

ニチアス 技術時報

No. 400

2023年 1号

CONTENTS

【巻頭言】

新年雑感

【技術レポート】

プラント内での音源探査

【技術レポート】

ふっ素樹脂製品の樹脂流動CAE
～PFA材ガスアシスト成形～

【技術レポート】

前処理方法を用いたGC-MSによる分析

【特別企画】

周期加熱法による断熱材の熱拡散率試験方法のJIS規格が発行されました

目次

【巻頭言】

- ◆新年雑感 1
執行役員 基幹産業事業本部長 鳥塚 幹夫

【技術レポート】

- ◆プラント内での音源探査 2
基幹産業事業本部 プラント技術部 高橋 慶多

【技術レポート】

- ◆ふっ素樹脂製品の樹脂流動 CAE
～ PFA 材ガスアシスト成形～ 5
研究開発本部 試験解析室 CAE 課 菅井 洋人
今井 章博
高機能製品事業本部 樹脂技術開発部 設計一課 隈元 健

【技術レポート】

- ◆前処理方法を用いた GC-MS による分析 10
研究開発本部 分析解析室 尾上 崇史
廣瀬亜矢子

【特別企画】

- ◆周期加熱法による断熱材の熱拡散率試験方法の JIS 規格が発行されました 16

【連載】

- ◆ニチアスの「断つ・保つ」® 技術を支える CAE (第 5 回) 18

送り先ご住所の変更、送付の停止などにつきましては、下に記載の連絡先までご連絡ください。
なおその際は、宛て名シールに記載されている 7 桁のお客さま番号を必ずお知らせくださいますよう、お願いいたします。

〈連絡先および本誌に関するお問い合わせ先〉

ニチアス株式会社 経営企画部広報課
TEL:03-4413-1194
FAX:03-3552-6149
E-mail: info@nichias.co.jp

本誌の内容は当社のホームページでもご紹介しております。
<https://www.nichias.co.jp/>

新年雑感

執行役員 基幹産業事業本部長 鳥塚 幹夫



あけましておめでとうございます。

2022年は、前年から続く新型コロナウイルス感染拡大の収束の兆しが見えない中、1月にはトンガ海底火山の大規模噴火が発生、2月にはウクライナ情勢の悪化と、感染症の脅威、自然が引き起こす災害、そして人が引き起こす紛争が世界に影響を与えた年でした。

一方、地球温暖化対策の重要性はさらに増してきており、社会全体でさまざまな対策を実施していく必要があります。温暖化ガス排出による気候変動は、人が引き起こす自然災害であるとも言えます。地震、津波、噴火などの自然災害に対しては、人は備えることしかできませんが、人が引き起こしたものであれば、人が行動することにより抑えることができるはずです。

弊社は1896年の創業以来、120年以上の歴史の中で、シール・断熱・防音・耐火・耐食・クリーンの6つの「断つ・保つ」®の要素技術を基にした製品・サービスをお客さまに提供してまいりました。特にこれらのなかでも、断熱材、保温保冷工事は、直接熱を「断つ・保つ」®ことにより、省エネ、脱炭素に大きな貢献を果たしている製品・サービスであると自負しております。また、30年以上の実績を誇る省エネ診断システムは、サーモグラフィにより熱ロスが「見える」、CO₂排出量が「分かる」、そして、「増し保温®」工法や着脱自在で繰り返し使用できる保温材「エネサーモ®」などにより弊社がワンストップで「対策できる」システムであり、お客さまの環境負荷低減にこれからも貢献してまいります。

2023年はどんな年になるでしょうか。

「断つ・保つ」®がいままで果たしてきた役割はさらに高まるはずです。また、働き方の変化、少子高齢化による労働力不足など、社会はこれまでと違ったスピードで、さまざまな方向へ変わってきており、幅広い視野での対応や技術開発が必要となっていくものと思われれます。

弊社が理念として掲げている「ニチアスは『断つ・保つ』®の技術で地球の明るい未来に貢献します。」を具現化した研究開発・新製品・新技術を、本年も「ニチアス技術時報」でみなさまに伝えてまいります。そして、私たちの製品・サービスが、みなさまの明るい未来を実現できるよう、今年もお客さま、社会のニーズへの対応に取り組んでまいります。

「ニチアス技術時報」とともに、今年も弊社製品・サービスへのなお一層のご愛顧を賜りますようお願い申し上げます。

プラント内での音源探査

基幹産業事業本部 プラント技術部 高橋 慶多

本稿の内容は2022年9月、日本機械学会 機械力学・計測制御部門に所属する振動工学データベース研究会主催の「Dynamics and Design Conference 2022 (D&D2022)」のv_BASEフォーラムにて紹介されており、本稿は本誌用に一部変更・加筆しております。

1. はじめに

プラント内での防音事例として配管の騒音対策があるが、配管への防音ラギング施工後も騒音が残る原因調査と対策を依頼される事例が多数ある。配管は内部音が原因であるため騒音源として認識しやすいが、伝搬にて騒音を発生している箇所は単体では音を放射しない所であるため見落とされがちである。騒音対策にかかわる技術者であれば経験や感覚により対応可能だが、不慣れな場合判断が難しい。騒音対策を行うにあたり騒音源および伝搬経路を特定することは必須であり、見落としがあれば防音効果は著しく低下してしまう。本稿では当社で行っている音源探査の一例として配管周辺の対策事例を紹介する。

2. 防音ラギングと防音効果が得られない原因

配管、ダクト等の防音のためにロックウールなどの吸音材料、鉛や遮音シート、外装材としての鋼板などの遮音材料、これらを組合せた材料を対象機器表面に巻付けたものは「防音ラギング」と呼ばれている。防音ラギングの施工例を図1に示す。

防音ラギング後も配管周辺で騒音レベルが大きくなる事例の多くは、防音ラギングを行っていない配管サポート、バルブ、床等が騒音源として残っていることによるものであり、配管本体から伝搬した間接的な発生音が見落とされているケースである。主な騒音源である配管内部音の影響により配管サポート等へと伝搬して発する発生音の存在

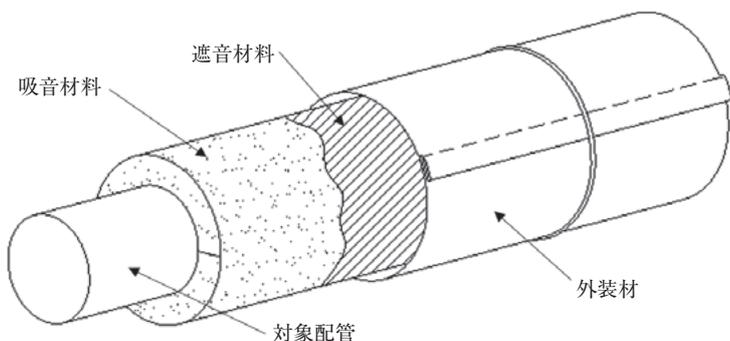


図1 防音ラギングの施工例

は、聴感や普通騒音計では判断し辛い。その結果、配管サポート等が防音ラギングの施工範囲から外れ、十分な防音効果が得られなかったと推測する。

3. 防音対策事例

3.1 防音ラギングによる減音効果

配管防音ラギングの施工前後の比較を図2に示す。本例は配管本体への防音ラギングを施したが想定より騒音が落ちないとの相談を受けた事例である。状況としては対策が行われていなかった配管サポートからの発生音が残ったことで防音ラギングの効果が設計値より大きく劣る結果となっている。配管サポートも含めた対策の実施後は周辺機器等の暗騒音の影響もあり設計値どおりとはいかないものの、より近い減音効果を得られた。

3.2 施工範囲と音響マッピング

対策効果が不十分である場合、防音ラギングの性能不足と考え仕様をより厚くする等で解決しようと考えがちであるが、1箇所でも騒音源が残っていれば効果はほとんど表れない。重要なのは施工範囲であり、見落とされている騒音源を発見し対策するのが最も効率的である。配管と配管サポート部の例を図3に示す。配管からの発生音は絶縁されていない限り配管サポートに伝わり、固体伝搬音を発生して配管本体と同等の発生音を放射していることが多い。そのため配管サポートにも配管と同様の仕様にて防音ラギングを施工するのが有効である。また、見落としやすい騒音源の探査を行う測定手段として音響マッピング装置を用い、配管周辺における騒音測定を行った際の画像を図4に示す。配管本体を防音ラギングする前

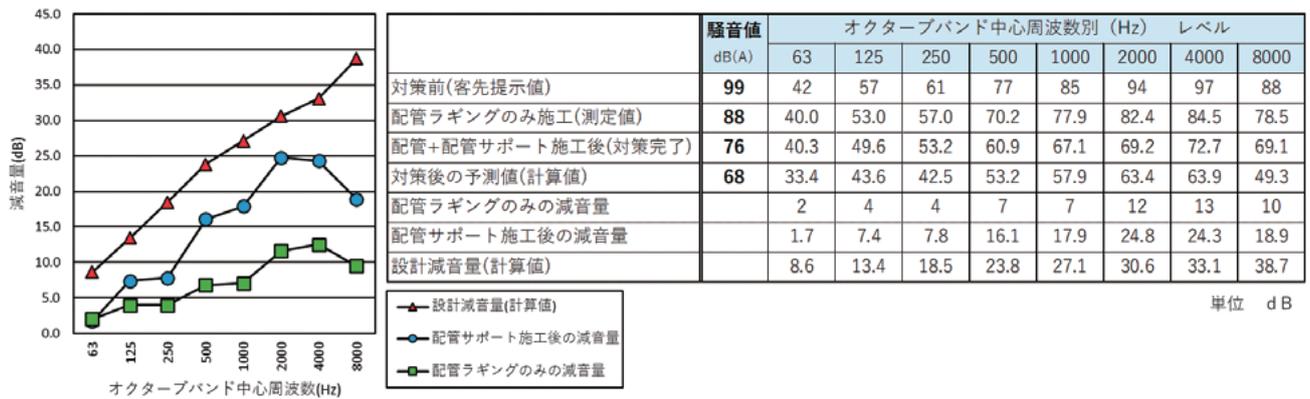


図2 配管防音ラギングの施工前後の比較



図3 配管と配管サポート部の例

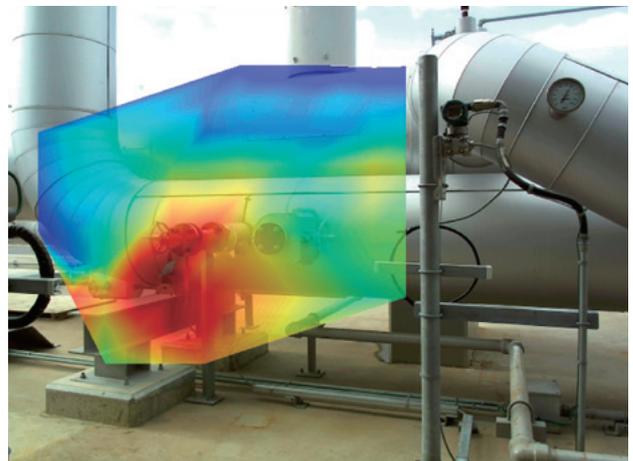


図4 音響マッピング画像の例

の測定であるが、配管ではなく配管サポート周辺が主な騒音源となっていることが音響マッピング画像から判別できる。

4. ま と め

防音ラギングは防音対策の手段として一般的に広く知られており、対策後の効果についても実績がある。しかしながら、音源探査の段階で騒音源の見落としがあれば防音効果が不十分になってしまう。音環境の改善に有効な防音ラギングを施工するためには、音響マッピング装置なども活用しながら音源探査を実施し、適切な施工範囲を決定することが重要である。

5. お わ り に

当社では技術員による騒音測定の外、音響マッピング装置による測定による音源探査、その後の

騒音コンサルティング、対策立案および効果予測、防音工事、対策後の効果確認まで一貫して対応することが可能である。防音工事は配管への防音ラギングだけでなく、防音カバー、防音壁、サイレンサー等の実績もあるため、プラント内での騒音問題によるトラブルの際はご相談いただければ幸いである。

* 本稿のデータは参考値であり、保証値ではありません。

筆者紹介



高橋 慶多

基幹産業事業本部 プラント技術部

省エネ大賞 経済産業大臣賞(ビジネスモデル分野)受賞

既設保温材の上に重ね巻きで保温材熱ロス削減
エアロジェル 増し保温® 工法

エアロジェル保温材
商品名:パイロジェル™XT・XTE
薄型(製品厚み5mm, 10mm)
パイロジェル™XT・XTE

新規外装材 緊縛材 既設保温材 既設外装材

平成30年度
省エネ大賞
(製品・ビジネスモデル部門)
主催:一般財団法人省エネルギーセンター

ニチアス

※「増し保温」は、ニチアス(株)の登録商標です。
※「パイロジェル」は、Aspen aerogels社の製品であり同社の商標です。

ふっ素樹脂製品の樹脂流動CAE ～ PFA材ガスアシスト成形～

研究開発本部 試験解析室 CAE課

菅 井 洋 人
今 井 章 博
限 元 章 健

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部 設計一課

1. はじめに

2015年9月の国連サミットでSDGsが採択された。その目標12「つくる責任、つかう責任」において、製造メーカーは産業廃棄物の管理や資源の有効活用に関する取り組みを求められており、ニチアスグループ全体では2021年度より、新製品開発、設計変更時に、製品環境アセスメントの実施を義務付けている。また、2022年度より中期環境目標として掲げた『産業廃棄物排出量を2030年度までに2019年度比で30%削減』に向けて活動している。

廃棄物削減手段として設計開発時の試作回数削減や製造工程での歩留向上があげられる。これらは形状検討や製造性検討にCAE (Computer Aided Engineering, 計算支援工学) を利用し、最適な設計を行うことで効率的に検討できる。当社ではふっ素樹脂射出成形品にCAEを活用することで、廃棄物の削減や資源の有効活用を行っている。

当社では半導体製造装置向け、OA (Office Automation) 機器向け、医療機器向けにふっ素樹脂であるPFA (パーフルオロアルコキシアルカン) を原料とした射出成形品を製造販売している (図1)。この製品では肉厚の厚い部位 (以下、厚肉部位) が存在すると成形不良が生じることがあり、それを解決する手法の1つにガスアシスト成形がある (2章参照)。ガスアシスト成形は厚肉部位の成形不良を回避できる一方、製造条件が複雑化するという問題がある。本稿では、この問題に取り組んだPFA材ガスアシスト成形と樹脂流動解析の事例を紹介する。

2. ふっ素樹脂 射出成形

2.1 射出成形の課題

射出成形品の形状は、使用部位や周辺部品とのレイアウト上の制約で、さまざまな肉厚が存在する。このうち厚肉部位や厚みの変化が大きい部位の場合、射出成形品特有のヒケ、ポイドといった成形不良が発生することがある。

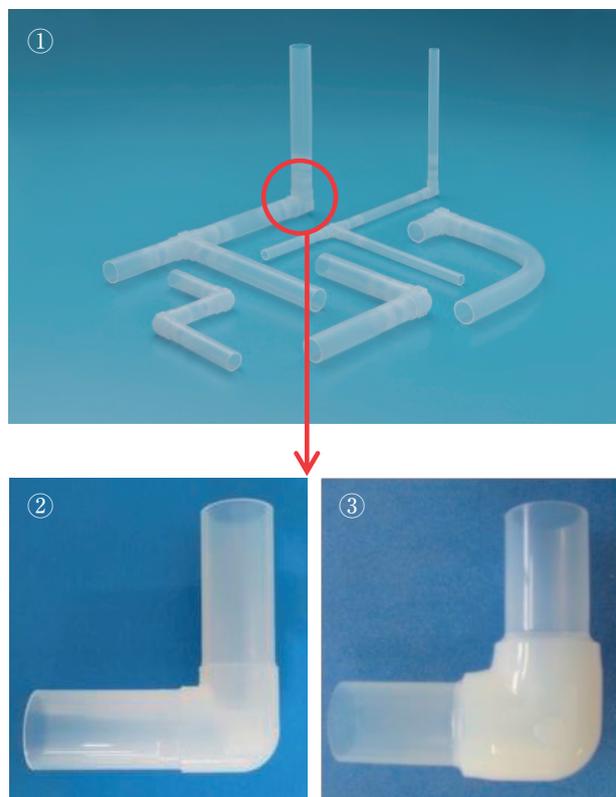


図1 ナフロン® 製品
① TOMBO™ No.9023 [ナフロン® 溶着チューブ]
② TOMBO™ No.9021 [ナフロン® 射出成型品] (普通継手)
③ TOMBO™ No.9021 [ナフロン® 射出成型品] (厚肉継手)

ヒケとは、製品表面が凹む成形不良のことで、厚肉部位に発生しやすい（図2）。成形直後の厚肉部位では、表層の方が早く冷却され、固化が進む。内部の冷却が進むに従い収縮も大きくなり表層面が内部へ引張られヒケと呼ばれる凹みが発生する（図3）。

ボイドとは内部に発生する空隙のことで、ヒケの挙動に関連している。表層は固化して拘束されるため内部へ収縮しようとする挙動に追従できず、収縮しようとする内部と表層との境界部でボイドと呼ばれる空隙が発生することがある（図3）。

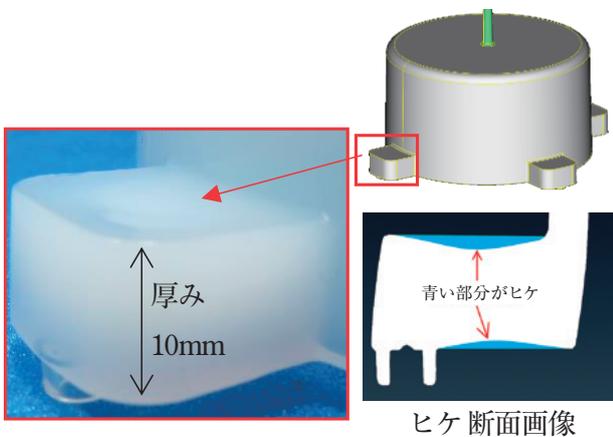


図2 ヒケが発生した厚肉部位（赤矢印先端部）とその断面

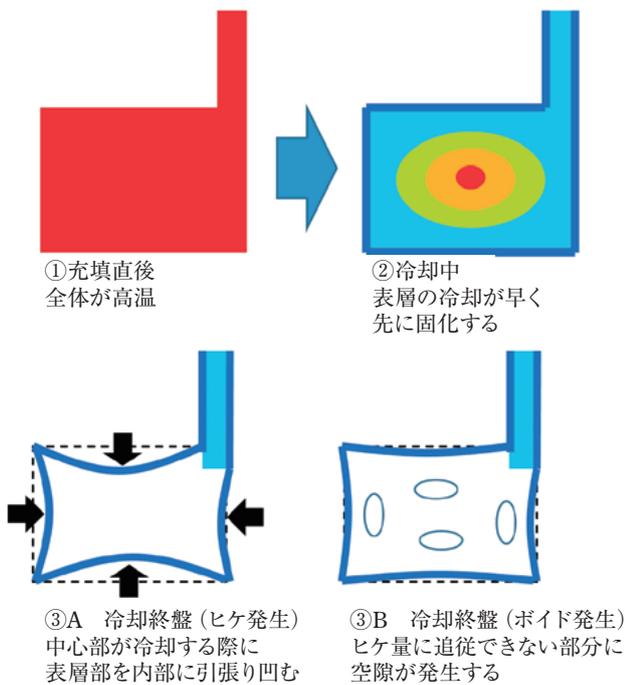


図3 ヒケとボイドの発生原因

PFAは、他の樹脂に比べ融点が高いため成形温度も高く、ヒケやボイドが発生しやすい。そのため、PFAを使用する場合には、ヒケとボイドの問題を解決する必要がある。

2.2 ガスアシスト成形

前述した厚肉部位のヒケやボイドの問題を解決できる射出成形方法の一つに「ガスアシスト成形」があり、樹脂充填時または充填終了時に、厚肉部位に対して圧縮ガスを注入することで内部が空洞化される。これにより厚肉部位は薄肉化することで内部領域の体積が減少するため、冷却収縮時に表層面を内部に引張る力が低下する。この結果ヒケは小さくなりボイドは発生しなくなる。薄肉化のイメージを図4に示す。

ガスアシスト成形では、注入ガスの位置、数、時間、圧力、温度など制御因子があり、成形条件が通常の成形法と比べ複雑になる。このため、樹脂流動CAEで製造条件を効率的に検討することが期待されている。さらにPFAにおいては、最適条件構築の参考にできるデータはほとんど公開されていないのが実情である。

そこでPFAについて製造技術、CAE解析技術双方の技術開発を行った。本CAE解析では、実機の物理現象を正しくモデル化するとともに、PFA向けにパラメータを調整した。次章では、開発したCAE解析技術を用いてガスアシスト成形のヒケ低減に対する有効性検証を行った事例について紹介する。

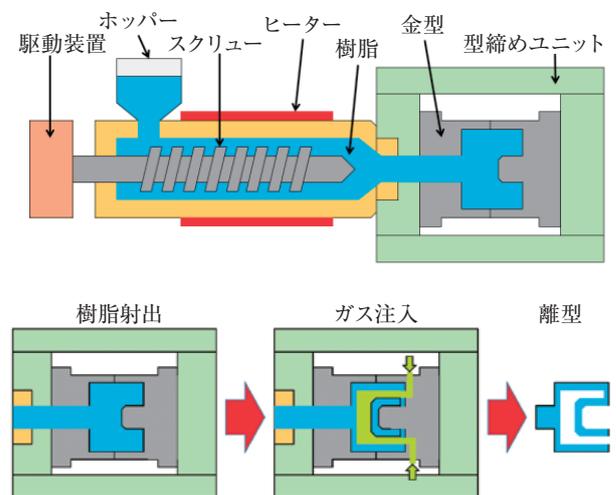


図4 ガスアシスト成形による薄肉化

3. ガスアシストCAE解析の概要

3.1 検証モデル

製品にみられる厚肉部位や急激な寸法変化といった特徴を備えたカップ形状を検証モデルに採用した(図5～図10)。この検証モデルについて、ガスアシスト有無で試作とCAE解析を行いガスアシスト成形の効果とヒケの予測精度を確認した。

3.2 成形条件

検証モデルの成形条件を表1に、ガス注入条件の設定例を図11に示す。試作とCAE解析はともに同一の成形条件を用いた。

表1 成形条件

ガスアシスト	無	有
樹脂設定温度	395℃	395℃
金型設定温度	180℃	180℃
ガス注入	開始時刻	樹脂100%充填後
	数	—
	時間, 圧力	図11参照
	温度	30℃
CAE解析モデル	同一モデルを使用	

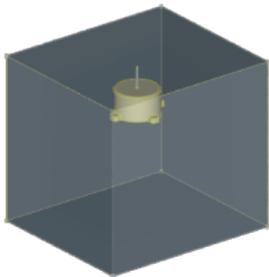


図5 解析モデル全体
(金型内の検証モデル)

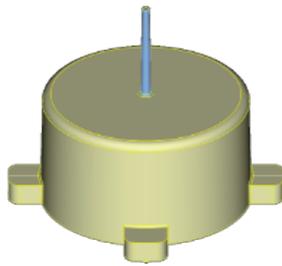


図6 外観

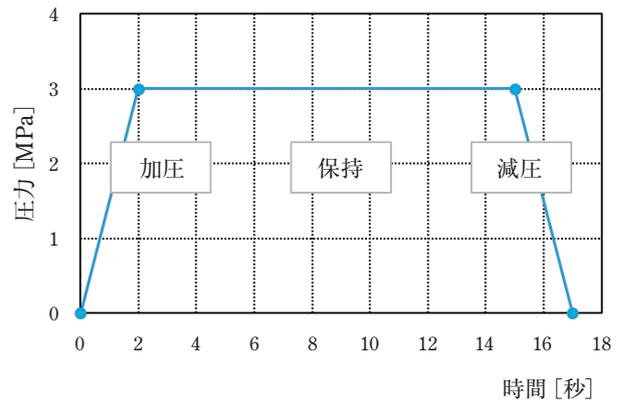


図11 ガス注入条件の設定例

4. 結 果

図12にガス注入了厚肉部位の断面図を示す。図12左側はCAE解析結果, 中央と右側はX線CTで撮影した試作品の断面図である。図12(a)はCAE解析結果のガス注入形状で, 図12(c)のガスアシスト有の空洞部の形状と比較すると, ガス注入形状が似た形状となっていた。図12(b)がガスアシスト無, 図12(c)がガスアシスト有の断面形状である。(b), (c)を比較すると, ガスアシスト無の厚肉部位上面と下面でそれぞれ発生しているヒケはガスアシスト有では改善されていることがわかる。

図15は図13, 14で示すガスアシスト効果の算出方法について説明している。検証には厚肉部位上面の凹み形状を用いてガスアシストの効果を確認した。ガスアシスト無で成形した場合に発生するヒケがガスアシストすることでどの程度改善したのか比率で求めることとし, その算出方法を示した。

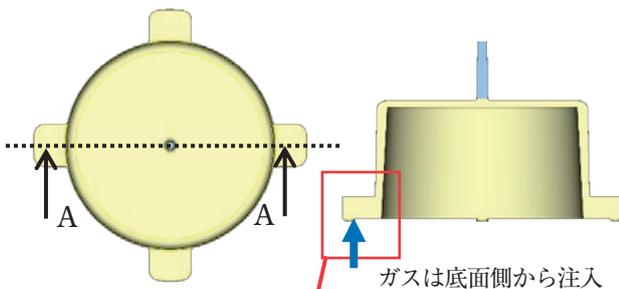


図7 上面図

ガスは底面側から注入

図8 A-A断面



図9 厚肉部位拡大
注入ガスのイメージ

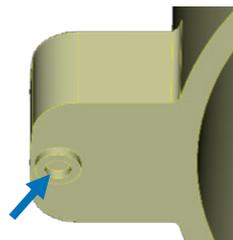


図10 ガス注入部
底面からの視点

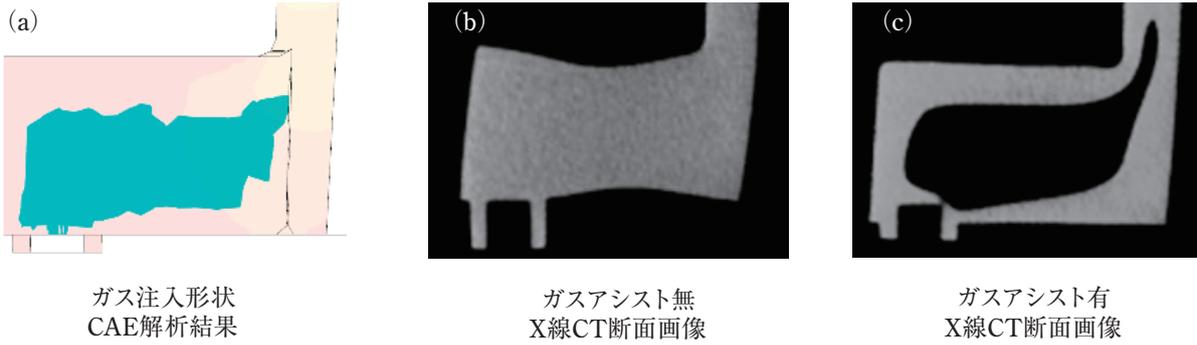


図12 ガス注入部断面図

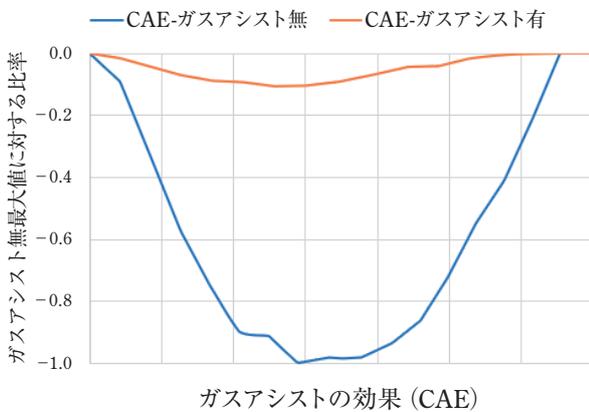


図13 ガスアシストの効果 (CAE)

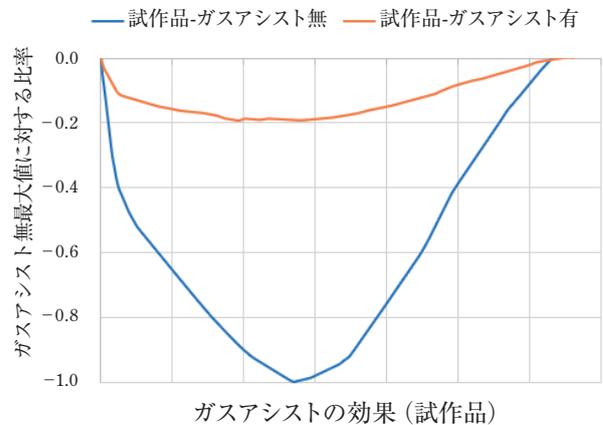
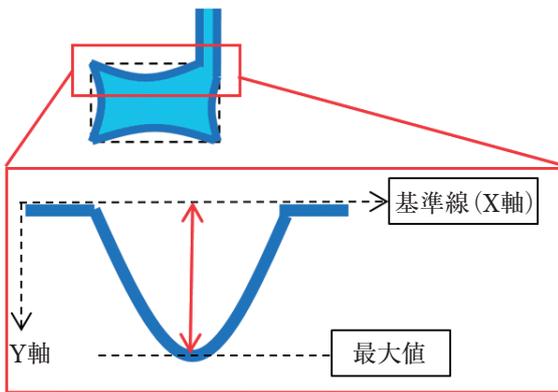


図14 ガスアシストの効果 (実測)



- ①ヒケ両端の水平部に直線を引き基準線 (X軸) とする。
- ②基準線から垂直方向 (Y軸) に垂線を引き、表面までの距離をヒケ量とした。
- ③ガスアシスト有無でそれぞれヒケ量を求めた。
- ④ガスアシストの効果は比率で確認した。
- ⑤ガスアシスト無のヒケ量最大値を基準値とし、求めたヒケ量の基準値に対する比率を算出した。
- ⑥①～⑤までを実測, CAEで実施した。

図15 ヒケ改善率算出方法

図13はCAE解析, 図14は実測の結果であり, 検証モデルに4か所ある厚肉部位から代表した1か所のヒケ改善率について示したグラフとなっている。ヒケが最大となった位置の改善率について4か所の平均を求めたところ, 試作品ではヒケが85%低減したのに対して, CAE解析による予測値では90%低減となっており, CAE解析は定量的にヒケの抑制効果をほぼ予測できたといえる。

5. おわりに

本稿では、PFA材ガスアシスト成形の樹脂流動CAE解析の有効性を示した。この手法を設計開発に活用することで製造条件の最適化が可能となった。今後もCAE解析の精度向上の研究を継続的に行うことで、当社ふっ素樹脂製品の品質や製造性向上に寄与し、試作回数の低減や樹脂使用量の低減により廃棄物の削減や資源の有効活用に貢献していく所存である。

- *「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
- *「ナフロン」はニチアス(株)の登録商標です。
- *本稿のデータは参考値であり、保証値ではありません。

筆者紹介



菅井 洋人

研究開発本部 試験解析室 CAE 課



今井 章博

研究開発本部 試験解析室 CAE 課



隈元 健

高機能製品事業本部
樹脂技術開発部
設計一課

ニチアスの半導体市場向け製品

「断つ・保つ」[®] 技術で ITの発展を支えます。

5G、AI、自動運転… ITの進化を支える半導体製造装置を
ニチアスの半導体市場向け製品が支えています。

- 薬液移送・貯蔵関連製品**
 - 高純度薬液移送用チューブ
ナフロン[®] PFA-UGチューブ
 - ビードレス配管部品
ナフロン[®] 溶着チューブ
 - ふっ素樹脂製薬液貯蔵槽
ナフロン[®] PTFE角槽
 - ふっ素樹脂製薬液貯蔵タンク
ナフロン[®] タンクライニング
- 配管シール関連製品**
 - シール材
ブレイザー[®] ネクスト
ブレイザー[®] Oリング-A
- その他関連製品**
 - 配管加熱・保温用ジャケットヒータ
プレノ[®] ヒータ
 - 低濃度ガス除去用ケミカルフィルター
ケミカルガード[®]

※®が付されている名称はニチアス(株)の登録商標です。

前処理方法を用いたGC-MSによる分析

研究開発本部 分析解析室 尾上 崇史
 廣瀬 亜矢子

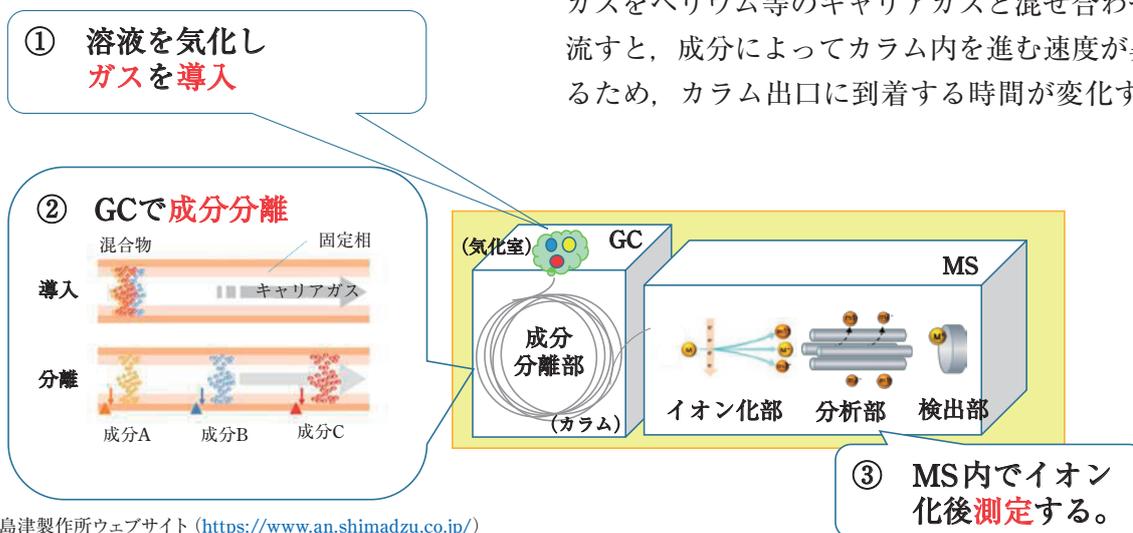
1. はじめに

当社は「断つ・保つ」®の独自技術により、半導体関連部品、一般工業用部品、自動車部品、建材などのさまざまな分野において、製品・サービスを提供している。製品に必要な特性を得るために種々の材料を使用するが、その中で、有機物は柔軟性や加工性などで優れた特性を発揮する一方、使用条件によっては変質・劣化を起し、また、加熱による揮発成分で周囲環境に影響を及ぼすことがある。これらは特にクリーン用途での使用においては問題となる場合があり、確認のために当社ではいくつかの分析手段を用意している。その一つにGC-MS（ガスクロマトグラフ-質量分析）がある。本稿では、この分析手法について、分析例を挙げて紹介する。

2. GC-MS

GC-MSはガスの定性・定量分析が可能であり、加熱して発生するガスや臭気物質あるいは水中および大気中の揮発成分の分析に使用される。無機ガスの分析も可能だが、特に有機ガスの詳細な分析が可能な装置として需要が高い。GC（ガスクロマトグラフ）とMS（質量分析計）を組み合わせた装置で、それぞれの機能・役割について説明する^{1), 2)}。

図1にGC-MSの概略図を示す。GCでは、①気体（ガス）もしくは溶液の試料を気化室からガスとして導入、②さまざまな成分からなる混合ガスを単成分に分離する。GC内にはキャピラリーカラム（長さ5～100m、内径0.1～0.53mm）という内径側に成分を吸着させる固定相が塗布された細い管が設置されている。これに気化させた混合ガスをヘリウム等のキャリアガスと混ぜ合わせて流すと、成分によってカラム内を進む速度が異なるため、カラム出口に到着する時間が変化する。



出典) 株式会社島津製作所ウェブサイト (<https://www.an.shimadzu.co.jp/>)
 「GC分析の基礎」を参考に作成

図1 GC-MS概略図

その結果として混合ガスを分離できる。

カラムの出口はMSに接続されており、③MSに到達した成分は順次、検出器で電気信号に変換される。GCに成分を注入して信号が検出されるまでの時間を保持時間と呼び、信号強度との関係を図にするとクロマトグラム(図2左)を得られる。各成分の量は成分検出時にクロマトグラムに描かれるピークの強度と相関があるため、検量線を作成することで定量分析を行える。

MSでは同時に成分のマスペクトル(図2右上)の取得が行われる。マスペクトルは成分分子がある条件でさらに細かく分解(イオン化)したときに、どのようなフラグメント(破片)に分断されたかを示し、この質量電荷数(m/z =質量数を電荷数で除した数字)とそれらの信号強度の関係を示したグラフとなっている。マスペクトルは

成分の構造を反映し、特有のパターンとなるため、NISTマスペクトルライブラリー³⁾に代表されるようなデータベースと照会することで成分を特定することができる。

3. 前処理方法

GC-MSの分析対象は前述のとおり、ガスである。一般的なGCはカラムの前段に気化室を備え、液体は直接導入し、ガス化することで測定できる。ただし、製品は固体で直接導入できないこと、加熱条件を任意に変化させる必要があることなどから、以下に紹介する適切な前処理方法(装置)を組み合わせることで各種分析を行っている。一般的な前処理方法を表1に示し、次にそれらを組み合わせた分析方法を紹介する。

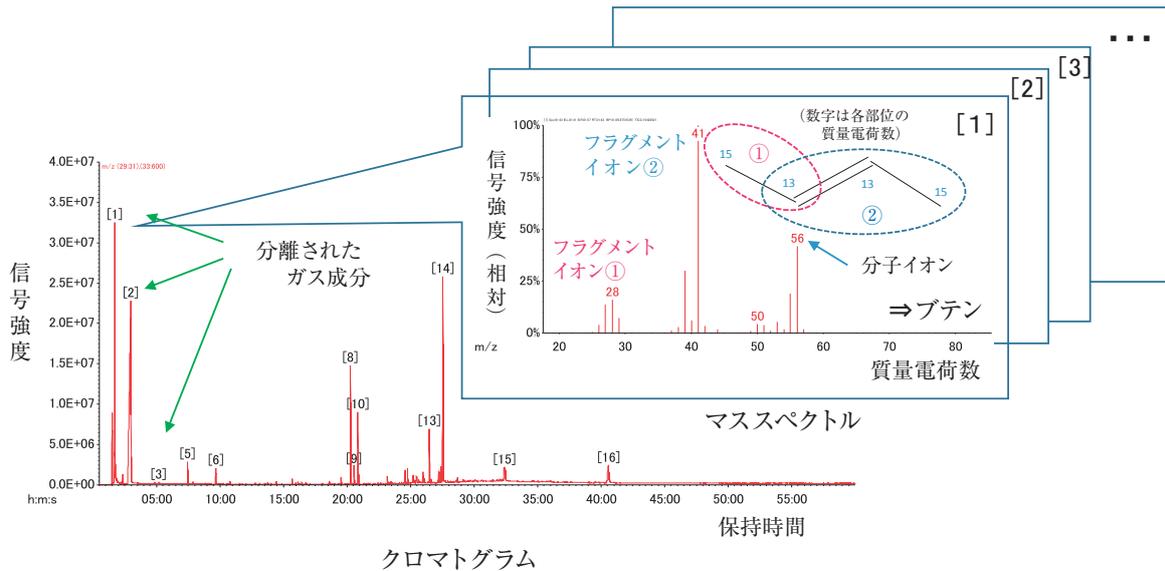
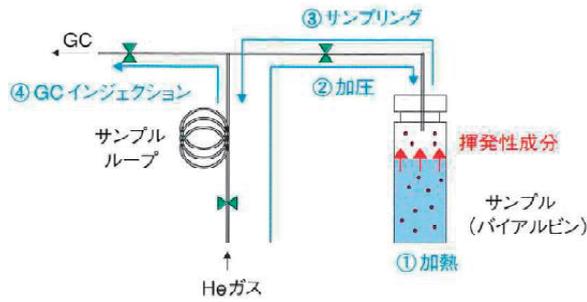


図2 GC-MS測定 アウトプットイメージ図

表1 前処理方法

前処理方法	静的ヘッドスペース法 (SHS法)	パーミアントラップ法 (P&T法)	熱分解法	発生ガス分析法 (EGA法)
装置例	Agilent : 8697 島津製作所 : HS-20 日本電子 : S-trapHS	日本分析工業 : JTD-505 III ジエールサイエンス : PT7000	フロンティア・ラボ : EGA/PY-3030D 日本分析工業 : JHP-10	フロンティア・ラボ : EGA/PY-3030D
用途例	揮発成分の定性/定量	微量揮発成分の定性/定量	樹脂の組成分析	加熱時発生ガスの挙動調査
対象物質	固体, 液体	固体, 液体, ガス	固体, 液体	固体, 液体
加熱温度	35 ~ 210℃	50 ~ 350℃	50 ~ 1050℃	50 ~ 1050℃
定量性	○	○	×	×



- ① 分析対象を加熱し、平衡状態にする。
- ② バイアル内を加圧
- ③ 揮発性成分の混合ガスをサンプルループへ導入
- ④ GCへ導入

出典) 日本電子(株) S-trapHSカタログより

図3 SHS法 装置概略図

3.1 静的ヘッドスペース法 (SHS法)

液体や固体中の揮発成分を分析する方法で、一定温度にしたバイアル内で気化を行う。バイアル内空間（ヘッドスペース）に分析対象から揮発した成分を測定する。適切な時間が経過すると、揮発した成分量は気液（気固）平衡に達して安定するため、静的ヘッドスペース法と呼ばれる（図3）。

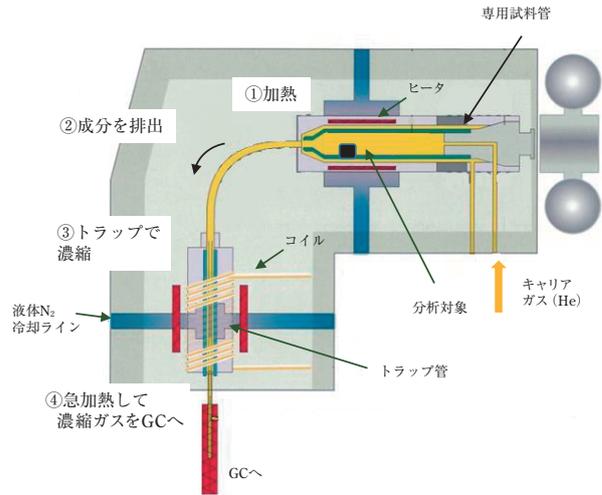
後述のP&T法よりも測定感度は劣るが、気相中の混合ガスの存在比はより実際に近い状態であるといえることから、環境水のVOCやにおい分析に用いられている。

3.2 パージアンドトラップ法 (P&T法)

液体や固体中の微量な揮発成分を分析する方法である。気液（気個）平衡状態に達しないまま、加熱およびパージガスを通気し、強制的に揮発成分を分析対象から脱離させて測定する動的ヘッドスペース法（DHS法）の一種である。固体から揮発成分を脱離させる場合は、サーマルディソープション法（TD法）とも呼ばれる（図4）。

分析対象から一定温度で成分を強制的に回収し、冷却されたトラップで濃縮した後に測定するため、高感度な分析が可能である。

当社では、製品から使用中（加熱中）に発散する極わずかな付着物・残存成分の測定や、作業環境などの空気を捕集したガスの測定に多用している。過去に技術時報で紹介した「におい分析」⁴⁾も、この測定方法を応用したものである。



- ① 加熱して成分をガス化
- ② キャリアガスで試料周辺の成分を試料管から排出
- ③ あらかじめ冷却されたトラップ管で成分を濃縮
- ④ 加熱終了後、トラップ管を急加熱して濃縮ガスをGCへ導入

出典) 日本分析工業(株) JTD-505Ⅲカタログより一部加筆

図4 P&T法 装置概略図

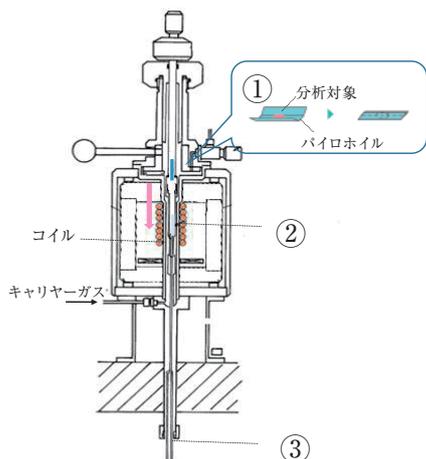
3.3 熱分解法

高分子（樹脂）を加熱により分解して気化させる方法で組成分析が可能となる。加熱方式の異なる装置が販売されており、誘導加熱型と加熱炉型などがある。誘導加熱型は、分析対象を強磁性のパイロヒールとよばれるヒールに包んで、誘導加熱することで瞬時に加熱することができ、再現性に優れている⁵⁾（図5）。加熱炉型は、あらかじめ所定温度に加熱された炉内に分析対象を入れた耐熱性のカップを自由落下で投入するため、温度を自由に設定でき、後述のEGA法にも活用できるなど汎用性が高い⁶⁾（図6）。

当社では、樹脂の組成分析や不純物調査、劣化などの変質調査に用いており、エチレンプロピレンゴムの劣化について知見を得た事例がある⁷⁾。

3.4 発生ガス分析法 (EGA法)

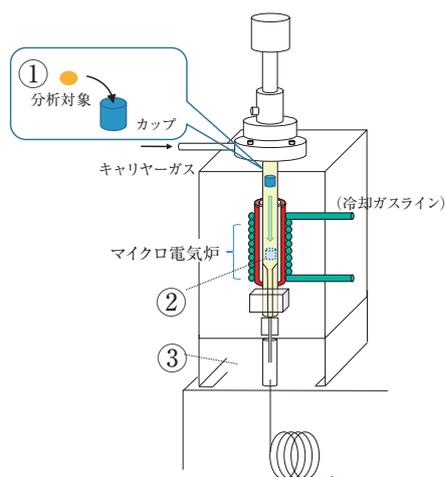
EGA法は、GCによる成分分離を行わないため、EGA-MS法ともよばれ、分析対象の温度変化に対する発生ガスを直接検出器（MS）で測定する方法である。温度を連続的に調整できる加熱炉型熱分解装置と、MSを直接接続して測定を行う（図7）。



- ① 分析対象を包んだパイロコイルをセット
- ② 落とすと同時に誘導加熱で所定温度へ
- ③ 成分ガスをGCへ導入

出典) フロンティア・ラボ(株)EGA/PY-3030Dカタログより一部加筆

図5 熱分解法 (誘導加熱型) 装置概略図



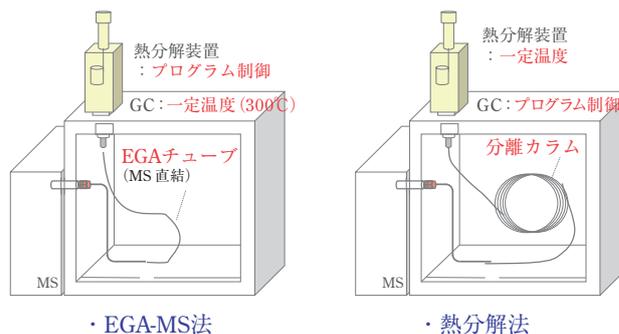
- ① 分析対象を入れたカップをセット
- ② 予め所定温度にした電気炉に落下
- ③ 成分ガスをGCへ導入

出典) 日本分析工業(株)JHP-03カタログより一部加筆

図6 熱分解法 (加熱炉型) 装置概略図

挙動を知りたい成分の特徴的な質量電荷数を定めて、その信号強度と温度の関係を示したEGAサーモグラムを得ることにより、各成分の温度変化による発生挙動を調べることができる。

本稿ではP&T法とEGA法を使用した活用事例を紹介する。



出典) フロンティア・ラボ(株)
EGA/PY-3030Dカタログより一部加筆

図7 EGA-MS法と熱分解法の装置比較

4. 測定事例

4.1 半導体関連製品のクリーン性評価

P&T GC-MSを使用した半導体関連製品のクリーン性評価について紹介する。

TOMBO™ No.2675-S2 ブレイザー® Oリング-S2 (以下ブレイザー® S2) は、当社が新たに開発した架橋剤を使用したゴム材料である。従来品と比較し、広範な薬液や高温蒸気に対して優れた耐久性を示す⁸⁾。このブレイザー® S2と従来品の測定を行い、クリーン性を評価した。

ゴムが200℃、250℃、300℃の各温度で使用されることを想定して測定を行った。使用温度で発生するガス量が少ないほどクリーン性が良好といえる。発生ガス量はデカンを標準物質に選び、換算値として算出し合算した(条件詳細は表2参照)。

表2 ブレイザー® S2クリーン性評価
P&T GC-MS測定条件

装置	P&T	日本分析工業製JTD-505Ⅲ
	GC-MS	日本電子製JMS Q1050GC
試料 加熱条件	試料量	約0.2g
	加熱条件	200℃×30min, 250℃×30min, 300℃×30min
	パージガス	He 50ml/min
	吸着剤	Tenax TA
	トラップ温度	-60℃
	熱脱着条件	280℃×3min (キューリーポイント加熱)
GC 測定条件	カラム	Ultra ALLOY-1
	昇温条件	40℃ (5min) - 300℃ (10min) 10℃/min

結果を図8に示す。従来品と比較してブレイザー® S2の発生ガス量は一桁以上少ない量となり、従来品よりクリーン性が高い製品であることがわかる。

当社ではこの他の半導体関連製品のクリーン性評価をはじめ、原料変更時の影響確認、不具合品の原因調査等々の多岐にわたる分析に活用している。

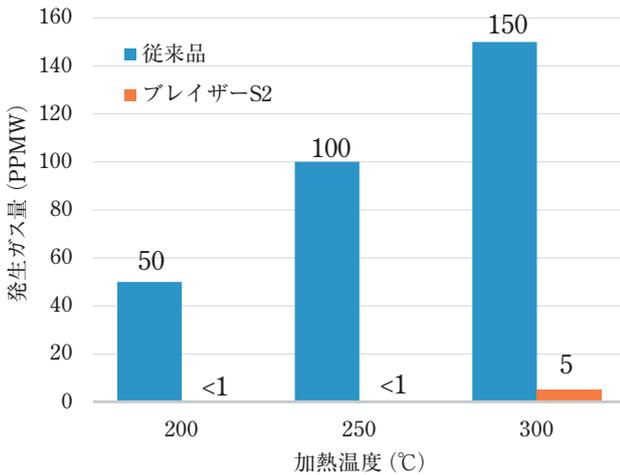


図8 ブレイザー® S2クリーン性評価結果

4.2 環境関連製品の性能評価

同じくP&T GC-MSを用いた環境関連製品のVOC（揮発性有機化合物）除去性能評価について紹介する。

当社では、オゾンと同時にVOCを効率よく除去できるフィルタ製品 TOMBO™ No.8803-ZV ハニクル® -ZV（以下ハニクル® -ZV）を取り扱っている。ハニクル® -ZVのVOC除去性能試験は、所定濃度のスチレンガスを、所定面速でハニクル® -ZVを通過させた際のスチレン濃度変化を測定している。ポンプを用いてハニクル® -ZV入口側と出口側の空気を専用の吸着剤が封入された捕集管に吸収する。捕集管をP&T装置で加熱し、脱離したガスを測定する。測定により得られた濃度を次式に当てはめ、除去性能を除去率として算出している（図9）。

$$S_s = (1 - C_2/C_1) \times 100\%$$

C₁: 入口側スチレン濃度 (ppm)

C₂: 出口側スチレン濃度 (ppm)

S_s: スチレン除去性能 (%)

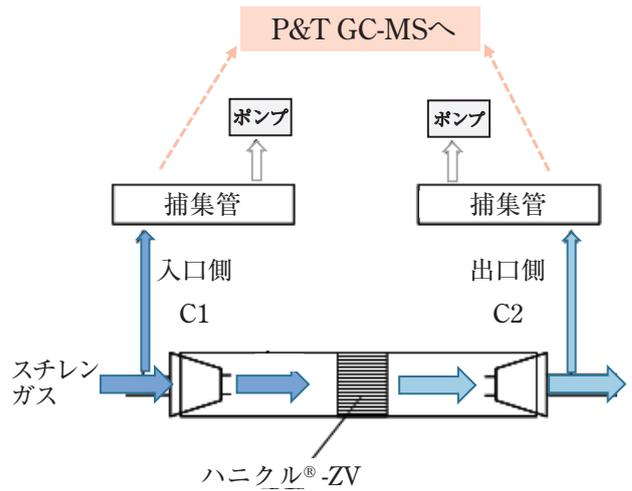


図9 ハニクル® -ZV性能評価 測定方法概略図

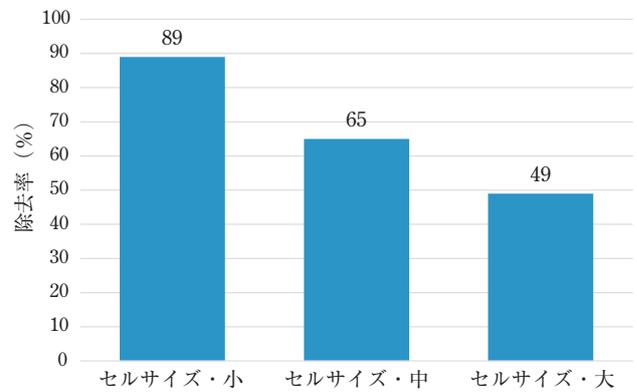


図10 ハニクル® -ZV VOC除去性能測定結果

ハニクル® -ZVのセルサイズ違いにおける測定結果を図10に示す。このように、P&T GC-MSを活用してフィルタ関連の性能試験を行うことができる。この他にも、クリーンルーム関連製品であるケミカルガード®などの性能評価も行っている。

4.3 ガス発生挙動の分析

EGA法により、使用済みフィルタ製品から採取した付着物について、発生ガスの温度による変化を調査した事例を紹介する。

事前に別途分析によって特定された4つの成分（アンモニア、水、塩化水素、二酸化硫黄）について、それぞれに特徴的な質量電荷数により挙動を確認した。測定の詳細条件は表3に示す。

図11にEGAサーモグラムを示す。発生ガスは、250℃までは水とアンモニアを主体としており、

表3 フィルタ付着物EGA-MS測定条件

装置	EGA装置	フロンティア・ラボ製 EGA/PY-3030D
	GC-MS	島津製作所製 GCMS-QP2010
試料 加熱条件	試料量	約0.2mg
	加熱条件	50℃～600℃ (10℃/min)
	パージガス	He 50ml/min
GC条件	カラム	Ultra ALLOY-1
	加熱条件	300℃ (固定)
MS条件	検出範囲 (m/z)	15～600
	抽出イオン (m/z)	17 (アンモニア) 18 (水) 64 (二酸化硫黄) 36 (塩化水素)

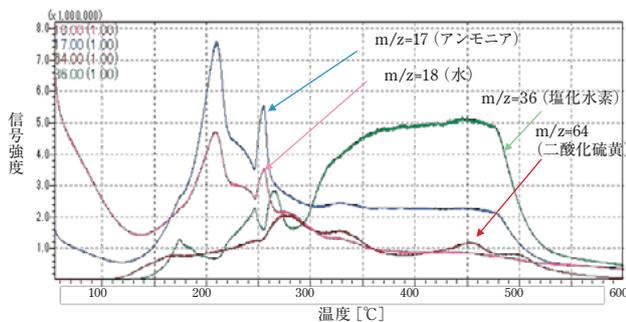


図11 フィルタ付着物 EGAサーモグラム

300℃より高い温度では塩化水素が主体であることがわかる。

このようにEGA法を用いることで、例えば有害ガスや臭気の原因となるガスの発生挙動を把握することや、機能性成分の消失温度を把握するといった測定が可能である。

5. おわりに

本稿では前処理方法を用いたGC-MS分析について事例を交えて紹介した。当分析解析室では、分析の目的、対象物質の形態などにあわせて前処理方法、分析手法を選択し、信頼性の高い結果を提供している。今後も応用範囲を拡大するとともに、総合的な分析技術をさらに向上させていく所存である。

参考文献

- 1) 「GC分析の基礎」「GC/MS分析の基礎」(株)島津製作所HP (<https://www.an.shimadzu.co.jp/>)
- 2) 「ガスクロマトグラフィー (GC) の基礎」ジーエルサイエンス(株)HP (<https://www.gls.co.jp/technique/>)
- 3) 「NIST20 (質量スペクトルデータベース)」米国国立標準技術研究所 (NIST) 他
- 4) 「におい分析～機器分析と官能評価～」ニチアス技術時報 No.391, p12-16 (2020)
- 5) 「熱分解クロマトグラフィーとは」日本分析工業(株)HP (<https://www.jai.co.jp/>)
- 6) 「熱分解GC/MS分析の基礎」フロンティア・ラボ(株)HP (<https://www.frontier-lab.com/jp/technical-information/>)
- 7) 「熱分解GC/MSによるEPDMの劣化解析」ニチアス技術時報No.374, p16-19 (2016)
- 8) 「耐高温蒸気性パーフロエラストマーTOMBO™ No.2675-S2「ブレイザー®Oリング-S2」」ニチアス技術時報No.376, p2-5 (2017)

*本稿の測定値は参考値であり、保証値ではありません。
*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
*®が付されている名称はニチアス(株)の登録商標です。

筆者紹介



尾上 崇史

(執筆時) 研究開発本部 分析解析室
(現所属) 建材事業本部 品質保証部



廣瀬 亜矢子

研究開発本部 分析解析室

周期加熱法による断熱材の熱拡散率試験方法の JIS 規格が発行されました

ニチアス技術時報 2021年3号で「断熱材の熱拡散率試験方法 (周期加熱法)」がISOとして発行されたことを紹介しております。この度、2022年9月20日にJIS規格 (JIS A 1490:2022) として発行されましたので、あらためて紹介いたします。このJIS規格の制定により、断熱材の高温域における断熱性能が適正に評価されることで、国内のみならず世界的なカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。

はじめに

断熱材の最も重要な特性に断熱性能があります。しかしながら、600℃を超える高温域では、断熱材製品の断熱性能を規格に準じて評価できる実用的な装置がありませんでした。そのため、「予測値」や「断熱材には不向きな方法による測定値」で断熱性能が評価されていました。そこで当社では、金属の熱拡散率測定に古くから用いられてきた周期加熱法の原理を応用して、断熱材を測定できる装置を独自開発することにより、高温域における断熱性能を評価してきました。この度厳しい審議を経て、この周期加熱法のJIS規格が制定されました。本規格は、2021年に第1版として発行されたISO 21901を翻訳し、技術的内容を変更することなく作成された日本産業規格です。ただし、内容をわかりやすくするために、規定項目内容 (熱拡散率の算出手順) の構成や図表が対応国際規格から一部変更されたため、対応の程度はMOD (ISO/IEC Guide 21-1に基づき、「修正している」ことを示す) となっています。

JIS規格の制定によって、日本国内における断熱材の断熱性能評価を適正に実施することが可能となりました。これによりユーザーによる製品選定が容易になり、高性能断熱材の普及につながるるとともに、さらなる省エネ化に貢献できる製品開発が促進されます。したがって、国内のみならず世界的なカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。

JIS規格の制定

図1に経緯を示します。国内外の有識者による技術的な検証を経て、「Thermal insulation — Test method for thermal diffusivity — Periodic heat method」が2021年2月にISO規格 (ISO 21901:2021) として発行されました。その後、JIS原案作成委員会 (委員長 富村元 熊本大学大学院 教授) が実施され、ISO 21901の規定内容に基づき、JIS原案および解説が作成され、「断熱材の熱拡散率試験方法 (周期加熱法)」が2022年9月にJIS規格 (JIS A1490:2022) として発行されました。本規格を用いることで、高温域における断熱性能が適正に評価できるようになりました。

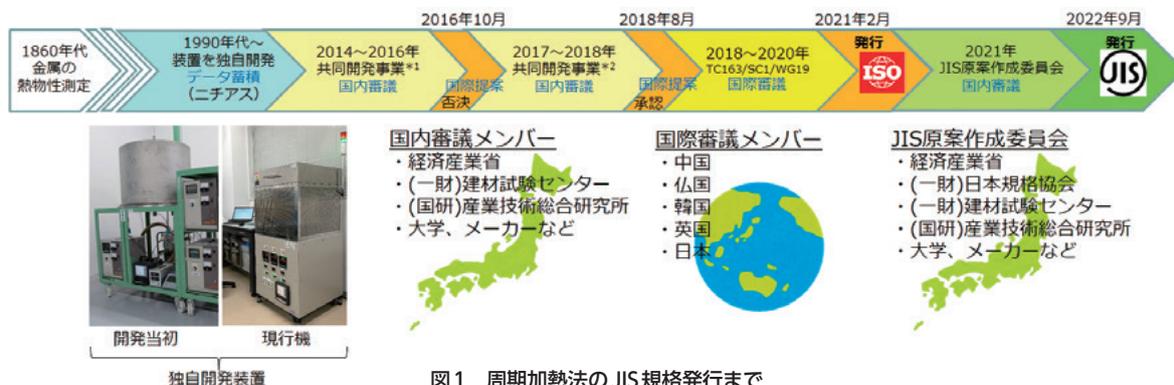


図1 周期加熱法のJIS規格発行まで

- * 1 (一財) 建材試験センターが受託した野村総合研究所委託「経済産業省平成26～28年度省エネルギー等に関する国際標準の獲得・普及促進事業委託費 (省エネルギー等国際標準開発 (国際標準分野))」(高温環境下での熱拡散率測定方法 (周期加熱法) に関する国際標準化) の事業遂行の一貫で実施
- * 2 (一財) 建材試験センターが受託した野村総合研究所委託「経済産業省平成29～31年度省エネルギー等に関する国際標準の獲得・普及促進事業委託費 (省エネルギー等国際標準開発 (国際標準分野))」(断熱材の比熱の測定方法等に関する国際標準化) の事業遂行の一貫で実施

周期加熱法

今回規格になった周期加熱法では、断熱材を周期的に加熱して熱が一次元方向に伝わる際の位相差（遅れ時間）から「熱拡散率*3」を測定できます。断熱性能の評価指標としては「熱伝導率*4」が広く使われていますが、下記の式を用いることで熱拡散率から熱伝導率を求められます。

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

つまり、比熱とかさ密度がわかっている断熱材であれば、周期加熱法により断熱材の熱伝導率を高温域まで評価することが可能となります。

*3 熱拡散率とは基本的な熱物性の1つで、温度差があるときの、均一な温度に向かう速さを表します。

*4 熱伝導率とは基本的な熱物性の1つで、温度差があるときの、熱の伝わる大きさを表します。

測定例

周期加熱法による熱拡散率の測定結果を図2に示します。試験体は2種類の高温耐熱ボードで、両者の比熱は同等ですが、かさ密度が異なります（ボードX：200kg/m³、ボードY：400kg/m³）。この結果を熱伝導率に換算し、代表的な測定法である「保護熱板法」による測定値と比較した結果を図3に示します。

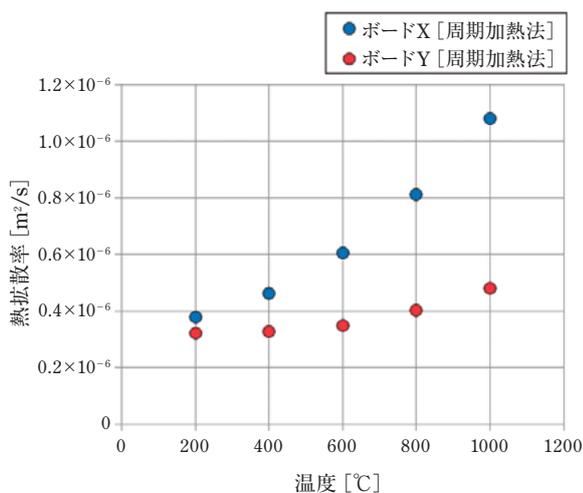


図2 熱拡散率の測定結果

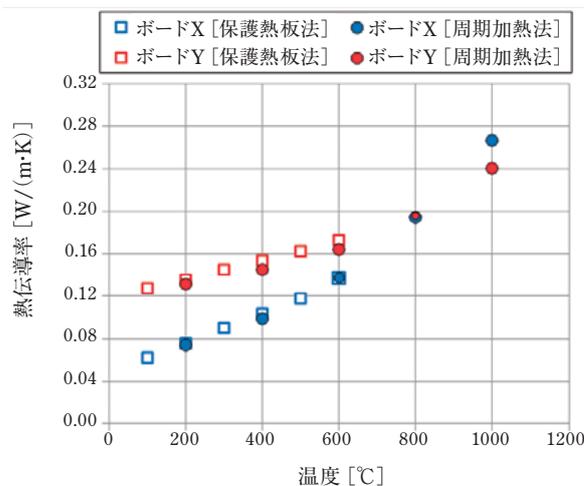


図3 熱伝導率の換算結果

図3に示すように、周期加熱法では保護熱板法よりも高い温度域まで熱伝導率を評価できます。そのため、周期加熱法ではボードXとボードYの熱伝導率が800°Cを境に高低逆転する事象を確認できます。これは600°Cまでの結果だけでは予測が難しいところです。このように熱伝導率は温度に依存するため、より高温域まで熱伝導率を評価できるという点で周期加熱法は有用です。

なお、JIS解説に「断熱材の高温域での比熱については、試験片の組成情報を元にして、経験式*5または熱力学データベースから計算によって実用上問題のない精度で求めることが可能」と記載されています。図3では経験式から計算によって求めた比熱を用いて熱拡散率から熱伝導率に換算しましたが、周期加熱法と保護熱板法による測定結果は良く一致しており、JIS解説の内容を確認できるような結果となっています。

周期加熱法がISOおよびJIS規格として発行されたことにより、断熱材の高温域における断熱性能が適正に評価されることで、国内のみならず世界的なカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。

*5 Sharp, E.D. and Ginther, B.L., J. The American Ceramic Society, 34-9 (1951), pp.260-271.

ニチアスの「断つ・保つ」[®] 技術を支えるCAE

CAE (Computer Aided Engineering) は製品・工程をコンピュータ上で擬似的に再現し、さまざまな検討を支援する技術です。ニチアスでは、研究・開発、設計および製造までのあらゆる工程で CAE を取り入れ、品質やサービスの向上に努めています。ここでは、弊社の CAE 技術について事例を通してご紹介します。

第5回

炉壁用断熱板の設計で活用される熱-構造 CAE

2015年11月に特定化学物質障害予防規則が改正され、これまで工業炉、製鉄向け高温炉の断熱材などに広く使用されていたリフラクトリーセラミックファイバー (RCF) が特別管理物質となりました。

弊社では、RCFの代替としてアルカリアースシリケートウール (AESウール) 応用製品、および高温域に対応したアルミナファイバー応用製品を取り揃えております。用途に応じてボード、モールド、ブロック、キャストなどのさまざまな製品群があります。

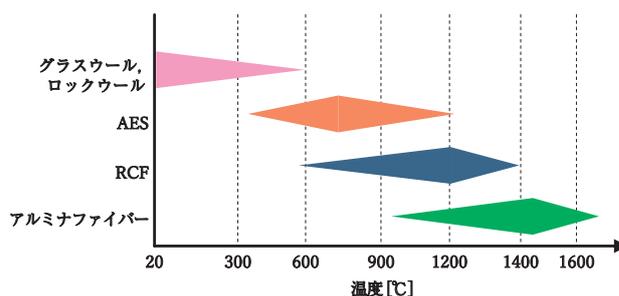


図1 人造鉱物繊維の代表的な使用温度領域

対象製品概要

高温耐熱ボード TOMBO[™] No.5461 RF ボード[®]

RF ボード[®] は、アルミナファイバーとアルミナ粉末を水中に分散し、有機および無機バインダーを加えてボード上に成形した断熱材です。[RF ボード 17MDA] は、最高耐熱温度 1700°C の製品で、高温域で優れた断熱性能を有しており、加熱面を含めた炉壁全体に使用可能です。

高温耐熱モールド TOMBO[™] No.5462 RF モールド[®]

RF モールド[®] は、アルミナファイバーに無機および有機バインダーを添加し、吸引成形法により種々の形状に成形した製品です。スリーブ形状やボックス形状をはじめ、お客さまからの要望に合わせた形状に成形可能です。一般高温炉用断熱材、窯炉の天井、壁面の断熱材、バックアップ材、高温炉用窯道具等に使用されています。



図2 RF ボード[®] の外観



図3 RF モールド[®] の外観

解析の目的

大型連続炉のワーク出入口部分や炉のつなぎ目部分で使用される炉壁用断熱板を加熱した際の断熱材 (RFボード®) の熱膨張を予測し、加熱時に発生する断熱材の変形が小さく、割れの発生しない炉壁用断熱板を設計する。

解析対象の形状と条件

- 炉壁用断熱板は断熱材と支柱、台 (固定面) で構成される
- 断熱材は1枚板だけでなく、複数枚の断熱材より構成される場合がある
- 解析では対称性を考慮し、対称面から先は省略する
- 断熱材は片面のみ高温にさらされる

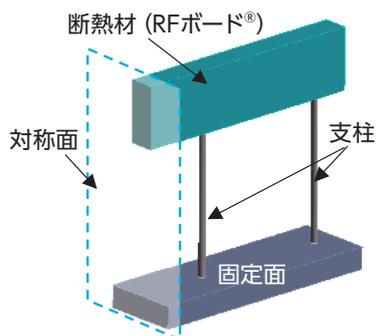


図4 断熱板モデル (対称面から半分を图示)

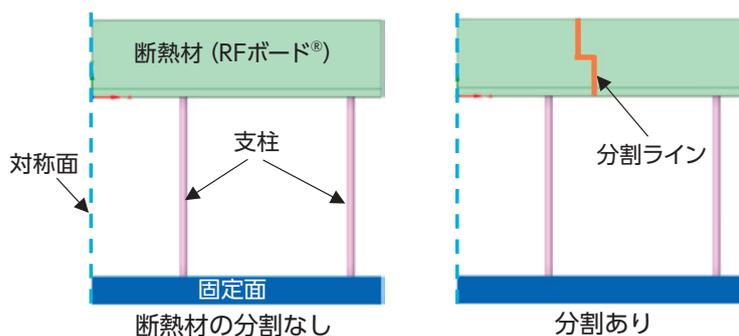


図5 断熱板の分割 (正面図)

CAE解析結果

解析結果の一例として、断熱板表面の温度分布と変形挙動を示す。

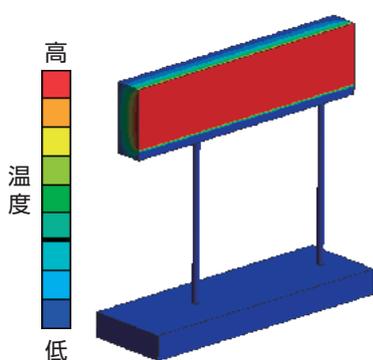


図6 温度分布予測

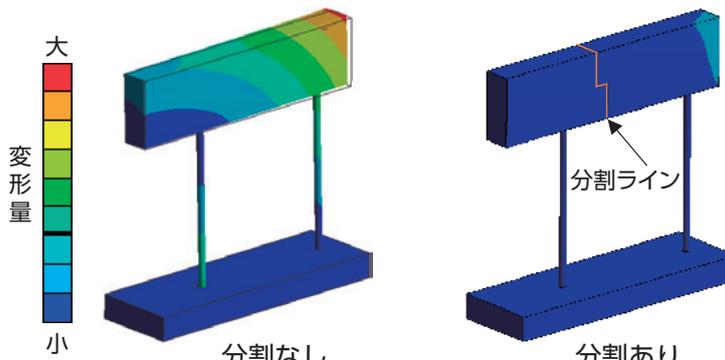


図7 変形挙動予測

- 炉壁の温度や断熱材の形状を容易に変更することができ、温度分布および熱膨張による変形挙動を事前に可視化できるようになった
- 断熱材を3枚の板から構成することで変形量を激減させることができる

まとめ

高温耐熱ボードは、高温炉内部の温度状況によっては不均一に熱膨張し、割れが発生してしまう可能性があります。熱-構造CAE技術を活用することで、

- 断熱材形状を設計する段階で、熱膨張による断熱材の変形挙動を予測できます
 - 断熱材の変形挙動が可視化できるため、断熱材への負担が少ない分割ラインが設計できます
- 解析により、割れの発生しにくい炉壁用断熱板が設計できました。

*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。

*®が付されている名称はニチアス(株)の登録商標です。

「断つ・保つ」[®] で明るい未来へ

さまざまな地球環境負荷の低減が求められています。

私たちはいろいろなステージで、
安全で快適な暮らしを作り出す製品・サービスを提供します。
ニチアスは、そんな明るい未来の実現に貢献していきます。



1896年、断熱分野のパイオニアとしてスタートしたニチアスグループは、120余年の歴史のなかで、電力、ガスをはじめ、石油精製・石油化学、化学、造船、鉄鋼、自動車、建築などの基幹産業からエレクトロニクス、環境関連などの成長産業分野へと活動領域を広げてきました。ニチアスはこれからも「断つ・保つ」[®] の技術で、社会に貢献し続けてまいります。



「ニチアス技術時報」 バックナンバー

No.399 2022/4号



- 〈寄稿〉 JAMSEC フランジ締結技能講習制度における BT Master™ の活用
- 〈製品紹介〉 自動車用ブレーキシム
TOMBO™ No.1600 「メタコート®」, TOMBO™ No.1614 「メタプラス® 積層シム」
- 〈技術レポート〉 半導体製造装置用途の PFA 再生材利用
- 〈技術レポート〉 SPM を用いたゴムシール材観察例のご紹介

No.398 2022/3号



- 〈製品紹介〉 サニタリー配管ガスケット
TOMBO™ No.9014-C 「サニクリーン® ガスケット」
- 〈新製品紹介〉 自動車用シリンダーヘッドガスケット
TOMBO™ No.1600 「メタコート® L2N3-2520 (ふっ素ゴムタイプ)」
- 〈サービス紹介〉 エアロジェル保温材による「増し保温® 工法」の紹介
- 〈技術レポート〉 断熱材における熱伝導率の伝熱要素 ～実用的な伝熱モデルと解析事例～

No.397 2022/2号



- 〈寄稿〉 省力化を目指した鉄骨梁耐火被覆工法の開発 ～巻付け耐火被覆材の薄肉化～
- 〈製品紹介〉 農業で使われるロックウール製品
- 〈新製品紹介〉 超高温用ガスケット
TOMBO™ No.1891-NM 「カンプロファイルガスケット」
- 〈技術レポート〉 ニチアスの省エネ診断システム～プラントの CO₂ 排出量削減に貢献～

No.396 2022/1号



- 〈巻頭言〉 新年雑感
- 〈製品紹介〉 触媒担体保持材
TOMBO™ No.5350 「エコフレックス™」
- 〈技術レポート〉 周期加熱法による断熱材の熱拡散率測定における試験片サイズおよび周期の影響
- 〈技術レポート〉 耐熱・断熱製品の湿式脱水成形技術（後編）～分散凝集技術の製品への応用～

バックナンバーは当社のホームページ (<https://www.nichias.co.jp/>) でもご紹介しております。

次号 No.401 2023/2号は2023年4月発行予定です。

* 本号に記載のTMおよび®を付したものはニチアス(株)の商標または登録商標です。

ニチアス株式会社

<https://www.nichias.co.jp/>

【東日本地区】

札幌営業所	TEL (011) 261-3506
北海道支店	TEL (0144) 38-7550
仙台支店	TEL (022) 374-7141
福島営業所	TEL (0246) 38-6173
日立営業所	TEL (0294) 22-4321
鹿島支店	TEL (0479) 46-1313
宇都宮営業所	TEL (028) 610-2820
前橋営業所	TEL (027) 224-3809
千葉支店	TEL (0436) 21-6341
東京支社	TEL (03) 4413-1191
横浜支店	TEL (045) 508-2531
神奈川支店	TEL (046) 262-5333
新潟営業所	TEL (025) 247-7710
山梨営業所	TEL (055) 260-6780

【西日本地区】

京滋支店	TEL (0749) 26-0618
大阪支社	TEL (06) 6252-1371
堺営業所	TEL (072) 225-5801
神戸営業所	TEL (078) 381-6001
姫路支店	TEL (079) 289-3241
岡山支店	TEL (086) 424-8011
広島支店	TEL (082) 506-2202
宇部営業所	TEL (0836) 21-0111
徳山支店	TEL (0834) 31-4411
四国営業所	TEL (0897) 34-6111
北九州営業所	TEL (093) 621-8820
九州支社	TEL (092) 739-3621
長崎支店	TEL (095) 801-8722
熊本支店	TEL (096) 292-4035
大分営業所	TEL (097) 551-0237

【中部地区】

富山営業所	TEL (076) 424-2688
若狭支店	TEL (0770) 24-2474
静岡支店	TEL (054) 283-7321
浜松支店	TEL (053) 450-2200
名古屋支社	TEL (052) 611-9200
豊田支店	TEL (0565) 28-0519
四日市支店	TEL (059) 347-6230

本 社 〒104-8555 東京都中央区八丁堀1-6-1

・基幹産業事業本部	TEL (03) 4413-1121
プラント営業部	TEL (03) 4413-1126
・工業製品事業本部	TEL (03) 4413-1131
海外営業部	TEL (03) 4413-1132
・高機能製品事業本部	TEL (03) 4413-1141
・自動車部品事業本部	TEL (03) 4413-1151
海外営業部	TEL (03) 4413-1155
・建材事業本部	TEL (03) 4413-1161

研 究 所

・鶴見 ・浜松

工 場

・鶴見 ・王寺 ・羽島 ・袋井 ・結城

海外拠点

・インドネシア ・マレーシア ・シンガポール ・ベトナム
・タイ ・中国 ・インド ・ドイツ ・チェコ ・メキシコ

- ・記載の内容は予告なく変更することがありますので、当社製品をご使用の際は、カタログの最新版を入手いただき内容をご確認ください。
- ・本冊子作成にあたっては内容の正確性に最大限の注意を払っておりますが、本冊子内のすべての情報、説明、推奨事項が、何らかの保証を行うものではないことをご承知ください。
- ・本冊子に記載の使用方法等が第三者の知的財産権を侵害しないことを保証するものではありません。
- ・本冊子に記載の情報について、複写、模倣、流用、転載などの著作権法によって保護されている権利を侵害する行為は固くお断りします。