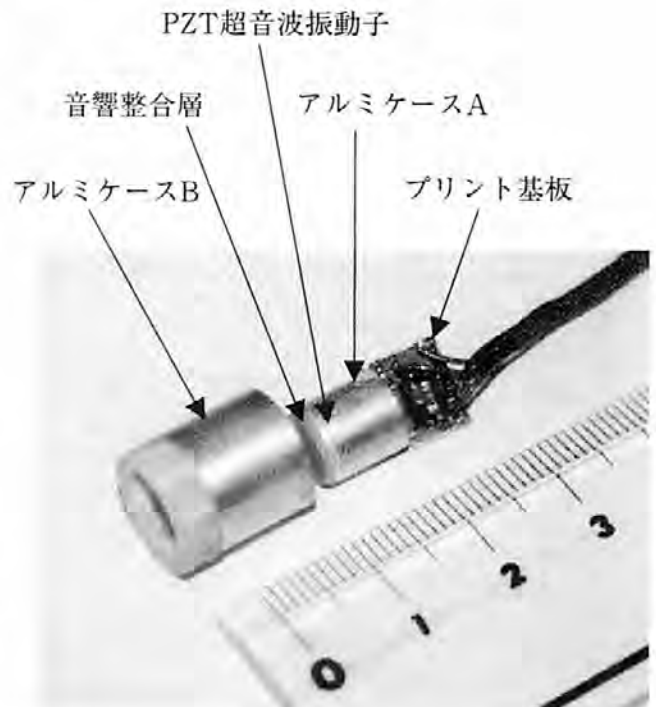


図 2 IC 一体化超音波センサの内部構造
Internal structure of IC combined ultrasonic sensor

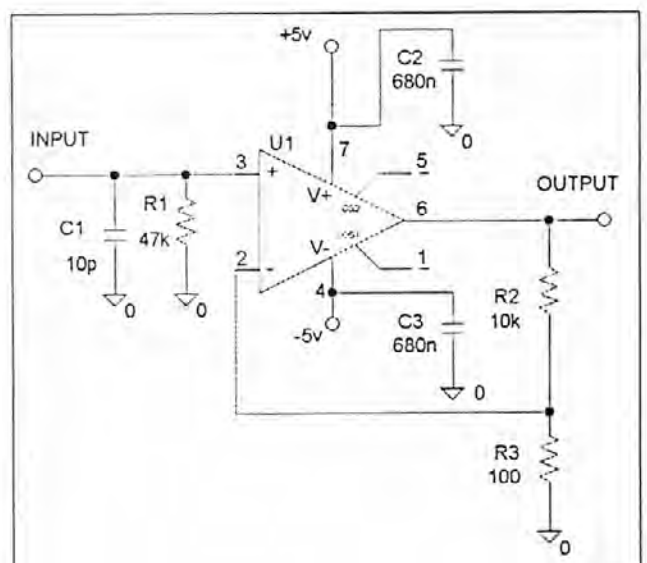


図 3 アナログ信号増幅回路
Analog amplifier circuit

(2) アナログ信号増幅回路

図3にIC一体化超音波センサに内蔵したアナログ信号増幅回路の回路図を示す。オペアンプには、利得帯域幅 $GB=200\text{MHz}$ の JRC 製超広帯域オペアンプ NJM2136V を用いて、非反転増幅回路を構成している。利得はSN比を向上させるためのプリアンプとして回路設計が容易な 40dB (100倍) に設定した。図4に今回作製した増幅回路の周波数特性を示す。周波数 1MHz において利得は 39dB であり、設計値である 40dB に近い良好な値を示している。本回路を前節で記述した小型超音波センサに組み込み、IC一体化超音波センサを作製した。

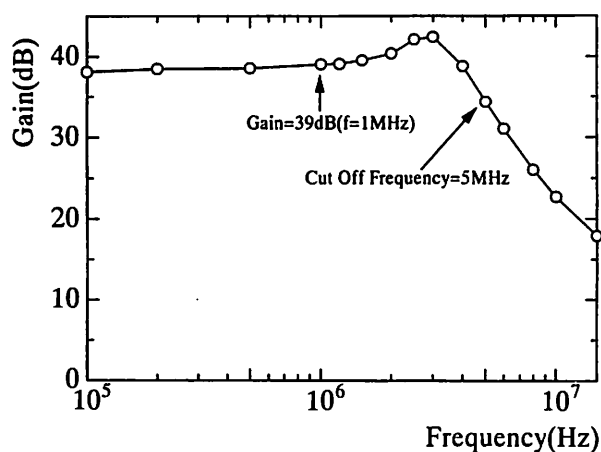


図4 アナログ信号増幅回路の周波数特性
Gain of the amplifier vs. frequency

4. IC一体化超音波センサの特性評価

(1) 受信特性評価実験方法

水中超音波送受信実験により、IC一体化超音波センサの受信特性の評価を行った。図5に実験方法の概念図を示す。送信子、受信子の2つの超音波センサを大きさ $370\text{mm} \times 250\text{mm} \times 170\text{mm}$ の水槽内に対向させて配置した。

送信子には市販の超音波センサを用いた。外形寸法は、直径 12mm 、長さ 20mm であり、送受信面は曲率半径 12mm の凸型である。この送信子の仕様を表2に示す。送信子の励振はパルスジェネレーターを用いて行った。送信波形はサイン波形のバースト波 (3回) である。印加電圧振幅は $10\text{mVpp} \sim 1000\text{mVpp}$ と変化させた。

受信子は、送信子から 50mm 離して対向させた。受信子から測定器までの配線長は 1500mm に設定した。受信子には、市販の超音波センサ、今回試作した小型超音波センサ (以下内製センサと呼ぶ) およびIC一

体化超音波センサを用いて受信感度の比較を行った。その出力特性は次の4つの場合について測定を行い、それぞれ比較を行った。

- ① 受信子に市販の超音波センサを用いてその出力電圧をオシロスコープで観察する。
- ② 受信子に市販の超音波センサを用いてその信号出力を超高帯域アンプ (NF 製 SA-220F5) により約 200 倍増幅して、その出力電圧をオシロスコープで観察する。
- ③ 受信子に内製センサを用いてその出力電圧をオシロスコープで観察する。
- ④ 受信子にIC一体化超音波センサを用いてその出力電圧をオシロスコープで観察する。

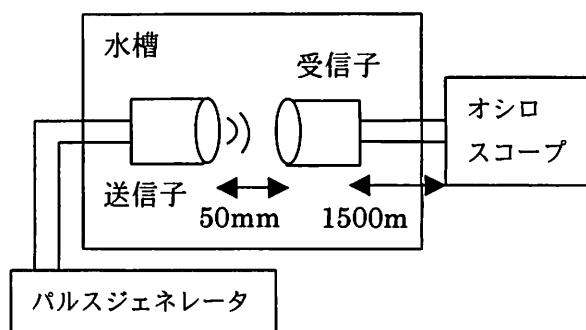


図5 実験装置の概念図

Schematic diagram of the experimental apparatus

表2 送信子の仕様

Specifications of transmitter

中心周波数	$1\text{MHz} \pm 10\%$
音場 (-6dB ビーム幅)	全角 42°
感度	-76dB 以上
静電容量	$880\text{pF} \pm 15\%$

パルサー: UTA-4 (エネルギー: 1, インピーダンス: 100Ω)

反射板: 平板アルミニウム (50mm 厚) 水距離: 20mm

(2) 受信特性評価実験結果

受信特性評価実験により得られた受信子出力電圧と送信子印加電圧特性の関係を図6に示す。図より明らかなようにIC一体化超音波センサの出力電圧は、内製センサと比較して約 100 倍、市販センサと比較して約 200 倍大きいことがわかる。また、市販センサ+アンプの場合と比較するとほぼ同じ出力電圧が得られる。

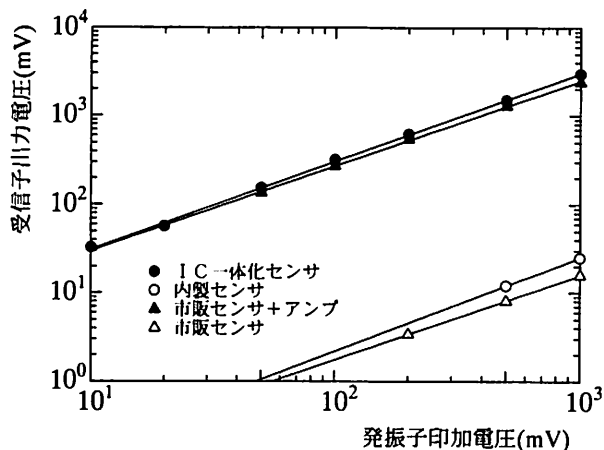


図6 受信子出力電圧と送信子印加電圧の関係
Output voltage from the receiver vs. input voltage to the transmitter

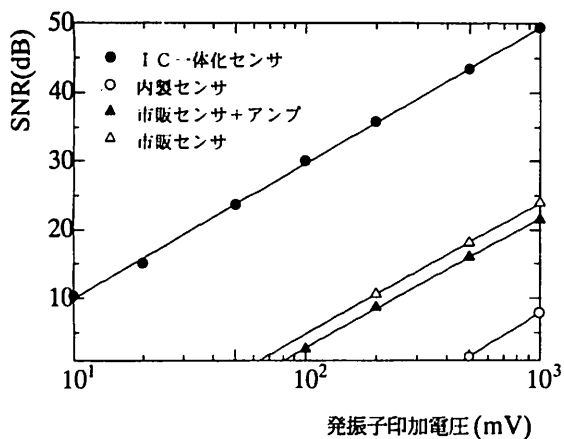


図7 SN比と送信子印加電圧の関係
SNR of the receivers vs. input voltage to the transmitter

このことにより今回試作したIC一体化超音波センサは、外付けアンプなしでも十分大きな受信信号電圧が得られることがわかる。

次に同じ受信特性評価実験により得られた出力のSN比と送信子印加電圧特性の関係を図7に示す。IC一体化超音波センサのSN比は、内製センサと比較すると約40dB程度良いことがわかる。この理由は超音波センサの近傍でかつ静電遮蔽されたアルミケース内でアナログ信号増幅回路によりインピーダンス変換、受信信号電圧の増幅を行うことにより、受信信号の外部測定器までの配線で受ける電磁ノイズの影響を相対的に低減できるためである。

市販センサと市販センサ+アンプを比較すると、SN比でほとんど差が見られない。これはセンサの出力を配線の後段にてアンプで増幅すると、ノイズ電圧も同様に増幅されるため、SN比を向上できないことを

意味している。またIC一体化超音波センサのSN比が、市販センサ、市販センサ+アンプと比較して20dB以上良いことから、今回作製したIC一体化超音波センサのノイズ特性が非常に向上することがわかる。このようにIC一体化超音波センサの特徴には、

- ・外付けアンプなしでも大きな受信信号電圧が得られる。
- ・IC一体化超音波センサは、内製センサと比較してSN比が約40dB程度、市販センサと比較してSN比が20dB以上良い。
- ・微小な超音波の受信が可能。

などの大きな長所を有していることが明らかになった。従ってIC一体化超音波センサは、市販センサと比較して、同じ発信子印加電圧でより遠くの物体をセンシングすることができる、あるいは同じ距離の物体をセンシングする場合は、発信子印加電圧を小さくできるという特徴を持っている。

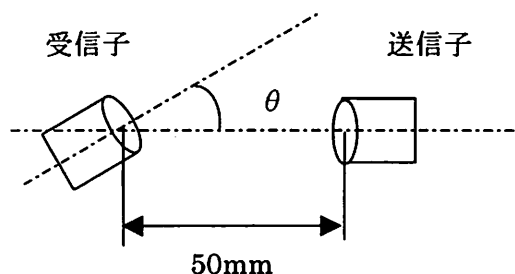


図8 音場計測の概念図
Schematic diagram of the acoustic field measurement

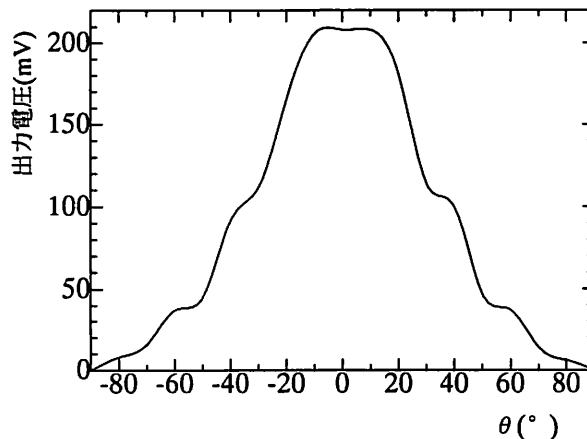


図9 IC一体化超音波センサの指向性特性
Directivity of IC combined ultrasonic sensor

(3) 指向性評価

IC一体化超音波センサの2次元アレイ化を検討するために、音場の2次元プロファイルを計測した。図8に音場計測の概念図を示す。送信子は前記の市販センサを用いた。送信信号は周波数1MHz、サイン波パルス1周期、電圧100mVppである。受信子はIC一体化超音波センサとし、送信子からの距離を50mmに固定し、センサと中心軸との角度 θ を変化させた場合の出力信号のピーク値を測定した。計測したIC一体化超音波センサの指向性特性を図9に示す。図より、指向角は全角60度であることがわかり、アレイセンサとして用いることのできる実用的な指向角の値を得ることができた。

5. リングアレイ超音波センサによる3次元画像化

IC一体化超音波センサの応用例として、リングアレイ超音波センサへの応用を試みた。開口合成法を用いたリングアレイ超音波センサ¹⁴⁾では、一つの送信子から広がりを持つ超音波を送信し、対象物からの反射信号をリング状の複数の受信子で受信する必要がある。開口合成法による3次元画像を再構成するためには複数の受信子全てで反射波を測定する必要があるが、そ

の反射信号が微小であることから従来の超音波センサを用いた場合、反射波の計測が困難であった。この問題を解決するために、今回作製した高感度、高出力のIC一体化超音波センサを用いてリングアレイ超音波センサを作製し、3次元画像の計測を行った。

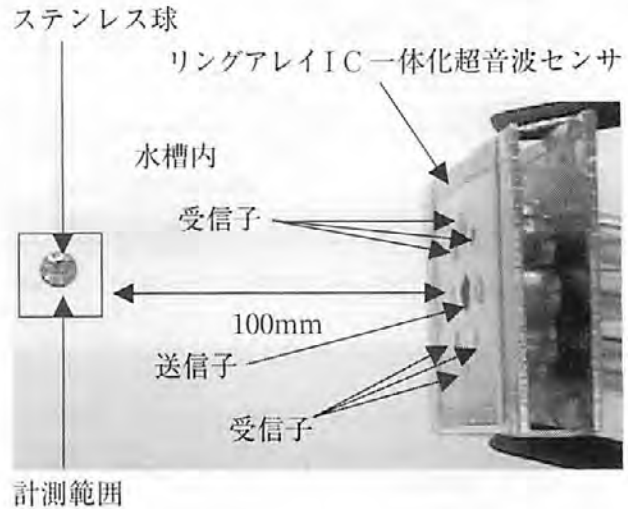


図10 リングアレイIC一体化超音波センサを用いた3次元画像化装置

3-D imaging system using the ring array IC combined ultrasonic sensor

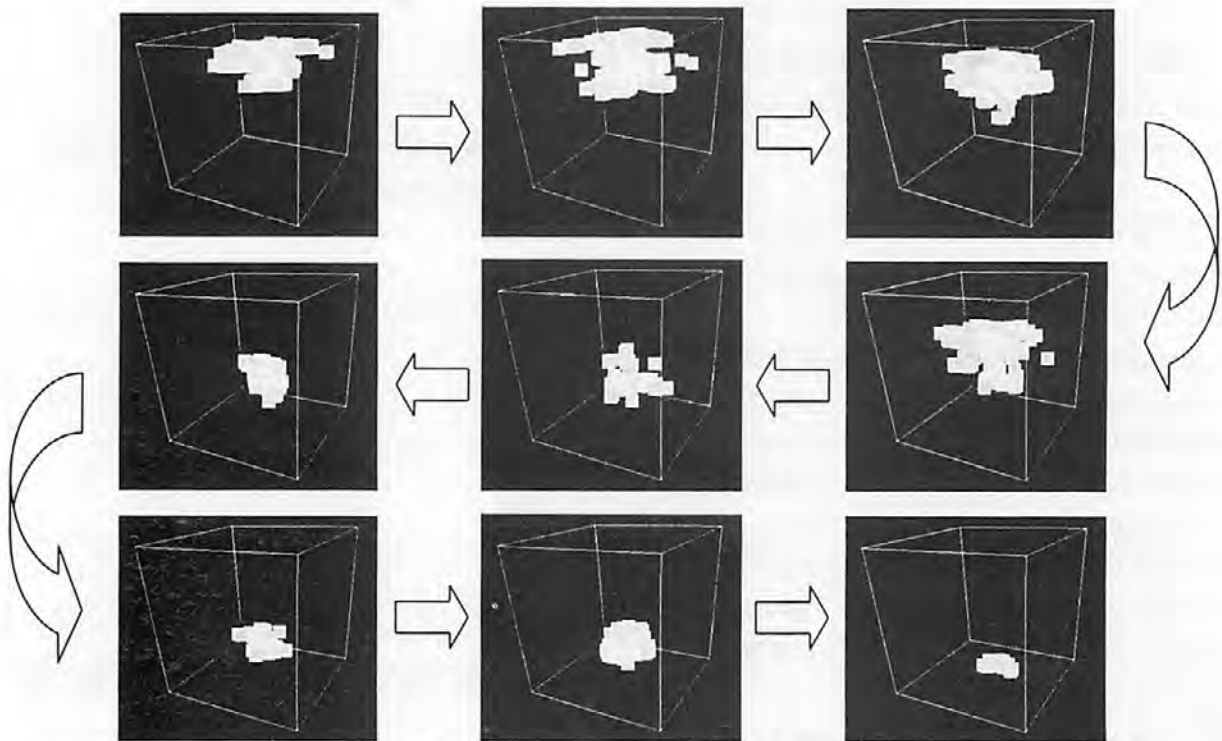


図11 リングアレイIC一体化超音波センサによる3次元画像
3-D images obtained by using ring array IC combined ultrasonic sensor

リングアレイ超音波センサは、各IC一体化超音波センサの計測可能領域が十分重なるように考慮し、送信子を中心に半径約21mmの円周上に、8個のIC一体化超音波センサを配置した。図10にリングアレイIC一体化超音波センサを用いた3次元画像化装置を示す。計測対象領域はリングアレイIC一体化超音波センサの前方100mmにおける30mm×30mm×30mmの範囲とした。実験はリングアレイIC一体化超音波センサを水槽内に固定し、このセンサの計測領域に直径8mmのステンレス球を落下させ、その画像を毎秒100フレームで計測した。そしてセンサからの受信出力電圧を、A/D変換器、ワークステーションを用いて、開口合成法による信号処理により3次元画像を再構成した。得られた画像を図11に示す。ステンレス球が水槽に落下した際に生じる水面の乱れが初期画像に捕らえられている。そして時間経過と共に乱れが収まりステンレス球だけの動きを確実に表示されている。

6. まとめ

バルク型PZT超音波振動子と音響整合層により構成された小型超音波センサと、アナログ信号増幅回路を一体化したIC一体化超音波センサを作製した。このIC一体化超音波センサの受信特性は、ICを内蔵しない内製センサと比較してSN比が約40dB程度、市販センサと比較してSN比が20dB以上良く、高感度、高出力特性が得られることがわかり、微小な超音波の受信が可能であることがわかった。またIC一体化超

音波センサの応用例として、リングアレイIC一体化超音波センサを作製し、従来センサでは感度が低く観測が難しかった水中を動く球の開口合成法による3次元画像を表示できることがわかった。今後の課題として、実用化にむけて、画像の高解像度化が必要であるが、現在、高感度センサの開発、アレイ配置位置の検討、信号処理の高度化に取り組んでいる。

謝辞

本研究は大阪府先導的研究「スーパーアイイメージセンサ」プロジェクトの一環として行われた。プロジェクトリーダー濱川圭弘立命館大学教授、特別研究員有田滋博士はじめ研究員諸氏、大阪府研究開発型企業振興財団の関係者各位に感謝する。

参考文献

- 1)H.Tojo, O.Oshiro, K.Chihara, M.Asao: Jpn.J.Appl. Phys., 33, 3162-3165(1994)
- 2)大城理, 東條博史, 千原國宏: システム制御情報学会論文誌, 8, 344-349(1995)
- 3)南部雅幸, 大城理, 眞溪歩, 千原國宏: 第40回システム制御情報学会研究発表講演会講演論文集, 197-198 (1996)
- 4)眞溪歩, 藤本直登志, 南部雅幸, 近藤敦士, 大城理, 千原國宏, 浅生雅人: 電学論 E, 117, 359-363(1997)
- 5)山本美明: 超音波基礎工学, 日刊工業新聞社(1981)

ゾル-ゲル用有機顔料の熱分析

Thermal Analysis on Pigment for Colored Sol-Gel Glass

櫻井 芳昭* 木本 正樹* 夏川 一輝**
 Yoshiaki Sakurai Masaki Kimoto Kazuki Natsukawa
 中澄 博行***
 Hiroyuki Nakazumi

(2000年7月7日 受理)

The novel process for colored glass bottles and glass sheets by the sol-gel coating method using organic colorants has been developed. The color coating glass changed to colorless when they were heated at 400 °C. Products in the thermolysis of typical organic pigments for sol-gel colored coating of glass bottles, diketopyrrolopyrrole (C.I. Pigment Red 254), copper phthalocyanine (C.I. Pigment Blue 15:3), and disperse solutions containing those organic pigments, were analyzed with thermal gravimetric (TG) analysis, X-ray diffractometer, IR spectrometer, and GC-Mass spectrometer. Carbon dioxide and water were mainly detected by the IR spectroscopic analysis of the decomposed gasses in thermolysis of the organic pigments at 550 °C. When copper phthalocyanine were heated under the atmosphere until 1000 °C, copper turned to copper oxides as residue in the thermolysis. Actually, copper (I) oxide derived from these pigments were confirmed in silica matrix by X-ray diffraction and TG analysis. In the GC-Mass analysis of the products from convenient thermolysis of organic pigments in a small glass tube, some substituted benzene derivatives were detected.

キーワード：地球環境，リサイクル，着色ガラス，ゾル-ゲル着色法，有機顔料

1. 緒言

ガラスを着色させる新しい方法として、有機顔料を用いたゾル-ゲル着色法が開発されてきた^{1,3)}。この着色方法は、ガラス表面に着色した被膜をコーティングするもので、その着色成分に有機顔料を利用し、被膜の主成分はゾル-ゲル法で得られる二酸化ケイ素のゲル膜を使用する。この着色方法は、現在カラーディスプレイの高画質ブラウン管やカラーフィルターの新しい製造法に応用されている^{4,5)}。また、この着色技術を活用したリサイクルが容易な着色ガラスびんの新しい製造法も開発されている^{6,7)}。このような方法で製造された着色ガラスびんは、400℃以上に加熱することで、着色成分が分解し、どのような着色ガラスでも無色透

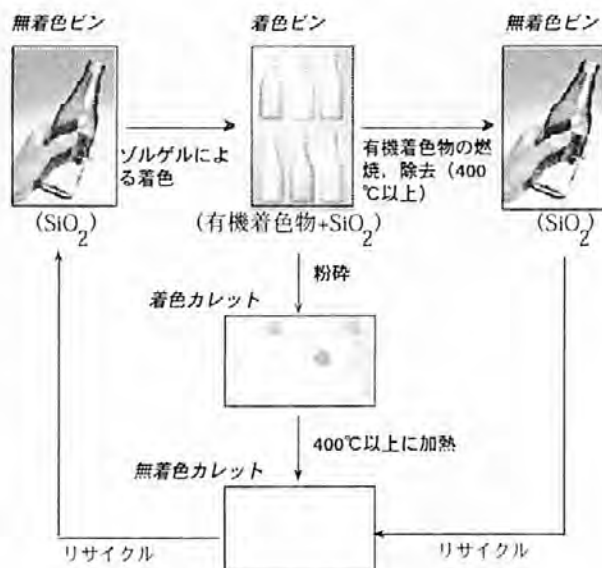


図1 ガラスビンリサイクルシステム
 The recycle system for glass bottles

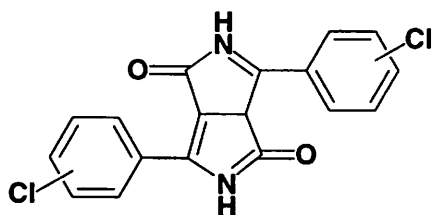
* 材料技術部 有機材料グループ
 ** 業務推進部 研究調整課
 *** 大阪府立大学 工学部

明に戻すことができ、リサイクルの際には色別回収の必要もなく着色ガラスのリサイクルが容易となる(図1)。このような分野に有機顔料を応用する場合、熱分解で有害物質を排出しないことが必要となる。しかしながら、有機染料や有機顔料の高温での熱分解や有機-無機複合薄膜の熱分解に関する研究報告は極めて少ない。そこで、本研究では、これら材料の熱分解に関する基礎的特性を明らかにするために、ゾル-ゲル着色に用いられる有機顔料とその分散液成分を熱重量分析、赤外線熱分解炉を用いて検討した。また、熱分解生成物をX線回折分析、質量分析によって明らかにした。

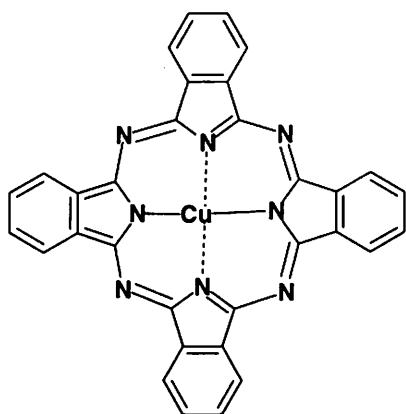
2. 実験

(1) ゾル-ゲル着色用有機顔料および分散液

ゾル-ゲル着色用有機顔料として、市販のジケトピロピロール(C. I. Pigment Red 254, 顔料1)および銅フタロシアニン(C. I. Pigment Blue 15:3, 顔料2)を用い、また、これら顔料を2.5%、分散剤を2.5%含む2-プロ



顔料1
ジケトピロピロール C. I. Pigment Red 254
(赤色)



顔料2
銅フタロシアニン C. I. Pigment Blue 15:3(青色)

図2 実験に用いた顔料の名称および構造式
The chemical structures of the pigments

ピルアルコール溶液とした顔料分散液は富士色素製のFUJI ASLシリーズのものを用いた。ゾル-ゲル分散液としては、重量比でフェニルトリメトキシシラン(PTMS):2-プロピルアルコール:水:有機顔料=1:11:0.2:0.1となるよう調整した溶液に触媒量の酸を加え、室温で2時間攪はんした溶液を使用した。

(2) 熱重量分析およびX線回折の測定

測定試料として、顔料1, 2の粉末2mgまたは顔料分散液またはPTMSを含むゾル-ゲル分散液から溶媒をエバポレーターで除去した残渣10mgを用いた。測定は、セイコー電子製熱重量計EXSTAR6000を用いて、室温から1000℃まで加熱したときの重量変化を計測した。測定条件は、アルミナを標準物質として、混合キャリアーガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流し、昇温速度20℃/minであった。また、1000℃まで加熱後、残渣の粉末を理学電機製RINT2500を用いてX線回折測定(CuのK α 線を使用)をした。

(3) 熱分解で発生するガスの分析

熱分解で発生するガスの分析は、顔料分散液5 μ lをサンプルびんに採取し、600℃に加熱して発生するガスを日本電子製質量分析計JMX102A(キャピラリーカラム:HP-5; キャリヤーガス:He/ 50ml/min)で分析する方法と真空理工製赤外線ゴールドイメージング炉MR-39Hを用いて、分散液の350℃または800℃加熱した時発生するガスを同じ質量分析計で分析する方法で行った。赤外線加熱炉を用いる場合、液体試料は100 μ lを赤外線加熱炉の直径8mmの所定の位置に採取し、はじめに85℃で5分間加熱して溶媒を除去した後、6ないし12秒で350℃または800℃に急速加熱し、発生するガスを直接質量分析計に導入して測定を行った。なお、分解ガスの赤外分光分析は、熱重量分析時の550℃で発生したガスを直接赤外分光光度計(Perkinelmer IR7)のガス用セルに導入して測定を行った。測定は、混合キャリアーガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流して行った。

3. 結果と考察

(1) ゾル-ゲル着色用有機顔料および分散液成分の熱重量分析

ゾル-ゲル着色用有機顔料として用いた顔料1, 顔料2およびこれらの顔料を含む分散液から溶媒を除去した固形分の熱分解重量分析(T-G)の結果を図3~6に示す。なお、測定条件は、アルミナを標準物質として、混合キャリアーガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流し、昇温速度は20℃/minである。

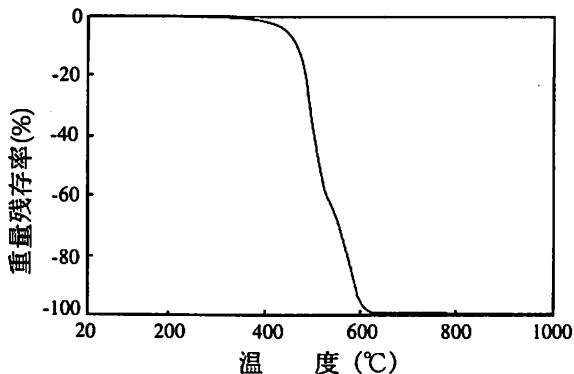


図3 顔料1の熱重量曲線
T-G curve for the pigment 1

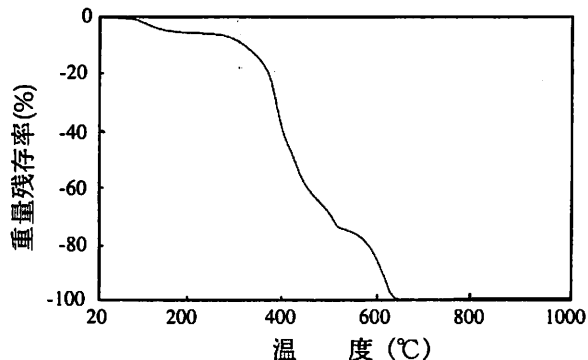


図4 顔料1を含む分散液から溶媒を除去したものの熱重量曲線
T-G curve for the solid matter obtained by drying the dispersed solution including pigment 1

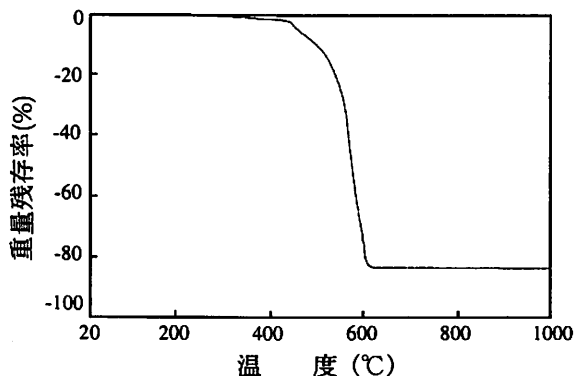


図5 顔料2を含む分散液から溶媒を除去したものの熱重量曲線
T-G curve for the solid matter obtained by drying the dispersed solution including pigment 2

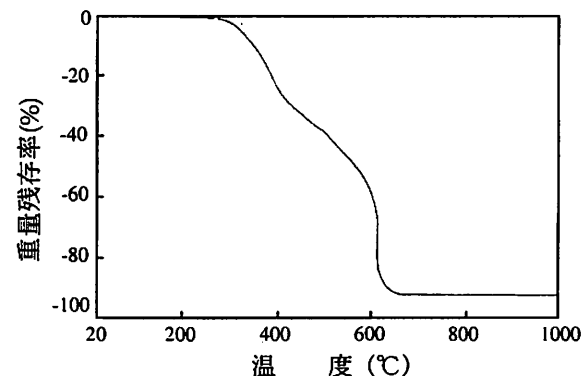


図6 顔料2を含むゾル-ゲル分散液から溶媒を除去したものの熱重量曲線
T-G curve for the solid matter obtained by drying the dispersed sol-gel solution including pigment 2

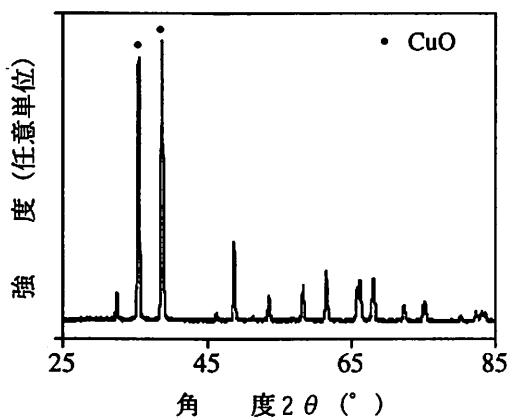


図7 顔料2を含む分散液の燃焼後の残渣のX線回折図 X線: CuK α 線
X-ray diffraction pattern of the ash obtained by a combustion of the dispersed solution including pigment 2 (X-ray: CuK α)

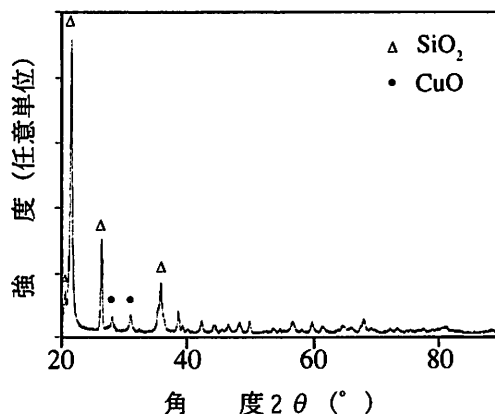


図8 顔料2を含むゾル-ゲル分散液の残渣のX線回折図 X線: CuK α 線
X-ray diffraction pattern of the ash obtained by a combustion of the dispersed sol-gel solution including pigment 2 (X-ray: CuK α)

顔料1単独では、400℃から重量減少が認められ、この温度から分解または昇華が生じているものと思われる。また、顔料1を含むゾル-ゲル分散液では、100～400℃の間でも一部重量減少が認められることから、この減少は微量の2-プロピルアルコールの蒸発、アルコキシシラン中の有機成分の熱分解、分散剤の熱分解によるものと考えられる。このゾル-ゲル分散液の熱分解後の残査は約2%であった。

顔料2だけの熱分解で15.2%の残査が認められた(図5)。この残査のX線回折分析を行ったところ図7のデータが得られた。既知物質のX線回折パターンとの照合で、この残査のパターンは酸化銅(II)(CuO)と一致した。顔料2に含まれる銅がすべて酸化銅に酸化された場合の計算値は、13.7%となることから、実験値とほぼ一致し、顔料2は空気中での熱分解により含まれる銅イオンはすべて酸化銅(融点1236℃)になると考えられる。また、顔料2を含むゾル-ゲル分散液では、200～400℃ですでに熱分解が始まり、1000℃まで加熱しても残査が7%程度認められた(図6)。この残査のX線回折パターンは図8のようになった。既知物質のX線データとの照合からこの残査は、微量の酸化銅(II)を含む二酸化ケイ素であることがわかった。

また、他の金属を含む顔料の熱分解では、金属イオンはいずれも酸化されて金属酸化物として残存することから⁹⁾、ガラスの熔融温度でも気散することなく金属酸化物としてガラス組成の中に含まれる可能性がある。しかしながら、300mlのガラスびん(重量200g)を本研究で用いたゾル-ゲル分散液を用いて着色する場合、使用する塗布液は、その膜厚から750mg程度と考えられ、ガラス1本当たりに残存する遷移金属酸化物

は、先の熱分析の結果から14.25 ppm程度となる。この値は、無色のガラスびんに含まれる他の金属イオンの値に比べ、無視できるほど小さい。たとえば、英国無色ピンの組成は、 Al_2O_3 : 0.32%, Fe_2O_3 : 0.08%, Na_2O : 14.35%, K_2O : 1.35%, CaO : 9.85%および残り SiO_2 である⁹⁾。ここで、着色に影響を与えるイオンは Fe^{3+} イオンであるが、先ほどの遷移金属酸化物の量と比べると、きわめて大きいことがわかる。また、銅が一価のイオンとして存在すれば、無色である。

(2) ゾル-ゲル着色用有機顔料の熱分解生成物の分析

有機顔料の熱分解生成物の分析は、熱重量計の熱天秤上で発生するガスを赤外分光光度計に直接導入する方法と電気炉または赤外線炉で所定温度に試料を加熱し、発生するガスを捕集し、ガスクロマトグラフが備わった質量分析計で分析する方法で行った。

T-G測定時の発生するガス分析では、顔料1の550℃付近で発生するガスの赤外吸収スペクトルを測定した。顔料1の結果を図9に示す。3500～3800 cm^{-1} に H_2O の伸縮振動、2300～2400 cm^{-1} に CO_2 の伸縮振動が強く認められることから、顔料1の加熱燃焼により H_2O と CO_2 が主に発生し、他の分解ガスは赤外吸収スペクトルでは認められなかった。測定は、混合キャリアガス(窒素:酸素=4:1)を毎分200ml流して行った。

顔料1を含む分散溶液を600℃に加熱したときに発生するガスの質量分析結果を図10に示す。質量分析から推定される微量の分解生成物は、多種類のクロロベンゼンやさらに脱クロル化したフェノールやアセトフェノンであった(表1)。一方、顔料2を含む分散溶液の600℃での熱分解では、ベンゾニトリル、テレフタルニトリル、フタルイミドが主な微量分解生成物とし

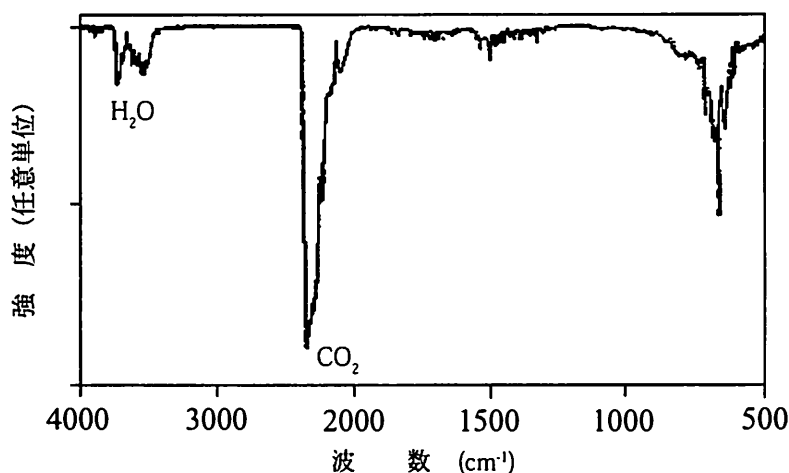


図9 顔料1を550℃で燃焼したときに発生するガスの赤外スペクトル
FT-IR spectra of the gas combusted at 550°C of pigment 1

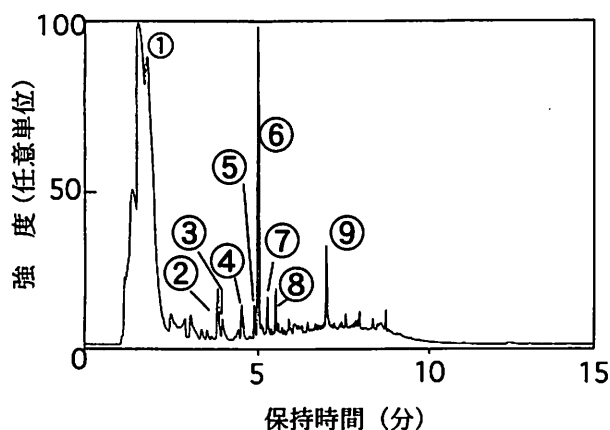


図10 顔料1を含む分散液を600℃程度に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram combusted at 600°C for the dispersed solution including pigment 1

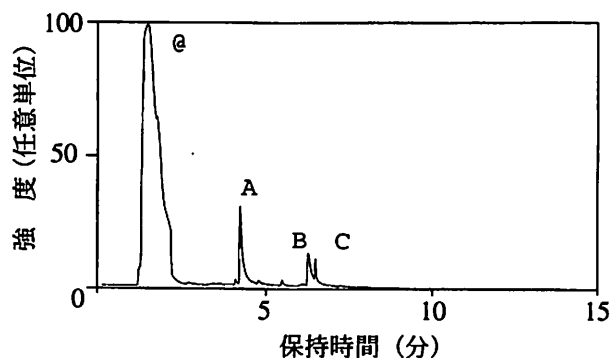


図11 顔料2を含む分散液を600℃程度に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram combusted at 600°C for the dispersed solution including pigment 2

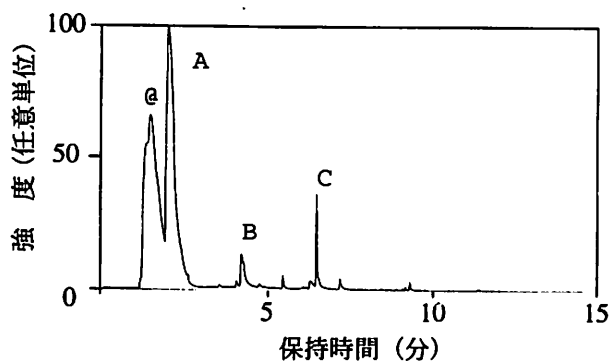


図12 顔料2を含むソル-ゲル分散液を600℃程度に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram combusted at 600°C for the dispersed sol-gel solution including pigment 2

表1 顔料1を含む分散液から発生すると推定される化合物

The presumed compounds from the combustion of the dispersed solution including pigment 1









ピーク番号	推定される化学構造と名称
①	空気
②	 m-クロロトルエン
③	 フェノール
④	 アセトフェノン
⑤	 4-クロロベンズアルデヒド
⑥	 3-クロロベンズニトリル
⑦	 p-クロロフェノール
⑧	 4'-クロロアセトフェノン
⑨	 2-クロロベンズアミド

表2 顔料2を含む分散液から発生すると推定される化合物

The presumed compounds from the combustion of the dispersed solution including pigment 2







ピーク番号	推定される化学構造と名称
①	空気
②	 ベンズニトリル
③	 テレフタロニトリル
④	 フタルイミド

表3 顔料2を含むソル-ゲル分散液から発生すると推定される化合物

The presumed compounds from the combustion of the dispersed sol-gel solution including pigment 2

ピーク番号	推定される化学構造と名称
①	空気
②	 ベンゼン
③	 ベンズニトリル
④	 フタルイミド

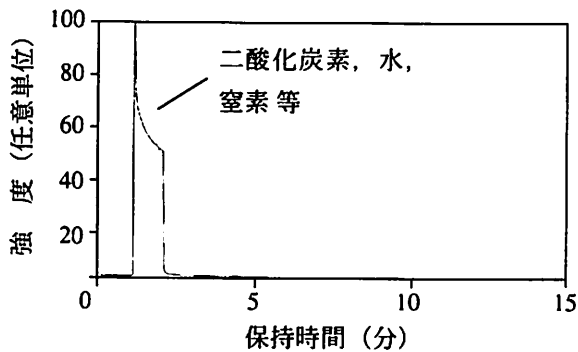


図13 顔料1を含むゾル-ゲル分散液を溶媒除去後直接800℃に加熱したときに発生するガスのクロマトグラム

The gas chromatogram of the combustion gas at 800°C for the dispersed sol-gel solution including pigment 1

て検出された(図11および表2)。また、顔料2を含むゾル-ゲル溶液では、ベンゼン、ベンゾニトリル、フタルイミドが主成分となった(図12および表3)。表1～3中の化合物は、図10～12中に示した各ピークの質量スペクトルを米国 商務省 国立科学技術研究所(NIST)所有の質量スペクトルと照合し、類似性が高かった化合物である。なお、分散剤の熱分解生成物は、350℃での熱分解で観察され、いくつかのブチルエステルが検出されたが、これら誘導体は600℃での熱分解では認められなかった。しかしながら、顔料1を赤外線炉で800℃まで瞬時に加熱すると微量分解生成物の発生は認められず、すべて二酸化炭素、水、窒素等に分解燃焼すると考えられる(図13)。

4. 結 言

ガラスびんの着色に用いるゾル-ゲル着色用有機顔料の熱分解生成物を分析するために、代表的な顔料として、ジケトピロロピロール(C.I.PigmentRed254)、銅フタロシアニン(C.I.PigmentBlue15:3)、それらを含む分散液の熱分解挙動について調べた。これら顔料の熱重量分析、X線回折分析の結果から、銅フタロシアニンに含まれる銅元素は1000℃の加熱でも酸化銅(II)などの金属酸化物として残留し、ゾル-ゲル分散液の熱分解でも二酸化ケイ素の中に微量の金属酸化物として一部残存することが明らかとなった。

550℃のこれら有機顔料の熱分解では、大部分、二酸化炭素、水に燃焼分解することが、分解ガスの赤外分光分析から明らかとなった。しかしながら、塩素原子を含む赤色顔料の熱分解から、多置換塩素芳香族化合物が微量ながら認められた。

これらのことを考慮に入れると、着色ガラスびんの燃焼は、リサイクルを考えた場合、ガラス熔融温度(1300℃)以上の高温炉あるいは瞬時加熱が可能な炉で行い、環境に影響を及ぼす顔料の発生を抑えることが非常に重要である。

謝 辞

本報告は、平成9～11年度地域コンソーシアム研究開発事業の一環として、NEDOから委託された研究成果の一部である。

参考文献

- 1) H. Nakazumi, S. Amano, S. Sakai: Proc. SPIE (Sol-Gel Optics III), 2288, 356 (1994)
- 2) H. Nakazumi, T. Itoh: J. Soc. Dyers Colour, 111, 150 (1995)
- 3) 技術情報協会編：有機・無機ハイブリット材料技術資料集 pp. 208-214 (1999)
- 4) 伊藤武夫, 松田秀三, 清水和彦：東芝レビュー, 45, 831 (1990)
- 5) H. Tsushima, M. Kawabata, I. Sumiyoshi, M. Yokoyama: SID 94, DIGEST, 936 (1994)
- 6) H. Nakazumi, T. Ikai, K. Tadanaga, T. Minami, M. Ueda, M. Funato, H. Kanazawa, Proc. XVIII Int. Cong. on Glass, pp.112-117(1998)
- 7) H. Nakazumi, K. Ishii, Y. Sakashita, T. Ikai, K. Tadanaga, T. Minami, M. Ueda, M. Funato, H. Kanazawa, K. Natsukawa, Y. Sakurai: Proc. 2nd Int. Coating on Glass 1998, pp. 114-119 (1998)
- 8) 櫻井芳昭, 夏川一輝, 中澄博行：色材研究発表会講演要旨集, p71-72 (1998)
- 9) 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代 仁編：ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 618(1963)

ネットワークシステムとデータベースの設計

第5報:ニット加工業におけるパソコンネットワークシステムの開発

Design of Network System and Database

5th Report; Development of Production Management System on Personal Computer Network for Knit Industry

竹田裕紀* 君田隆男** 中辻秀和***

Hiroki Takeda Takao Kimita Hidekazu Nakatsuji

(2000年7月7日 受理)

The production management system on personal computer network for knit industry has been developed. The system has been constructed by using personal computers as a server and ten terminals in the office. The management in the knit industry under this research is very complicated and is very hard to be computerized. The different unit systems are used in the raw yarn and fabrics. This research reports how to design database, structure of personal computer network and production management system in the knit industry. The easy way for office workers to restore the system from trouble state is also shown. This system is developed by database-soft SQL SERVER for a server and ACCESS (made by Microsoft corp.) for terminals.

キーワード：ネットワークシステム，データベース，生産管理，ニット加工業，パソコン

1. はじめに

最近の情報機器の進展によりパソコンネットワークシステムで社内情報化を目指す企業が増えている。大企業に比べて中小企業の業務内容は、定型的で情報化し易いものから複雑で情報化の困難なものまで多岐にわたっている。本研究で対象とした企業は、中小企業の多いニット加工業であり、原料（糸）から最終製品（布地）に至るまで種類が多いこと、生機きぼたと呼ばれる編まれたニット生地が取引状況により、反，kg，mなどの異なった単位を使うこと、外注加工が多いこと、原料や中間製品の在庫管理を厳密にしなければならないことなど、情報化し難い状況にある。

当該企業は、10数年前からオフコンにより受注や外注加工、請求回収などの業務管理を行ってきたが、コンピュータ内に蓄積されてきた情報を一覧表やテキストファイルとして利用することが困難であった。コンピュータの西暦2000年問題や蓄積情報の共有利用などの必要性から、今回、情報共有が容易に行うことができるパソコンネットワーク型生産管理システムの開発に取り組んだ。

上述のような複雑な業務を情報化するには、それに適したシステム構築（データベースの設計）が必要である。本システムでは、受注や納品、請求といった一区切りの処理ごとに一つのデータベースを対応付けするような設計方法により、複雑になりがちなデータベースを簡潔な項目のデータベース群にまとめることができ、随時必要な情報を容易に取り出すことができる。これにより受注や納品への対応が迅速にできるようになり、製品の生産過剰の防止、不良品の管理、受

* システム技術部 情報処理グループ
 ** システム技術部 映像・音響グループ
 *** 企画部 情報管理課

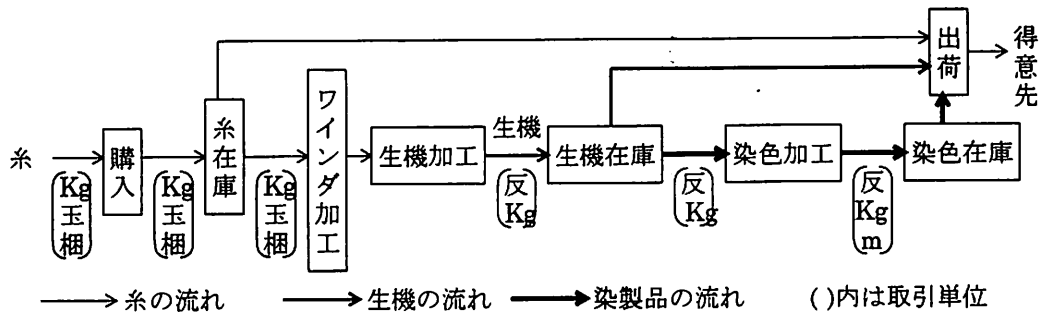


図1 ニット加工業(モデル企業)における物の流れ
Flow of materials and products in knit industry

注段階での利益の把握など通常の営業活動を支援する生産管理システムを構築できた。また、生産管理システムは日常業務で稼働しており、停止すると日々の業務に支障をきたす。業務中はハードディスクのバックアップを行い、トラブル発生時にはバックアップデータを用いて復旧させるのが通常であるが、これには専門知識が必要となり、中小企業では人材面で難しい問題がある。本システムでは、データベースサーバへのアクセス方法の切り替えにより、バックアップ専用の装置(テープやハードディスクユニット)を必要とせず、トラブル発生時には、担当者によって容易に復旧できる手法を開発したので報告する。

なお、本研究はネットワークシステムとデータベースの設計に関する一連の研究に続くものである²⁻⁵⁾。

2. ニット加工業の特徴

ニット加工業は、得意先からの受注後、図1に示すように原料の糸を購入し、ワインダ加工と生機加工により生機を製造し、その後染色加工を行って染製品として出荷する。なお、糸、生機の一部はそのまま製品として出荷する場合もある。とくに当該企業では、糸を購入するだけでなしに得意先から原材料を預かったり、外注先に支給する原材料の管理、原料、製品を国内外から直接仕入れて加工せずに販売する商社的営業、得意先へ独自の製品を企画提案するなど、製造だけに限定しない多くの業務を行っている。

製造工程では、次のような特徴がある。

- ①取り扱う原料や製品の種類が多岐にわたり、種類ごとに加工工程が異なるため工程管理が難しい。
- ②同一の原料・製品でも商習慣もあって取引先や取引状況によって単位が異なる。図1に示すように、糸には、kg、玉、梱が使われ、生機は、反やkg、mなどの単位で取引される。例えば、生機では生地面積が同じでも、使用する糸の量により厚みや風合いが異なるので反あたりの糸の使用重量で取引したり、得意先で衣

類などの最終製品の製造で一当たり製造できる製品数が重要な場合は、mで取引する。その他外注先への加工賃の支払いには、kgかmを用いる。このため、kg、反、m、玉、梱などの換算が複雑になり数量管理が難しい。

③加工前後で単位が異なる。例えば、生機加工では、加工前の糸はkgを用いるが、加工後は反になる。

④加工工程で恒常的にロスが発生する。このため糸の投入量より加工後の生機の生産量(重量)が、編むときに発生するロスにより軽くなる。ロス率が一定でないため、原料の推定使用量の算出が難しく、在庫管理がやり難い。

⑤ニット製品の特性から似ている製品では型番が異なっても代替が可能であるため、型番ごとの厳密な在庫管理がやり難い。

⑥中間在庫品として保管していても商品として出荷する場合があります、在庫管理がやり難い。

また、得意先や外注先との関係で次のような特徴がある。

①得意先と営業担当者との取引関係が強い。特にモデル企業ではこの傾向が強く、担当者の不在時には、得意先や外注先からの問い合わせに対応できないという問題があった。

②価格に占める材料費の割合が高いため、外注先に預けてある自社分の原料や製品の管理を厳密に行う必要がある。しかし製品や原材料の動きを、人手により常時管理するのは困難であり、半期に一度の棚卸が限度であった。

以上の特徴に見られるようにニット加工業の物や情報の流れが複雑なため、本システムの開発では、物の動きを中心に情報の流れを把握し、上述したデータベースの設計を行うことで、随時、製品の在庫量が把握でき、原料・製品の管理が容易に行えるシステムを構築した。

3. システムの概要

本システムは、図2に示すように、パソコンサーバを中心とし、端末機10台からなるパソコンネットワーク型生産管理システムである。ネットワークケーブルは10BASE-Tである。サーバは、DELL社製のパソコンである(1999年11月導入、CPUはPentiumIII600、メモリ512M、価格は70万円程度)。データベースソフトは、サー

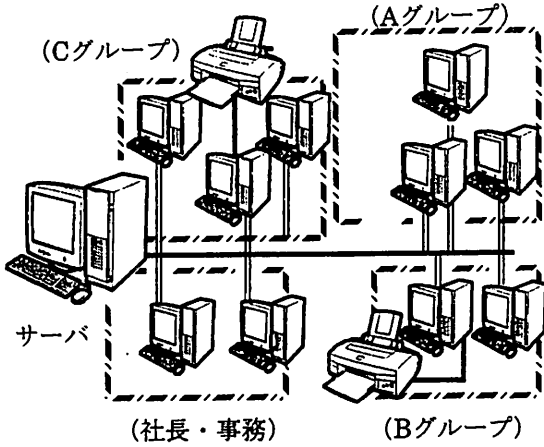


図2 ネットワーク構成図

Structure of personal computer network system

バにはSQL SERVER (マイクロソフト社製) を、端末機にはACCESS (同社製) を用いる。それぞれの端末機の設置にあたっては、営業担当者と得意先の結びつきの関係上、図2のグループA~Cのように3名の営業担当者の各々にアシスタント1~2名を配置してグループ毎に端末機を設置し、営業担当者が不在でもアシスタントだけで適切な応対が取れるようにしている。

4. 生産管理システムの概要

本システムの物と情報の流れの概要を図3に示す。図中の実線は物の流れで細矢印は原料の糸の流れを、中矢印は生機の流れを、太矢印は染製品の流れを示す。点線は情報の流れで得意先からの受注、糸購入、生産計画、加工、外注、在庫、納品の処理が行われ、その後、請求、回収処理と財務管理が行われる。これらの処理を行うためのシステム構成を図4に示す。図4の第一レベルは、受注や納品といった業務管理のひとくくりであり、その下の第二レベルで具体的な作業を実施する。第二レベルの処理を行うことで蓄積された情報は、加工・外注に関する情報分析や不良品の分析、ロス分析の他、受注情報を基に行う利益予想分析、納品情報を用いた実利益分析や財務管理など経営に関する分析用の基データとして活用する。

5. 本システムの特徴

(1) データベースの設計

データベースの設計は、プログラムの効率化、システムの安定性、信頼性、拡張性の容易なことはもとより、蓄積情報の利用が容易なこと、ユーザにとって使いやすいことなどすべての問題に関わってくるので、理論通りにひとつの方法で設計できるものではない。むしろ実際の状況に適した方法を考える必要がある。

データベースの設計方法として、大きく次のような二つの方法(A)、(B)に分けることができるが、本システムでは、主として(A)の方法を用い、状況によって(B)の方法も加味した。これら2つの種類の設計方法の概要を述べる。

(A) 相対的独立を考慮したデータベースの設計

この方法は、図4のシステムを例にとると第二レベルでの処理ごとにデータベース(以下DBと略称)を設計するやり方である。ここで相対的独立とは、第二レベルでの処理を更新した場合、該当する一つのデータベースのみが更新され、他のデータベースは影響を受

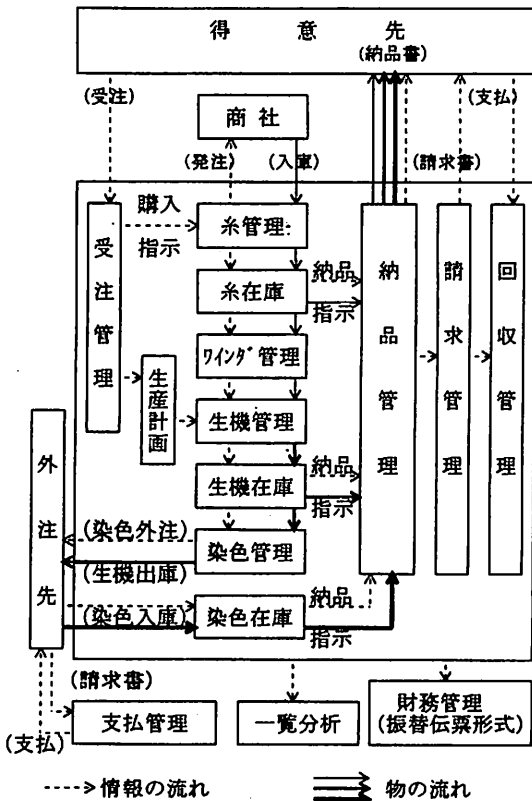


図3 ニット加工業における生産管理システムの概要
Outline of production management system for knit industry

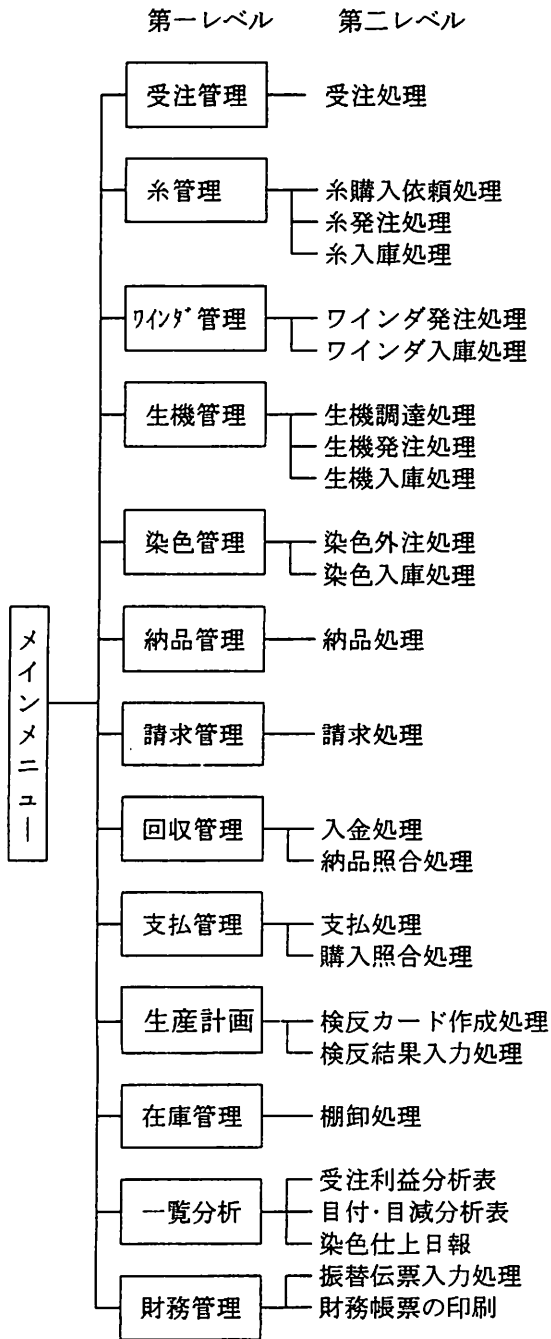


図4 システム構成

Structure of production management system

けないことである。この影響しないことを相対的独立と名付けている。

例えば染色管理であれば、染色外注処理に関連する情報項目だけで染色外注実績DBを設計する。次の工程である染色入庫処理でも同様に染色入庫実績DBを設計する。ただしこれらの二つの処理の間に当然関連付けが必要となるので、このため入庫処理よりも前工程である外注実績DBの主キー（レコードを特定する項目で、この場合は染色外注処理IDで自動採番）を染色入庫実績DBに持たせることで関連付けする。

実際には入庫処理での入力に際して、前工程のどの

外注処理が該当するかを一覧表などを用いて利用者を選択させ、その情報を主キーで代表させて入庫実績DBに保存する。

このようにデータベース間を主キーで関連付けするだけなので、それぞれの処理にデータ訂正が生じても互いのデータベースに影響することはない。

(B) 複数の処理をまとめたデータベースの設計

(A)の設計方法では、業務を細かく分けすぎると第二レベルの処理数が多くなり、入力の手間が増えるばかりかデータベースの数が増え、検索時の応答が悪くなる。このためデータベース作成時に幾つかの処理をひとまとめにする方が効率的な場合がある。

(B)の設計方法は複数の処理をひとまとめにするやり方であり、当然まとめる処理の範囲が問題になる。

本システムでは、糸管理での糸購入依頼処理と糸発注処理をまとめてひとつのデータベースでデータ管理している。糸の購入依頼処理では、どの仕入先から、どの品番を、幾つ、いつまでに必要か（納期）等々の項目を入力する。次の糸発注処理では、前工程の糸購入依頼処理での入力情報に基づき商社へ発注する。

(A)の設計方法では、糸購入依頼実績DBと糸発注実績DBの二つのデータベースを設計することになるが、モデル企業では、営業担当者ごとに糸の購入・発注が行われているため、糸購入依頼処理の入力情報は、発注処理の情報と同一になるので二つのデータベース間で情報項目（フィールド）が重複し、訂正作業では処理が二重手間になる。このため(B)のひとつのデータベースに設計する方法が効率的になる。

(B)の設計方法は、複数の処理をひとまとめにするため扱うデータベースの数が少なくすみ、プログラミングは容易に行える。住所録管理や納品だけや請求だけと言った第二レベルの処理を単独で管理する場合などの小規模なシステムに適している。

しかし複数の処理をひとまとめで設計するためデータベースの管理項目が多くなり過ぎる問題がある。また、ひとまとめにした処理の一部にシステム変更が生じた場合、データベースの設計に立ち戻る必要があり、それまで開発したシステムに与える影響が(A)の方法に比べて大きい。

在庫管理に関するデータベースの設計についても(B)に比べて(A)の方法がよい。たとえば(A)の方法を用いた在庫管理では、図5に示すようにそれぞれの処理が独立したデータベース構造のため、原料や製品の増加、あるいは減少をそれぞれ独立して算出できる。現在庫数は、これらの算出した結果の総和として求め

管理	糸管理	ワインダ管理		生機管理 (自社・外注)				染色管理		納品管理
処理	糸入庫	ワインダ外注	入庫	自社加工	入庫	外注加工	入庫	外注	入庫	納品処理
糸	↑	↓ (↑)	↑ (↓)	↓ (↑)	×	↓ (↑)	×	×	×	↓
生機	×	×	×	×	↑ (↓)	×	↑ (↓)	↓ (↑)	×	↓
染色	×	×	×	×	×	×	×	×	↑ (↓)	↓

注1) 自社物品の在庫量の増減を↑ (増加)、↓ (減少) で表す。
 注2) () 内の矢印は外注先での物品の在庫量の増減を表すので自社とは反対方向になる。
 注3) ×は、在庫の増減に関係のない欄である。

図5 在庫の増減
 Increases and decreases in inventory:

られるので、在庫管理は容易にできる。

(2) 連動処理

一般にひとつの処理ごとに入力・訂正などの操作が必要となるが、ここでの処理は、物と情報の流れが異

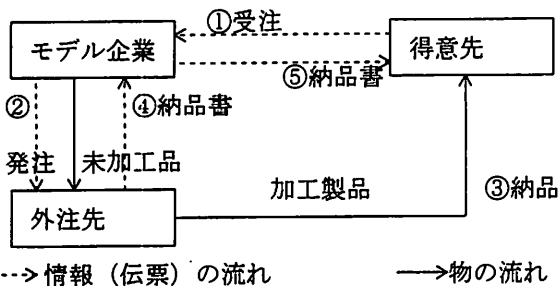


図6 企業・外注・得意先間の物 (生機・染色品) と情報の流れ

Flow of materials and products among the company and customer

なるケースで、形式上はふたつの処理を必要とするものの実際にはひとつの操作で行うもので、その場合の方法を連動処理と呼んで一般の処理と区別する。

図6に示すように外注先に発注した未加工品は、加工後直接得意先へ納品するケースはよく見られる。

- これを情報と物の流れから見れば図6で
 - 手順①得意先から受注を受ける。
 - 手順②外注先へ発注する。図4の染色管理の染色外注処理が行われる。
 - 手順③外注先から得意先へ製品を納品する。
 - 手順④得意先への納品完了を示す納品書を外注先から受ける。これから図4の染色入庫処理を行う。
 - 手順⑤得意先に対する納品書の発行処理を行う。
- となる。ここで実際の物 (製品) の流れは得意先への直接納品③と一つであるのに対して、情報の流れは、④と⑤の二つの処理を行う必要がある。本システムではこれら二つの処理を一度の操作で行えるようにプログラムを作成し、作業の効率化を図った。

6. メンテナンス

本システムでは、CS (クライアント・サーバ) 方式とファイルサーバ方式の二つのデータベースの利用形態を用いて、データベースシステムを構築している。

通常のデータベースサーバの利用方式は、図7に示すようにSQLサーバを利用し、CS方式と呼ばれる問い合わせ (サーバへの検索の依頼) とその応答という方式でデータベースを利用している。バックアップのた

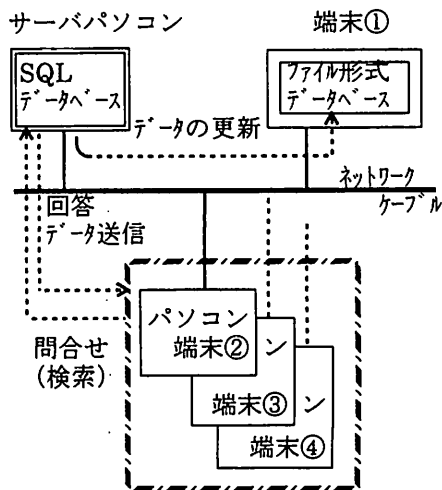


図7 通常のデータベースの利用方式
 Method of using database in case of normal operation

めのデータ更新はハードディスクではなく、端末機①のファイル形式のデータベースを用いて行っている。この方式は取り扱うデータ量や端末数が増加しても、次に示すファイルサーバ方式に比べて安定した応答が得られる。しかしこの方式はサーバOSであるWindowsNTサーバの設定や、このOS上で稼動するSQLサーバの設定を必要とする。この二つの設定を現場担当者に担当させるには、ネットワークに関する専門的な知識と経験が必要になり、中小企業では重荷になることが多い。

本システムの運用方法は、通常は図7のCS方式で運用し、トラブルが発生した場合は、図8に示すように

ファイルサーバ方式に切り替えて臨時的に運用する。切り替え方法は、端末機の画面上に、CS方式で稼働する生産管理システムとファイルサーバ方式で稼働する生産管理システムのアイコンをそれぞれ用意し、障害発生時にファイルサーバ方式のアイコンを選択・クリックして起動する。こうしてトラブル中でもファイル形式のデータベースをサーバにして稼働を続けることができるので、その間にSQLサーバを復旧すればよい。

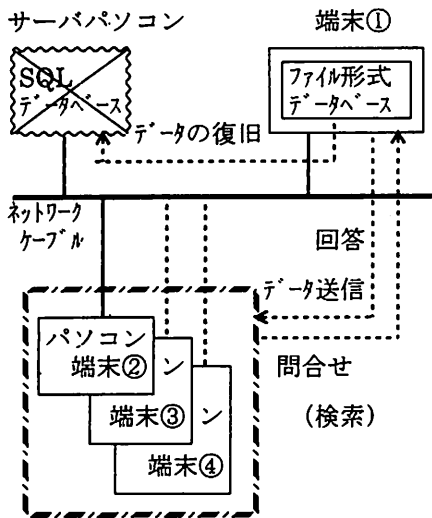


図8 メンテナンス時のデータベースの利用方式
Method of using database in case of maintenance

ここで問題となるのは、ファイルサーバ方式でサーバとなる端末機①のデータベースの最新性であるが、バックアップに時間が掛かるため、現在は深夜にバックアップを取っている。このためトラブルが発生すると前日のデータベースの状態に戻るため、当日業務を再入力する必要がある。

なお図8のファイルサーバ方式は、Windows98上で稼働するソフトを利用するので、CS方式のような専門的知識を必要としないで運用できる。しかしCS方式でないため取扱いデータ量が増加した場合、検索時の応答に問題が生じることがある。

7. おわりに

本報では、パソコンサーバを中心とし、端末機10台も一緒に事務所に設置したニット加工業のパソコンネットワーク型生産管理システムの開発事例について報告した。モデルとしたニット加工業では、原料の糸と製品の生地がそれぞれ異なった単位 (kg, 反, m, 玉, 梱) を持っていること、製造だけでなく得意先への企画提案を行っていること、原料と製品の在庫管理など複雑な管理を行っている。また、営業面では得意先と営業担当者との関係が強いのも特徴である。

本研究ではこのような特徴を持ったニット加工業を生産管理するためのデータベースの設計方法および機器構成やシステム構造について述べた。また、システムのトラブル発生時にネットワークに関する専門知識の少ない現場担当者でも容易にメンテナンスできる方法を工夫した。

本システムは、サーバにはデータベースソフト SQL SERVER, 端末機ではACCESS (マイクロソフト社製) を用いて開発した。

本報で明らかにしたパソコンネットワーク型生産管理システムの開発方法^{2~5)}は、これまでの一連の研究報告と同様にニット加工業以外の中小企業に適用可能な生産管理システムである。

参考文献

- 1) 吉田総夫, EWSによるネットワーク型生産管理システムの開発手法, 共立出版, (1993)
- 2) 竹田裕紀・中辻秀和・根津修他, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No11, 47, (1998)
- 3) 中辻秀和・竹田裕紀・根津修他, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No11, 53, (1998)
- 4) 竹田裕紀・中辻秀和, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No12, 60, (1999)
- 5) 竹田裕紀・君田隆男・北條一朗, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No13, 60, (1999)
- 6) 吉田総夫・吉野正紀, dBASEIIIPLUSによる生産管理システムの開発手法, 共立出版, (1991)

混合促進型低NO_xオイルバーナの開発

Development of Well-Mixed Type Low NO_x Burner with Twin Fluid Atomizer

磯田 徹* 入江 年優* 東 忠宏**

Tohru Isoda Toshimasa Irie Tadahiro Azuma

表原 靖男***

Yasuo Omotehara

(2000年7月10日 受理)

A new concept of low NO_x oil combustion technique based upon fuel-air mixing enhancement has been developed for oil-fired boilers to reduce NO_x emissions, CO emissions, and particulate matter emissions. The burner system consists of the twin-fluid atomizer with a crossed slit nozzle and a combustion cylinder. The dispersed high-speed jet flow from atomizer is impinged against the combustion cylinder fore end for the purpose of generating the vortex flows to stabilize the flame, and to promote fuel gasification by enhanced mixing the atomized fuel and the combustion air. In the experiments by 220kW practical boiler, the NO_x emissions from the burner used kerosene as the fuel were only 35 ~ 40ppm(O₂: 0%) in 1.12MW/m³ ~ 1.55MW/m³ of combustion intensity.

キーワード：低NO_xバーナ，二流体噴射ノズル，液体燃料，混合促進，ボイラ

1. まえがき

地球環境保全に対する問題意識の高まりとともに、ボイラ等のNO_x排出規制もさらに強化されることが予想されるが、液体燃料バーナの場合、ガス焚きに比べて一般に低NO_x化対策が困難で、現在の技術では70~80ppm(O₂0%換算値)程度が限界とされており、より高性能な低NO_xバーナの開発が望まれている。NO_x抑制燃焼のポイントは火炎内部の局所高温域の発生を防止することであるが^{1) 2)}、一つの手法として、液体燃料を可能な限り微粒化し、均質な混合気を形成することが考えられる。さらに、噴霧粒子と燃焼用空気との混合を促進すれば、短炎化によって燃焼領域内

での高温滞留時間を短縮することができるため、低NO_x化と高負荷燃焼の両立も可能となり、その結果、燃焼室も含めた装置自体のコンパクト化に対する要求にも応えられる。

筆者らは以前からNO_x抑制燃焼に関する一連の研究開発^{3) 4)}を実施しているが、今回、二流体噴射ノズルによる壁面衝突噴霧を利用した混合促進型の低NO_xバーナを開発し、微粒化特性ならびに排ガ斯特性に関する実験を行ったので報告する。

2. 低NO_xオイルバーナの構造と実験方法

図1に低NO_xオイルバーナの構造を示す。本バーナではノズル先端部をスリット構造とする二流体噴射ノズルを採用して液体燃料の微粒化を図ると同時に、高速噴霧流を半径方向に分散することによって分割型の均質な混合気を形成する。さらに、分散した高速噴

* システム技術部 熱・燃焼グループ

** システム技術部 映像・音響グループ

*** システム技術部

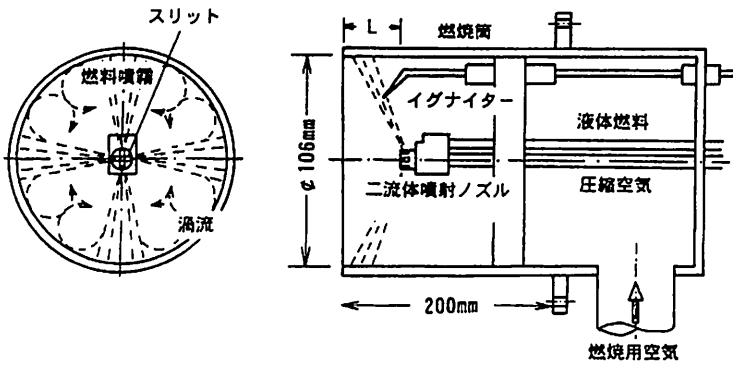


図1 低NOxオイルバーナの構造
Schematic diagram of low NOx burner

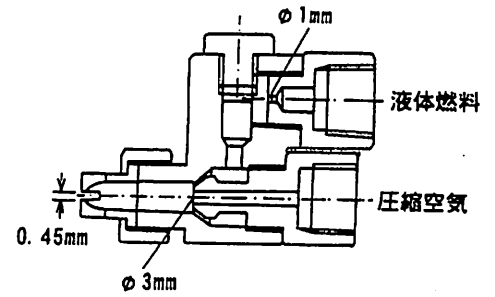


図2 二流体噴射ノズル
Twin fluid atomizer

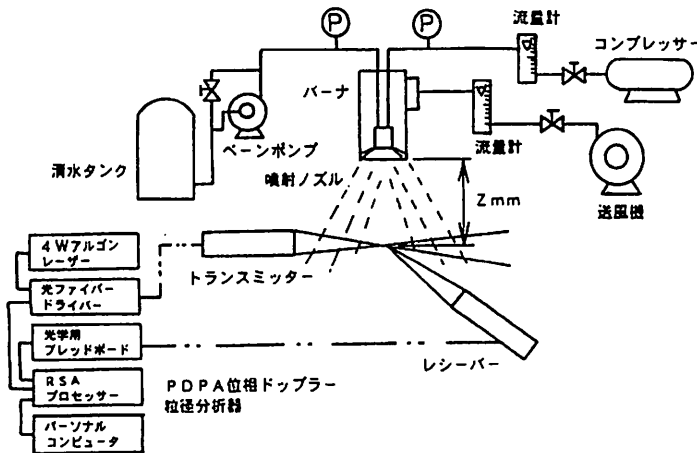


図3 噴霧粒子の計測装置
Schematic diagram of particulate analyzer

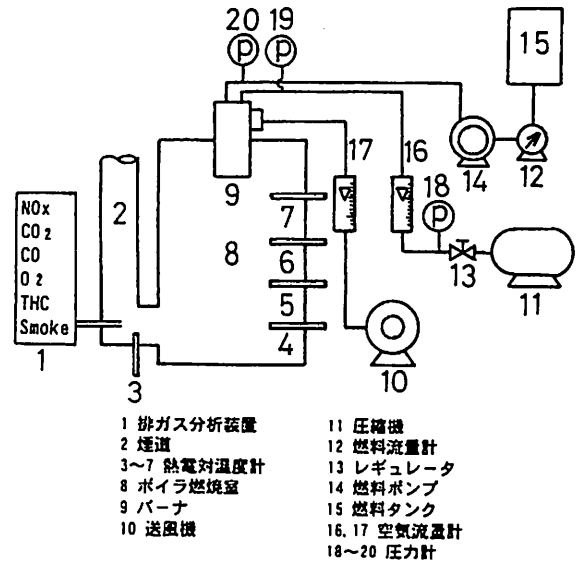


図4 排ガス特性測定システム
Schematic diagram of the combustion test system

霧流を燃焼筒前端部に衝突させて複数の渦流を発生させ、火炎の安定化を図ると同時に、噴霧と燃焼用空気との混合、燃料の蒸発を促進し、ガスバーナの火炎とほぼ同様の青色火炎を形成する構造とした。

図2に二流体噴射ノズルの構造を示す。本実験では微粒化用の空気噴射圧力 P_{air} は0.36MPaとして、圧縮空気流量 W_{air} を5.8g/sに設定した。

図3に噴霧粒子の計測装置の構成を示す。計測は位相ドップラ粒子分析計 (Aerometrics社, PDDA/RSA) を使用して行った。本分析計はレーザー発振器、投光光学系、受光光学系、フォトマル、信号処理機およびデータ処理を行う計算機によって構成される。

図4に排ガス特性に関する実験装置の概要を示す。燃焼実験は換算蒸発量350kg/hの市販の貫流ボイラを使用して行い、定格燃焼量 (燃料流量 $W_f=5.8g/s$) でボイラ空気比 λ を1.2に設定し、噴射ノズル先端のスリット数、噴射ノズルの位置 L 等に関して検討を行った後、 λ を変化させた場合の排ガス特性を調べた。燃料としては白灯油を使用した。A重油燃料 (N分: 0.01%) を使用した場合についても、従来のガンタイ

プバーナを取り付けた場合との排ガス特性の比較を行った。なお、排ガス中の NO_x 濃度は化学発光方式 NO_x 分析計を使用して計測を行い、 O_2 0%換算値で示した。 CO_2 、 CO の計測は非分散型赤外線吸収方式による分析器を使用し、 O_2 濃度は磁気風式酸素濃度計によって測定した。

3. 実験結果と考察

(1) 噴射ノズルスリット数の影響

図5に噴射ノズル先端のスリット数を1~3本まで変化させて、ノズルから分散吐出する噴霧の本数 (ここでは噴霧条数 N と定義する) を2, 4, 6に設定した場合の NO_x 排出特性を示す。図1左に示すノズル形状および噴霧状況は、スリット数2本の場合 (十字型スリット噴射ノズル) を例として示したものである。 NO_x 排出値はスリット数2本の十字型スリットを採用し、噴霧条数を4とした場合が最も少なく、40ppm程度まで低減できることが明らかとなった。これに対し

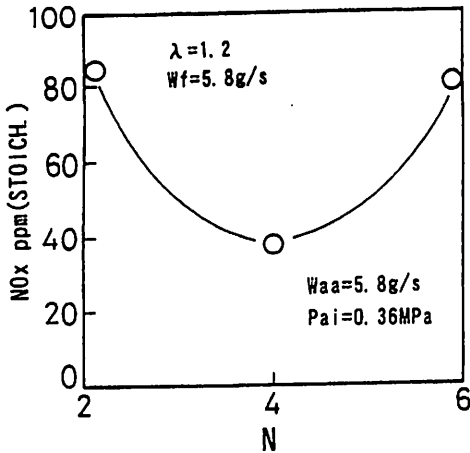


図5 噴霧条数NがNOx排出特性に及ぼす影響
Effect of the number of spraying on NOx emission

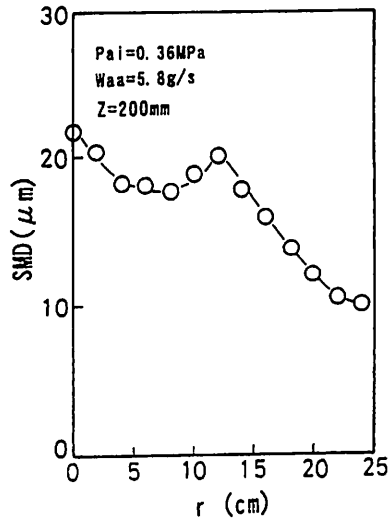


図6 ザウタ平均粒径の半径方向分布
Radial distribution of sauter mean diameter

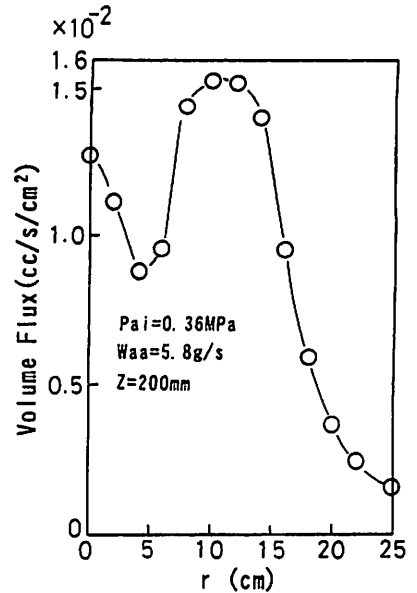


図7 流量流束分布
Radial distribution of volume flux

て、噴霧条数2ならびに6の場合、NOx値は80ppm程度まで増大した。噴霧条数2の場合は噴霧濃度が高すぎるため、燃焼筒内壁に液膜が生じる結果、混合、蒸発作用が不完全になるためと考えられる。噴霧条数6の場合はコアング効果によって隣接した噴霧が重なり合い、実質上、噴霧条数3となることが観察され、噴霧条数2の場合と同様の理由でNOx低減効果が減少したものと推察される。なお、噴射ノズルの取り付け位置Lはすべて燃焼筒前端部より20mm上流側で一定とした。

図6に十字型スリット噴射ノズルを使用し、清水を噴射した場合の燃焼筒下流側200mmの位置におけるザウタ平均粒径 (SMD)の半径方向分布を示す。噴霧の中心部を除けば、半径方向ほぼ全域に渡って20μm以下であり、優れた微粒化特性を示している。図7は同位置での流量流束分布であるが、本結果から、流量流束は中心付近と半径方向100mm付近にピークを持つことが判明し、半径方向各測定点で得られたSMDと流量流束から算出した結果、燃焼筒下流側200mmの断面における噴霧全体のSMDは約17μmであることが明らかとなった。通常の油圧噴射式渦巻噴射ノズルによって形成される噴霧のSMDが60μm程度であることに比較して、二流体噴射ノズルによる壁面衝突噴霧を利用した本バーナの微粒化促進効果は顕著であるといえる。

(2) 噴射ノズル取り付け位置の影響

図8に十字型スリット噴射ノズルを使用し、ノズル取り付け位置Lを燃焼筒内部で軸方向に移動させた場合のNOx、CO排出特性を示す。実験結果からNOxならびにCOの値が最も低減するノズル取り付け位置Lは、本試作バーナの場合、燃焼筒前端より20mm上流側

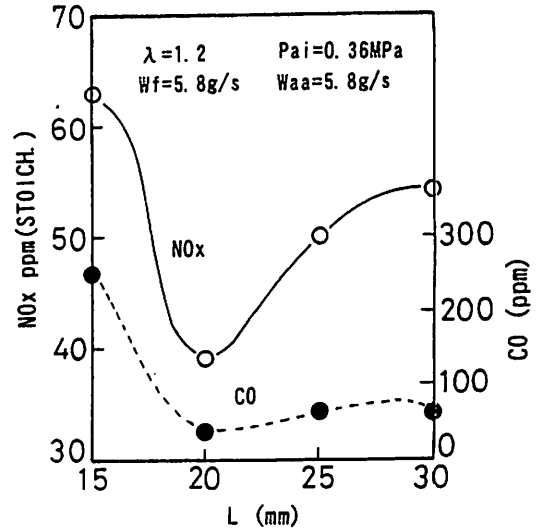


図8 ノズル取り付け位置がNOx、CO排出特性に及ぼす影響
Influence of the nozzle position on NOx, CO emissions

である。本バーナのノズル噴霧角 $\theta=146^\circ$ と、燃焼筒内径 $D=106\text{mm}$ から検討すると、噴霧流を燃焼筒前端部に衝突させる場合に最もNOx抑制効果が大きくなることが判明した。Lが20mmより大きくなっても小さくなくてもNOx、COが増大するのは、噴霧流の衝突位置が燃焼筒上流側に移行するほど、燃焼筒内壁で液膜となる割合が増えること、逆に噴霧が燃焼筒の前方へ直接飛散する場合も渦流の発生が抑制されること等によって、混合蒸発作用が低下するためと考えられる。

(3) ボイラ空気比の影響

図9に十字型スリット噴射ノズルを燃焼筒前端より

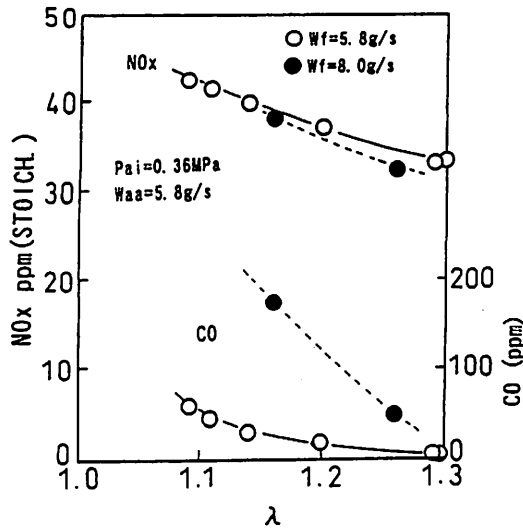


図9 ボイラ空気比を変化させた場合のNOx、CO排出特性
Effect of the excess air ratio on NOx, CO emissions

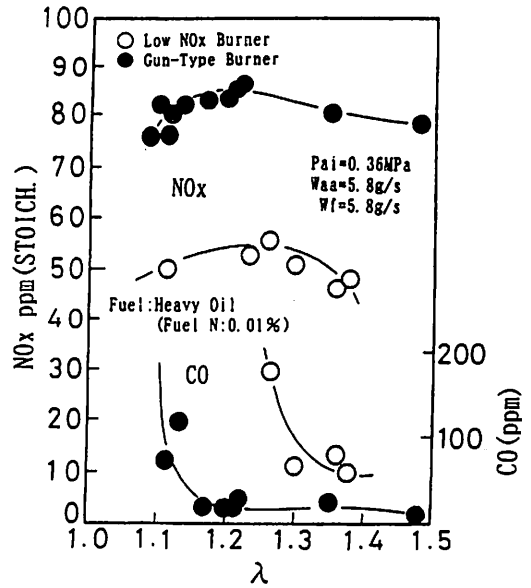


図10 ボイラ空気比を変化させた場合のNOx、CO排出特性
Effect of the excess air ratio on NOx, CO emissions (heavy oil burning)

20mm上流側に取付け、ボイラ空気比 λ を変化させた場合のNOx、CO排出特性を示す。燃料流量Wfは本ボイラの定格値である5.8g/s（燃焼室熱負荷率 $q_c=1.12\text{ MW/m}^3$ ）と、より高負荷側の8.0g/s（ $q_c=1.55\text{ MW/m}^3$ ）の二種類に設定した。定格燃焼の場合、NOx、COの両排出値は実験空気比範囲全域で優れた値を示し、特に、 $\lambda=1.3$ の場合NOx値は35ppmまで低減した。これは燃料噴霧の微粒化と混合促進、ならびに、燃焼筒内の渦流による燃焼ガス再循環効果等の複合作用によって、燃焼領域内での高温滞留時間が短縮されることと、局所高温域の発生が防止されることによるものと考えられる。一方、高負荷側では、低空気比側でややCO値が上昇するが、実用空気比領域である $\lambda=1.3$ 付近では低NOx燃焼との両立が可能であることが判明した。

図10に同一ノズル条件で、A重油燃料を使用し、定格燃焼を行った場合の、本低NOxバーナと従来のガンタイプバーナとの排ガス特性の比較を示す。 $\lambda=1.3\sim 1.4$ でNOx排出値は45~50ppmを示し、ガンタイプバーナ取り付け時が80ppm程度であるのに対して、約40%のNOx低減率を示している。ただし、灯油を燃焼させた場合に比べて全体的にNOx排出レベルが上がるのは、A重油に含まれる窒素分がNOxに変換されるため、しかもその変換率が空気比に依存するため排出傾向も異なるものと推定される。CO排出値は火炎温度が低下するため、ガンタイプバーナに比べてやや上昇気味になるが、 $\lambda=1.3\sim 1.4$ で60~80ppmであり、実用上問題ない範囲であるといえる。

4. 結論

二流体噴射ノズルを採用する混合促進型の低NOxバーナを開発し、換算蒸発量350kg/hの貫流ボイラを使用して燃焼試験を行った結果、灯油燃料の場合、NOx排出値は35~40ppm（0₂0%換算値）程度まで低減できることが明らかとなり、しかも、燃焼室熱負荷率を定格値の40%程度増大させた場合でも、同等のNOx低減効果が得られることが判明した。一方、A重油（N分：0.01%）を使用する場合は、NOx排出値は45~50ppm程度で、従来のガンタイプバーナに比較して約40%のNOx低減率を示した。

参考文献

- 1) I.Holzapfel, F.J.Meyer, ASME Gas Turbine Conference Technical Paper, No.78-GT-155(1978)
- 2) G.Roffe, A.Ferri, NASA Contractor Report, Report No.NASA CR-2657(1976)
- 3) T.Isoda, T.Azuma, Proc.2nd Internatinal Conf. on Combustion Tech. for a Clean Environment, 14-3(1993)
- 4) T.Isoda, T.Azuma, Y.Omotehara, Proc. 3rd International Conf. on Combustion Tech. for a Clean Environment, 12-1(1995)

炭酸ガスレーザによるチタンの溶接

CO₂ Laser Welding of Titanium

萩野 秀樹*, 野口 修一*, 増井 清徳**

Hideki Hagino, Shuichi Noguchi, Kiyonori Masui

(2000年7月10日 受理)

This paper describes the technical merits of CO₂ laser welding for titanium using simple shielding system. As the results of CO₂ laser welding for titanium plates, excellent mechanical properties were obtained without after shielding. It was found from the results of calculating the thermal fields of specimen during the welding process that in the laser welding, both temperatures of the welding zone and of the heat affected zone rose rapidly as the heat source was approaching and subsequently fell rapidly after the heat source passed through. So atmospheric contamination (oxidation and nitriding) in the laser welding was thought to be less than in the TIG arc welding.

キーワード：炭酸ガスレーザ，チタン，溶接，シミュレーション，アフターシールド，温度分布

1. 緒言

チタンは比強度（強度／比重）と耐食性に優れた金属であり，近年急速に用途が拡大している．一般にチタンの溶接は TIG 溶接で行われるが，溶接速度は遅く，入熱も大きいため溶接ビード幅が広くなり，大きな熱ひずみを生じやすい．また，チタンは非常に活性な金属であり，比較的低温でも容易に酸素や窒素と反応し，溶接部は硬くなり脆化する．そのため溶接は真空中，あるいは不活性ガス雰囲気で行い，大気から溶接部を溶接中および溶接終了後も遮断し，酸素や窒素の溶接部への吸収を防がなければならない．

一方，レーザを用いた溶接は TIG 溶接に比べてエネルギー密度が高く，高速で高精度な溶接ができると期待される．これまでレーザをチタンの溶接に適用することについて，その可能性は示されている¹⁾²⁾が，TIG 溶接と比較した場合の特徴や利点についての系統的な研究はほとんどなされていない．

そこで本研究では，炭酸ガスレーザを用い，比較的簡易なシールド方法でチタンの溶接を行い，最適な溶接条件を

調べた．また，溶接の品質に影響を及ぼす溶接部の温度変化や分布状態の解析結果をもとに，TIG 溶接の場合との比較検討を行い，レーザ溶接の優位性を示した．

2. 実験方法

実験には高速軸流型の最大定格出力 5kW の炭酸ガスレー

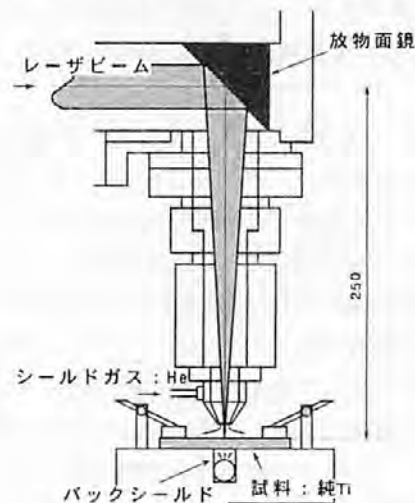


図1 実験装置の概略図

Schematic diagram of laser welding system

* 生産技術部 レーザ加工グループ

** 生産技術部 電気加工グループ

ザを用いた。レーザービームはニアシングルモード (TEM₀₁) で、焦点距離 250mm の放物面鏡を用いて試料表面上に収束させ、焦点位置で溶接を行った。

大気中の溶接部への吸収を防ぐために、レーザーノズルからビームと同軸に 15ℓ/min の He ガスを流してシールドを行った。なお、溶接部の裏面にも 5ℓ/min の He ガスを流し、バックシールドを行った。また、TIG 溶接では通常、溶融池後方のビードをシールドするためにアフターシールドを行うが、本研究では行わなかった。図 1 に実験装置の概略を示す。

供試材としては板厚 2mm の純チタン (JIS 2 種) を用い、100×60mm の板の中央部にレーザーパワー 1.2~4kW、溶接速度 10~100mm/s の条件でビームを照射し、溶接を行った。

3. 溶接部の特性

溶接部の状態を評価するためにビード横断面のマクロ組織観察、引張試験およびビッカース硬さ試験を行った。

レーザーパワー $W_b=3kW$ 、溶接速度 $v_b=40mm/s$ の溶接条件で得られたビード横断面の一例を図 2 に示す。溶接ビードには余盛、裏波が形成されており、割れやポロシティなどの欠陥は発生していない。溶接ビードの溶融部および熱影響部では結晶粒が粗大化し、その境界部である溶接ポンドは不明確である。

図 3 にレーザーパワー W_b と溶接速度 v_b を変化させた場合



1mm

溶接条件: $W_b=3kW$, $v_b=40mm/s$

図 2 溶接ビード断面写真の例

Macro-photograph of laser welded specimen

に得られる溶接ビード形状を示す。ビード形状はレーザーパワーを一定とすると溶接速度とともに次のように変化する傾向がみられた。溶接速度が高速な場合は 2mm の板厚を貫通せず部分溶込みとなり、速度を低下させていくと裏面にアンダーフィルを生じた。さらに速度を低下させると良好な裏波を持つビードが得られた。その状態からさらに速度を低下させると裏面にアンダーカットを生じ、ついには溶落ちビードとなった。

2mm の板厚を貫通する溶接を行うことができた条件の試料を用いて引張試験を行った。試験片は JIS Z 2201 の 5号試験片のハーフサイズとし、引張方向は溶接線に対して垂直とした。なお、溶接部の余盛および裏波は研磨により除去した。引張試験の結果を表 1 に示す。引張強さは母材の強さとほぼ同等もしくはそれ以上であり、良好な強度が得られた。破断は母材部あるいは溶接部のいずれかで起こり、試料によって異なったが、破断位置と強度の関係は明瞭ではなかった。また、溶接した試験片では熱影響を受けていない母材と比べて、延性の低下が認められた。

次に、各溶接条件の試験片についてビード横断面の板厚の中央部における横方向のビッカース硬さ分布と、ビード中央部の板厚方向のビッカース硬さ分布を測定し、その際に得られた値のうち最も高いものを最高硬さとした。荷重

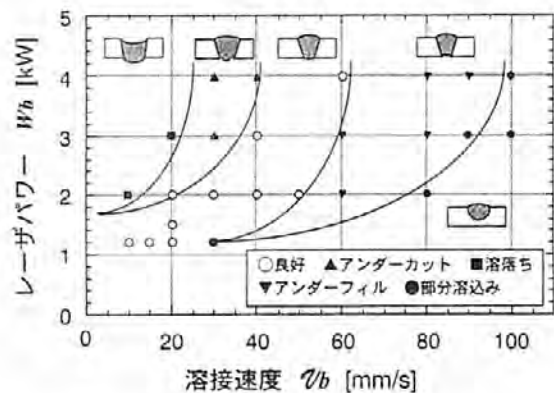


図 3 各種溶接条件におけるビード形状
Relationship between bead profile and welding parameters

表 1 各種溶接条件における引張強さ [MPa] 母材引張強さ 405MPa
Relationship between tensile strength and welding parameters

		溶接速度 v_b [mm/s]							
		10	20	30	40	50	60	70	80
レーザー パワー W_b [kW]	1.2	406	398	440	-	-	-	-	-
	2.0	437	407	430	440	433	391	-	-
	3.0	-	-	-	382	-	416	-	-
	4.0	-	-	-	391	-	419	-	424

は9.8Nで行った。図4に溶接条件と最高硬さの関係を示す。図中の数値はそれぞれの条件での最高硬さである。それぞれのレーザーパワーにおいて溶接速度を低下させると溶接部は硬化する傾向が見られる。これは、溶接入熱（レーザーパワー/溶接速度）が大きくなるにつれて、大気中の酸素や窒素の溶接部への吸収量が多くなり、硬くなったためと思われる。

チタンの溶接作業標準³⁾では純チタンの場合、正常な溶接部の硬さの目安をピッカース硬さにおいて母材の硬さ+40HV以内としている。本実験のレーザー溶接の場合も180HV（母材132HV）程度以下では溶接部の酸素や窒素の影響が小さいと思われ、その条件を満たす領域は溶接速度20mm/s以上、入熱量100J/mm未満であった。

溶接部に含まれる酸素量および窒素量と硬さの関係を調べるために最高硬さが180HV以上になった条件（ $Wb=2kW$, $\phi b=10mm/s$ ）と180HV未満の条件（ $Wb=2kW$, $\phi b=40mm/s$ ）について溶接部の酸素と窒素の含有量を酸素窒素同時分析装置（LECO社製TC-436、酸素分析法：赤外線吸収法、窒素分

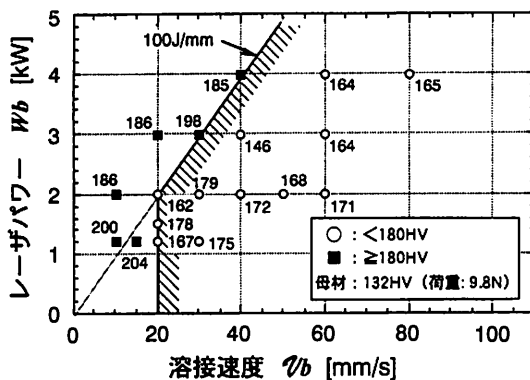


図4 各種溶接条件におけるビードの最高硬さ Relationship between maximum vickers hardness of weld bead and welding parameters

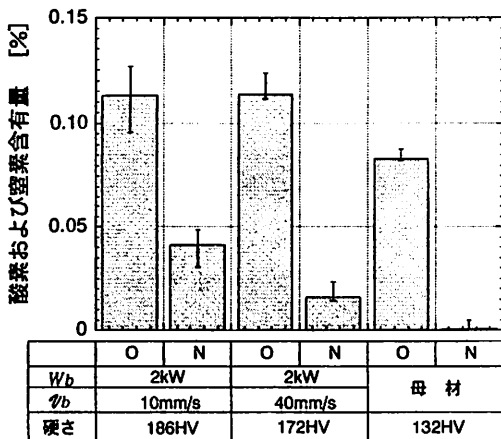


図5 酸素・窒素量分析結果 Results of oxygen and nitrogen analysis

析法：熱伝導度法）を用いて測定した。その結果を図5に示す。図5から酸素含有量はどちらの条件の場合もほとんど差はないが、窒素含有量は180HV以上の条件の試料の方が多く、窒素含有量の差が硬さに大きく影響していると思われる。

図6は、ビード形状の観察および硬さ試験の結果をまとめたもので、今回得られた良好な溶接が可能な領域は、レーザー出力4kW以下で溶接速度は20mm/s以上、入熱量は50~100J/mmの範囲で図6の斜線部分で示した領域である。

4. 溶接時の温度解析 -TIG溶接との比較-

これまでの実験から炭酸ガスレーザーを用いると、アフターシールドを行わなくても良好な溶接を行うことのできる条件があることがわかった。これは溶接熱源がエネルギー密度の高いレーザービームであるため、溶接部が急熱急冷状態になり、溶接条件によっては溶接部が高温で空気に触れる時間が非常に短くなっているためと思われる。このことを明らかにするために実際に溶接時の温度変化を測定し、その結果をもとに温度に関するシミュレーションを行い、溶接部の温度分布と温度変化についてTIG溶接の場合と比較検討を行った。

(1) シミュレーションモデルと基礎式

計算に用いたモデルを図7に示す。試料の大きさを長さL、幅M、厚さh(≪L, M)とする。一般に比較的薄い板の貫通溶接の場合、板厚方向の温度変化を無視できる⁴⁾ので、レーザー溶接、TIG溶接いずれの場合においても、熱源を板厚方向に一樣な半径r₀の円柱状と仮定し、この熱源が速度φbで移動するモデルを考える。座標系の原点を熱源に固定し、溶接方向をx軸、x軸に対し試料表面上で垂直方向をy軸とした。

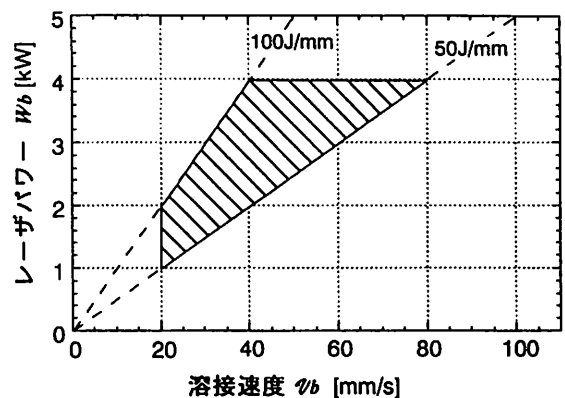


図6 レーザーパワーと溶接速度における適正条件範囲 Suitable welding condition of laser power and welding speed

境界条件には x, y 軸に垂直な面から流出する熱量が境界面の温度の関数になっていると仮定し、ニュートンの冷却則⁹⁾を用いた。熱伝導方程式には板表面からの熱放散を考慮した次式を用いた。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - a^2(T - T_\infty) \quad (1)$$

ただし、

$$a^2 = \frac{2\alpha}{c\rho h}$$

$K = \lambda / (\rho c)$: 熱拡散率 [m²/s],

ρ : 密度 [kg/m³],

c : 比熱 [J/(kg·K)],

α : 熱伝達率 [W/(m²·K)],

λ : 熱伝導率 [W/(m·K)],

T : 境界面での温度 [K],

T_∞ : 外部流体の無限遠方での温度 [K].

(2) 温度変化計算時のパラメータ

温度変化の計算に用いた試料の大きさや熱源の半径を表2に示す。熱源の半径はレーザーの場合、ビーム径 0.4mm の

半分 0.2mm, TIG 溶接の場合は電極径 1.6mm の半分 0.8mm とした。また、チタンの熱物性値は温度依存性を考慮し、文献⁹⁾をもとに表3のように近似した。密度と比熱の積は熱拡散率 K の近似式から計算により求めた。

熱伝達率 α , 熱効率 η (試料に供給した熱量と試料が吸収した熱量の比) は加工条件, 系の状態などと複雑な関係にあるが, 簡単のためこれらを状態に関係なく一定な値と仮定し, 溶接時の温度変化の測定結果と同一条件での計算結果との比較から決定した。

温度変化の測定は厚さ 2mm の Ti 板 (純 Ti, 100×60mm) 上に熱電対をスポット溶接した試料にビードオンプレート溶接を施して行った。この際, レーザ溶接では, パワー $P_b=2kW$, 溶接速度 $v_b=40mm/s$ の良好なビードを得ることが

表2 計算で用いた試料および熱源の大きさ
Size of specimen and heat source used in calculation

試料の長さ	L [mm]	100
試料の幅	M [mm]	60
試料の厚さ	h [mm]	2
熱源半径 (レーザー)	r_0 [mm]	0.2
熱源半径 (TIG)	r_0 [mm]	0.8

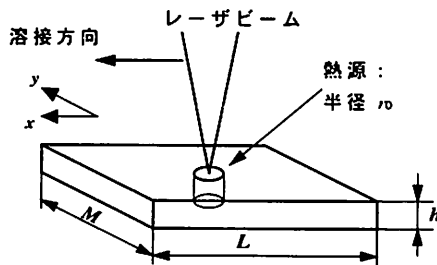


図7 シミュレーションに用いたモデル
Schematic diagram of simulation model

表3 チタン物性値の近似式
Thermal properties of titanium

T [°C]	λ [W/(m·K)]	K [m ² /s]
$0 < T \leq 150$	27.0	14.75×10^{-6}
$150 < T \leq 1200$	$1.774 \times 10^{-5} T^2 - 0.02696 T + 29.34$	$1.47 \times 10^{-11} T^2 - 2.45 \times 10^{-8} T + 1.647 \times 10^{-5}$
$1200 < T$	22.0	7.85×10^{-6}

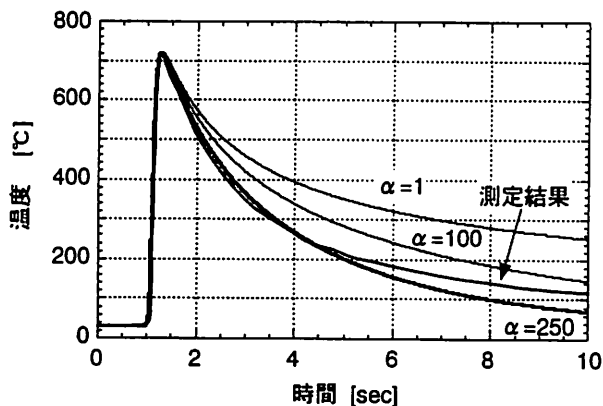


図8 温度変化の計算結果と測定結果の比較
(レーザー溶接, $y=1.8mm$)

Comparison between experimental and calculated results of temperature (for laser welding)

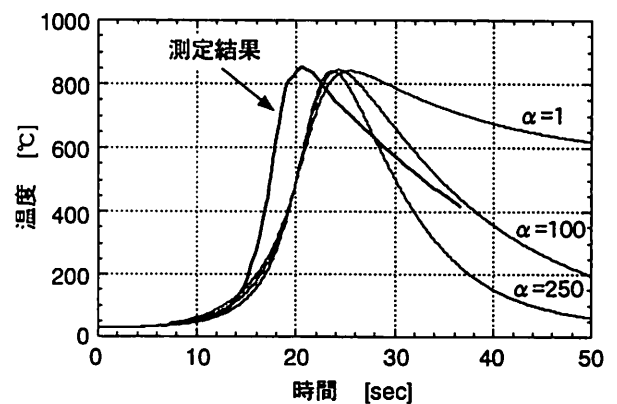
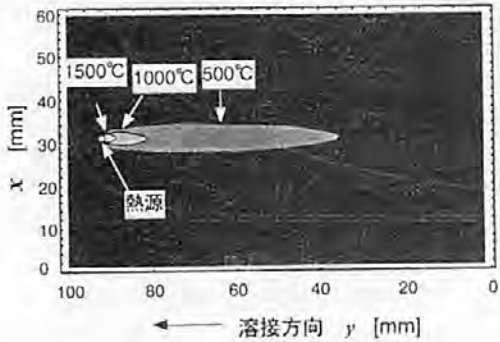


図9 温度変化の計算結果と測定結果の比較
(TIG 溶接, $y=7.0mm$)

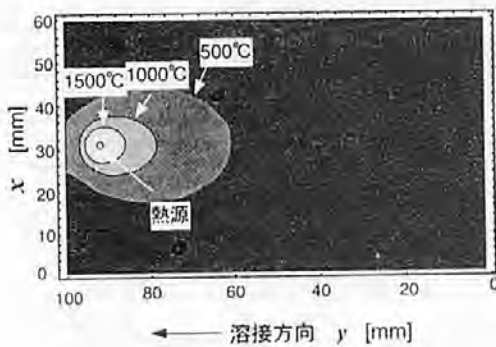
Comparison between experimental and calculated results of temperature (for TIG arc welding)

できる条件とし、溶接線から 1.8mm 離れた位置の温度を測定した。TIG 溶接では、溶接電流 $I=90A$ 、アーク電圧 $V=12V$ 、溶接速度 $v_b=2mm/s$ とし、溶接線から 7.0mm 離れた位置の温度を測定した。

熱伝達率をそれぞれ $\alpha=1, 100, 250 W/(m^2 \cdot K)$ とした場合の温度変化の計算結果と、測定結果を図 8, 9 に示す。熱効率 η の値は α の値によって異なるため、ここでは計算



(a) レーザ溶接



(b) TIG 溶接

図 10 溶接終了時の温度分布の比較

Comparison of the temperature distribution at the end time of welding

結果の最高到達温度が測定結果と一致するように η の値を決めた。図 8 から、レーザー溶接では、 α の値は測定結果と比較的によく一致している $\alpha=250 W/(m^2 \cdot K)$ とし、熱効率の値はその場合の値である $\eta=0.73$ とした。同様に図 9 から TIG 溶接では、 $\alpha=100 W/(m^2 \cdot K)$ とし、熱効率の値は $\eta=0.51$ とした。

(3) レーザ溶接と TIG 溶接との温度に関する比較

図 8, 9 からシミュレーション結果は若干のずれが生じるが、変化の傾向は類似しており、これを用いてレーザー溶接と TIG 溶接の比較を行うことはある程度可能であると思われる。そこでレーザー溶接の場合と、TIG 溶接の双方について、溶接終了時の温度分布の計算ならびに溶接線上の一点（試料中心）の熱源通過後の温度変化の計算を行った。その結果を図 10, 11 に示す。なお、図 11 の横軸はレーザービームが通過してからの経過時間を示す。図 10 から溶融部の幅は実験で得られたビード幅とほぼ一致しており、このことから計算結果はある程度は妥当であると思われる。

チタンは約 500°C 以上で酸素や窒素を吸収するため溶接を行う際には、溶融部とその周辺の温度がおよそ 500°C 以下に冷却するまでシールドしなければならない¹⁾。図 10 から溶接時の温度が 500°C を越える範囲はレーザー溶接の方が幅は小さいが、長さは長く、TIG 溶接と同じようにシールドの必要性があるように思われる。しかし、図 11 から熱源が通過してから 500°C まで冷却するのに TIG 溶接の場合は 15 秒程度要するが、レーザー溶接の場合は 1.5 秒程度であり、その結果、酸素や窒素を吸収する時間が短くなるために、簡易なシールドで良好な溶接が可能になったと思われる。

5. 結 言

炭酸ガスレーザーを用いて板厚 2mm の純チタンの溶接をアフターシールドなしで行い、溶接部の特性を検討した。その結果、溶接欠陥がなく、引張り強さ、硬さが母材と同程度となる条件の領域を見つけることができた。

また、溶接部の温度について実験結果との比較のもとでシミュレーションを行い、レーザー溶接は TIG 溶接に比べて高温になる領域の幅が狭く、冷却に要する時間は非常に短いことを示した。

以上の結果から、TIG 溶接では一般に溶接部を不活性ガスで十分にアフターシールドしなければならないのに対して、レーザー溶接では TIG 溶接に比べ、溶接による熱の影響部が小さいうえに、熱源が通過した後、急速に冷却するため酸素や窒素の溶接部への吸収量が少なくなり、比較的簡易なシールドにより高速・高品質な溶接を行うことができることを確認した。

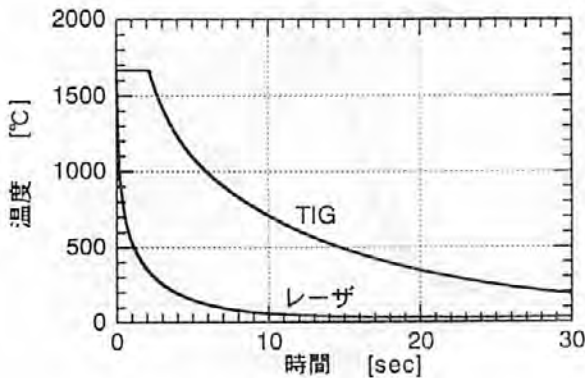


図 11 溶接線上の一点における熱源通過後の温度変化の比較

Comparison of the temperature change at a point on the welding line after the heat source passing through

参考文献

- 1) レーザ熱加工研究会, レーザ溶接の現状と将来技術, pp. 432-435, (1994)
- 2) 篠田剛, 松永憲一, 新原基衛, 軽金属溶接, Vol. 28, pp. 49-56, (1990)
- 3) 日本溶接協会規格, WES7102 イナートガスアーク溶接作業標準 (チタン及びチタン合金), pp. 1429-1438, (1983)
- 4) 渡辺正紀, 佐藤邦彦, 溶接力学とその応用, pp. 162-229, 朝倉書店, (1965)
- 5) 黄地尚義, 溶接・接合プロセスの基礎, pp. 47, 産報出版, (1996)
- 6) 日本機械学会, 伝熱工学資料, 改訂第四版, pp. 316, (1986)
- 7) 溶接学会 編, 溶接・接合便覧, pp. 1041-1057, 丸善, (1990)