

**TRI**  
OSAKA

# 研究所報告

No.24 (2010.9)

**大阪府立産業技術総合研究所**  
Technology Research Institute of Osaka Prefecture



技術報告及び技術論文概要	1
--------------	---

## 技術報告

1. 球状バナジウム炭化物材料の開発	橘堂 忠・武村 守・松室光昭 出水 敬	7
2. カーボンナノコイル大量合成法の開発	久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 中山喜萬	17
3. IPv4 アドレスの枯渇問題と IPv6 利用の推進	石島 悌・平松初珠	25
4. 製品の衝撃強さ試験による緩衝包装の適正化	中嶋隆勝	31
5. ガス吸着性能を有する繊維材料の評価方法に関する検討	小河 宏	39

## 技術論文

1. 時効処理を施したチタン合金の摩擦摩耗特性	道山泰宏・出水 敬	47
2. ひずみゲージを用いた柔軟な四軸触覚センサの開発 —酸化クロム薄膜ひずみゲージの作製—	松永 崇・小栗泰造・日下忠興 寛 芳治・岡本昭夫・佐藤和郎 山元和彦・吉竹正明	53
3. ひずみゲージを用いた柔軟な四軸触覚センサの開発 —センサ形態および外力推定方法に関する基礎的検討—	小栗泰造・松永 崇・日下忠興 寛 芳治・岡本昭夫・佐藤和郎 山元和彦・吉竹正明	59
4. 大気圧プラズマ重合によるフッ素樹脂の表面改質 —接着・めっきへの応用—	田原 充・大久保雅章	67
5. 炭素鋼粉末の選択的レーザー焼結法に及ぼす炭素量の影響	中本貴之・白川信彦・宮田良雄 乾 晴行	73

## 他誌掲載論文等概要

1. プラスチック製品分野における CAD/CAE 利用	吉川忠作	81
2. 放電加工による焼結ダイヤモンド工具の成形加工	南 久・渡邊幸司・増井清徳 鍋倉伸嘉	81
3. 大阪府立産技研における CAE を用いた技術支援 — CAE を活用した技術支援を通して見えてきたこと—	白川信彦	81
4. AC サーボ順送プレス装置	白川信彦	81
5. コンパウンディング技術によるプラスチック材料の改質	奥村俊彦	82
6. レーザ焼き入れ	萩野秀樹	82
7. Selective Laser Sintering of High Carbon Steel Powders Studied as a Function of Carbon Content	中本貴之・白川信彦・宮田良雄 乾 晴行	82
8. Incomplete Transformation of Upper Bainite in Nb Bearing Low Carbon Steels	古原 忠・山口拓人・宮本吾郎 牧 正志	83
9. Numerical Analysis on Carbon Concentration Profiles of Gas Carburized Low Alloy Steel under Fluctuating Atmosphere	水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男・碓井建夫	83

10.	チタン合金の摩擦摩耗特性に及ぼす時効処理の影響	道山泰宏・出水 敬	83
11.	摩擦攪拌接合による高品位金属接合	平田智丈・田中 努	84
12.	The Use of Friction Stir Welding for Manufacturing Small-Scale Structures	平田智丈・東 健司	84
13.	大阪府立産業技術総合研究所 ー機械金属部 金属材料系ー	平田智丈	84
14.	Comprehensive Analysis of Joint Strength for Dissimilar Friction Stir Welds of Mild Steel to Aluminum Alloys	田中 努・森重大樹・平田智丈	84
15.	FSW 導入による中小企業活性化に向けた取り組み	田中 努・平田智丈	85
16.	クロムめっき 第1部 クロムめっき浴の変遷	森河 務	85
17.	クロムめっき 第2部 めっき皮膜の析出と性能の追求	森河 務	85
18.	クロムめっき 第3部 3価クロムめっきの過去, 現在, そして未来へ	森河 務	86
19.	クロムめっき	森河 務	86
20.	大阪府立産業技術総合研究所	中出卓男	86
21.	Tribological Properties of WC/12Co Cermet-Fe-Based Metallic Glass Spray Coating	寺島岳史・竹内史哉・中田一博 足立振一郎・中島 浩二・五十嵐貴教	86
22.	The Effect of Hydrogen and Carbon Implantation Followed by Plasma-Nitriding on the S-phase Layer of Austenitic Stainless Steel 316L	榮川元雄・上田順弘・曾根 匠 市井一男・赤松勝也・中田一博	87
23.	Development of Austenitic Stainless Screw with Excellent Toughness and High Surface Hardness	澤井 幹・坂田博史・平田政弘 長田幸雄・榮川元雄・辻川 正 中田一博	87
24.	Effect of Cold Forming on Low-Temperature Plasma Nitriding and Carburizing Characteristics of Austenitic Stainless Steel	榮川元雄・松田恭司・上田順弘 曾根 匠・辻川正人・中田一博	87
25.	Duplex Surface Layer of S Phase by Low Temperature Carburizing and Nitriding	榮川元雄・辻川正人・阪本充弘 上田順弘・中田一博	88
26.	Effect of Alloying Elements on Characteristic of S-phase by Low Temperature Plasma Treatment	阪本充弘・辻川正人・榮川元雄 上田順弘・中田一博	88
27.	Tipover Stability Measure for Pedestrian Mobility Aids for the Elderly and Its Representation for User's Monitoring	崔 鎮圭・朴 忠植	88
28.	適用時間を限定した greylisting の透過型プロキシを用いた実装と評価	石島 悌・平松初珠・中井 亮	89
29.	適用時間限定型 greylisting を用いた迷惑メール対策における配送遅延の改善	石島 悌・平松初珠・林 治尚	89
30.	変換テーブルを活用した冗長な農薬使用基準データのデータベース化手法	新田 仁・竹田裕紀	89
31.	製品衝撃強さ試験の改正に向けた取り組み ー破損部位別 DBC による製品改良指針の作成ー	中嶋隆勝	90
32.	台車振動と試験振動における蓄積疲労の比較 ー確率密度分布が蓄積疲労に与える影響ー	細山 亮・中嶋隆勝	90
33.	Effects of Mg Doping on Structural, Optical, and Electrical Properties of CuScO <sub>2</sub> (0001) Epitaxial Films	寛 芳治・佐藤和郎・吉村 武 芦田 淳・藤村紀文	90
34.	Control of Carrier Concentration of P-type Transparent Conducting CuScO <sub>2</sub> (0001) Epitaxial Films	寛 芳治・佐藤和郎・吉村 武 藤村紀文	91
35.	大阪府立産業技術総合研究所 マイクロデバイス開発支援センター	田中恒久・村上修一・宇野真由美 金岡祐介・井上幸二	91

36. Electroabsorption Study of Orderd Polyfluorene Thin Films: Origin of Oscillatory Structure Near the Bottom of the Continuum State	遠藤歳幸・井亀 諭・小林隆史 永瀬 隆・村上修一・内藤裕義	91
37. 高分子溶液中におけるシリカ複合微粒子の調製とその特性	木本正樹	92
38. 高分子系複合微粒子の溶液中における調製とその特性	木本正樹	92
39. 粘着 3 要素【タック性・粘着力・保持力】の特性と評価 — ポリメタクリル酸ラウリルをグラフトした SIS の粘着特性—	山元和彦	92
40. ポリイミド微粒子の開発と応用	浅尾勝哉	93
41. Microstructural Factors Affecting Hardness Property of Dual Two-Phase Intermetallic Alloys Based on Ni <sub>3</sub> Al-Ni <sub>3</sub> V Pseudo-Binary Alloy System	高杉隆幸・河原弘治・金野泰幸 垣辻 篤	93
42. Photoluminescent Properties of Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Complexes Bearing 1,3-bis(3,4-dibutoxyphenyl)propane-1,3-dionate as an Ancillary Ligand	八木繁幸・辻元英孝・本田裕一郎 寺尾洋人・前田壮志・中澄博行 櫻井芳昭	93
43. Effect of Film Thickness on Structural and Magnetic Properties of Single Crystalline Ba(Fe <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> )O <sub>3.5</sub> Thin Films on (001)SrTiO <sub>3</sub> Substrates	金谷日出和・松井利之・平尾法恵 山本博之・馬場祐治・久米秀樹 岩瀬彰宏	94
44. Preparation of Poly(amino-amide) Particles Complexed with ZnO Particles Using Silane Coupling Agents	吉岡弥生	94
45. Synthesis of Brushlike Carbon Nanotubes Using Wet-Processed Catalyst	長坂岳志・山村昌大・近藤正樹 渡辺義人・赤坂京子・平原佳織 中山喜萬	94
46. 酵素への除放射性付与と応用 — インテリジェントな除放射性システムを利用した新しい殺菌方法の開発—	増井昭彦・藤原信明	95
47. 建築物と自動車用内装材から放散される揮発性有機化合物の測定	小河 宏・喜多幸司	95
48. Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions Due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application	井川 聡・北野勝久・浜口智志	95
49. 小型プラズマ発生装置を用いた殺菌	北野勝久・井川 聡・浜口智志	95
50. 大気圧プラズマ複合表面処理によるフッ素樹脂の接着性向上とその応用	大久保雅章・田原 充	96
51. 建築物と自動車用内装材から放散される揮発性有機化合物 (VOC) の測定方法と測定事例 (1) 規格化の経緯と VOC の捕集方法	喜多幸司・小河 宏	96
52. 建築物と自動車用内装材から放散される揮発性有機化合物 (VOC) の測定方法と測定事例 (2) VOC の分析方法と測定事例	喜多幸司・小河 宏	96
53. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットにおける不織布の保護性能	西村正樹・赤井智幸・嘉門雅史	97
54. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの斜面部への適用に関する研究	西村正樹・赤井智幸・和田昭太 新開千弘・浅田 毅・嘉門雅史	97
55. 市場流通革の現状調査	稲次俊敬・倉田澄美・汐崎久芳 佐藤恭司・奥村 章・道志 智	97
56. 皮革における 6 価クロム生成と対策	佐藤恭司・倉田澄美・汐崎久芳 奥村 章・稲次俊敬・道志 智	98
57. 皮革中の 6 価クロムに関する化学的性質および研究の紹介	佐藤恭司	98
58. 不飽和脂肪酸の酸化による 6 価クロム生成および合成鞣剤の抗酸化性	佐藤恭司	98

口頭発表概要
--------

1. シープスキン寝具の褥瘡予防効果	○木村裕和・山本貴則・平井 学 片桐真子・他	103
2. 毛羽立ち試験機によるカットパイルカーペットのファイバーバ インド評価	○木村裕和・山本貴則・他	103
3. めっきプロセスの高度化 –不溶性陽極を活用しためっきプロ セスの省資源 & ゼロミッション化に向けた技術–	○横井昌幸・森河 務・中出卓男	103
4. ビジネスマッチングブログブログ (BMB) の効果的活用法とマッ チング事例	○竹田裕紀・中西 隆・袖岡孝好 他	103
5. バナジウム炭化物含有鉄系低熱膨張材料の開発	○橘堂 忠・武村 守・松室光昭 出水 敬・他	103
6. 小径軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング	○南 久・渡邊幸司	103
7. カーボンナノコイル複合樹脂を用いたノイズ抑制シートの作製	○奥村俊彦・田中健一郎・野坂俊紀 他	104
8. カーボンナノコイル複合樹脂を用いた電磁波吸収体の設計	○奥村俊彦・野坂俊紀・田中健一郎 他	104
9. 回折型光学素子を利用したレーザビーム整形と焼入れへの応用	○萩野秀樹	104
10. レーザを用いた鉄鋼材料の局所的な表面硬化技術 –ビーム整 形素子を利用したレーザ焼入れの高品質化–	○萩野秀樹	104
11. 電気的手法による鉄系金属の超精密切削加工技術	○本田索郎・山口勝己	104
12. レーザ積層造形法により作製した多孔質チタンの力学特性と造 形雰囲気の影響	○中本貴之・他	104
13. 金型の素材や表面状態の影響を受けないシボ加工技術	中本貴之・吉川忠作・○他	105
14. ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング	○渡邊幸司・南 久	105
15. 放電/研削ハイブリッド加工とダイヤモンド砥石の機上ツルー イング	○渡邊幸司・南 久	105
16. 軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング –ツルーイン グ電極材料の検討–	○渡邊幸司・南 久・他	105
17. Electrical Discharge Truing for Micro Electroplated Diamond Tool	○渡邊幸司・南 久・他	105
18. レーザアロイングによる鉄鋼材料の表面硬化技術	○山口拓人・萩野秀樹・武村 守	106
19. レーザを利用した鉄鋼材料の局所的な表面硬化技術 –レーザ を用いた局所浸炭技術–	○山口拓人	106
20. サーボプレスのスライドモーションが金属薄板の深絞り成形性 に及ぼす影響	○四宮徳章・白川信彦・中本貴之	106
21. Influence of Alloying Elements on Carburizing Reaction Rate Constant of Low Alloy Steel in CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> Atmosphere	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 他	106
22. プロパンガスを用いた真空浸炭における炭素流入速度の定式化	○星野英光・水越朋之・横山雄二郎	106
23. Carburizing Rates of Vacuum Carburization by Acetylene Gas at 1.33 kPa	○星野英光・水越朋之・横山雄二郎 他	106
24. 新しい耐久材料「球状炭化物材料」の開発・実用化	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 他	107
25. Relationship between Vacuum Carburizing Conditions and Surface Carbon Concentration of SCM415	○横山雄二郎・水越朋之・星野英光 他	107

26. 超高純度アルミニウムの摩擦攪拌接合部における組織的特徴	○平田智丈・森重大樹・田中 努	107
27. 薄板を用いたアルミ合金と亜鉛めっき鋼の摩擦攪拌突合せ継手性能に及ぼす接合条件の影響	平田智丈・○他	107
28. 鋼／アルミニウム合金の異材摩擦攪拌接合材のプレス成形性	○田中 努・平田智丈・森重大樹 白川信彦	107
29. Al 合金と Mg 合金の異材摩擦点接合部における反応過程の予測	○森重大樹・平田智丈・田中 努	108
30. クロムめっきの過去・現在・そして未来へ	○森河 務	108
31. 高融点金属を含有する機能性合金めっき – W, Mo 含有する合金めっきの提供–	○森河 務・中出卓男・他	108
32. AIP 法により形成した DLC 膜のトライボロジー特性	○三浦健一・小島淳平	108
33. Ni-P めっき基板上への Cu 微粒子生成	○三浦健一・森河 務・横井昌幸	108
34. 微細孔を有する硬質ドライコーティング膜の難加工金型への適用	○三浦健一	108
35. 離型性に優れたガラス金型用ドライコーティング膜	○三浦健一	109
36. 環境に優しい代替クロムめっき –電気 Ni-W 系合金めっきの提供–	○中出卓男・横井昌幸・森河 務	109
37. 溶射による高耐食性アルミナ皮膜の作製	○足立振一郎	109
38. Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing Behavior for Austenitic Stainless Steels	○榮川元雄・上田順弘・他	109
39. オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を損なわない表面硬化法 –低温プラズマ窒化および低温プラズマ浸炭–	○榮川元雄・上田順弘	109
40. オーステナイト系ステンレス鋼に対する低温プラズマ窒化・浸炭処理	○榮川元雄	110
41. 構造制御した Pt 合金微粒子の耐食性・耐久性評価	○西村 崇・森河 務・横井昌幸 他	110
42. 燃料電池用のシェル構造電極触媒 –高活性な酸素還元電極の提供–	○西村 崇	110
43. バルク金属ガラスの室温変形能と自由体積の関係	○小島淳平	110
44. 大阪府立産業技術総合研究所電子・光材料系の RT –柔軟な触覚センサと超音波レーダ技術–	○井上幸二・日下忠興	110
45. 立体構造を有する三次元有機トランジスタと SiO <sub>2</sub> /SiN/SiO <sub>2</sub> 三層構造によるメンブレンを有する超音波センサ	○井上幸二・田中恒久・宇野真由美	110
46. ビジネスチャンスを生かすオープンソース「大阪府での取り組み事例」	○中西 隆	111
47. 摩擦攪拌接合による曲面接合を支援するシミュレータの開発	○大川裕蔵	111
48. メカトロニクスを用いた研究支援の紹介ならびに製造業と工業デザイナー企業とのビジネスマッチングサイトの構築, 運営について	○朴 忠植・北川貴弘・宮崎克彦 中西 隆	111
49. 技術連携推進会議 生産情報・メカトロニクス研究会	○朴 忠植・北川貴弘・大川裕蔵 石島 悌・竹田裕紀・中西 隆	111
50. 変換テーブルを活用した冗長な農業使用基準データのデータベース化手法	○新田 仁・竹田裕紀	111
51. ものづくりのための情報化 –社内情報化と導入事例–	○新田 仁・竹田裕紀	111
52. RFID を用いた屋内小型自律飛行船ロボットの位置測定システムの開発	○平松初珠・石島 悌・他	111
53. RFID を用いた屋内小型自律飛行船ロボットの開発	○平松初珠・石島 悌・他	112

54.	多言語会話文、語彙データを利用した災害救援者教育用アプリケーションの開発	○平松初珠・石島 悌・他	112
55.	災害救援者教育用アプリケーションの開発	○平松初珠・石島 悌・他	112
56.	オープンソースで変わるホームページ	○平松初珠	112
57.	製品衝撃試験の基礎から応用まで「新しい試験手順による製品改良指針の作成」	○中嶋隆勝	112
58.	Guidelines for Product Improvement: Usage of All Fragile Parts' DBCs on a Product	○中嶋隆勝・他	113
59.	衝撃試験の新たな取組み — JIS・ISO 化をめざして—	○中嶋隆勝	113
60.	壁面へ自動復原する免震型の地震転倒防止装置	○中嶋隆勝・他	113
61.	自動販売機に搭載する地震転倒防止装置	○中嶋隆勝・他	113
62.	褥瘡予防寝具における人体仙骨部の接触圧と官能評価	○山本貴則・木村裕和・片桐真子 平井 学	113
63.	褥瘡予防寝具類を使用したときの人体仙骨部における接触圧と組織血流量の関係	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	113
64.	人体各部位を局所加圧したときの皮膚組織血流量の変化	○山本貴則・木村裕和・片桐真子 平井 学・他	114
65.	褥瘡予防寝具類の圧縮特性と人体仙骨部における接触圧との関係	○山本貴則 片桐真子 平井 学 木村裕和 他	114
66.	カーボンナノコイル／樹脂複合材の電磁波吸収特性	田中健一郎・野坂俊紀・○他	114
67.	繊維軸に対して垂直方向から圧迫されたときの光ファイバーの通過光量の変化	○平井 学・木村裕和	114
68.	摩擦帯電させた和紙における帯電減衰現象の観察	○平井 学・北野美代子・木村裕和	114
69.	Unconventional Doping Dependence of Tc in a Multi-Layered Cuprate Superconductor (Cu, C)Ba <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub>	平井 学・○他	115
70.	実製品を用いた振動実験による蓄積疲労振動試験システムの有効性評価	○津田和城・中嶋隆勝・他	115
71.	破損事故や過剰設計の防止に役立つ蓄積疲労振動試験システムの研究開発	○津田和城・中嶋隆勝・他	115
72.	蓄積疲労振動試験システム	○津田和城・中嶋隆勝・他	115
73.	実際の輸送時における荷台振動の非ガウス性検証	○細山 亮・高田利夫・中嶋隆勝 津田和城	115
74.	振動の確率密度分布から見たランダム振動試験と実輸送の相違点	○細山 亮・中嶋隆勝	115
75.	TaAl-N を用いた薄膜マイクロ真空センサの開発	岡本昭夫・○他	116
76.	真空を利用した高分子フィルムガスバリア性能評価装置の試作開発	○岡本昭夫	116
77.	スパッタリング法により石英基板上に作製した Cr-N 薄膜の特性評価	○佐藤和郎・寛 芳治・宇野真由美 櫻井芳昭・他	116
78.	圧電型 MEMS 超音波センサの受信特性改善	○田中恒久・金岡祐介・井上幸二	116
79.	生産性に優れた MEMS 超音波センサの開発	○田中恒久・金岡祐介・井上幸二	116
80.	Low-Temperature Behavior of Charge Transport in Organic Semiconductors Studied by Field-Effect Measurements	村上修一・○他	116
81.	強誘電体薄膜の正圧電特性と振動発電素子への応用	村上修一・○他	117
82.	セルフアライン法により作製した塗布型有機トランジスタの特性評価	村上修一・○他	117

83. 低温領域における有機トランジスタのキャリア輸送特性	村上修一・○他	117
84. 無水化によるポリチオフェン薄膜の三次非線形感受率の増大	村上修一・○他	117
85. 有機電界効果トランジスタにおけるキャリア輸送の温度依存性評価	村上修一・○他	117
86. 立体構造を有する有機トランジスタ半導体	○宇野真由美	118
87. 立体構造を有する三次元有機トランジスタ	○宇野真由美	118
88. Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors	○宇野真由美・他	118
89. 大電流動作・高速応答のための三次元有機トランジスタ	○宇野真由美・他	118
90. High Output-Current Organic Field-Effect Transistors Using Three-Dimensional Sub-Micron Channels	○宇野真由美・他	118
91. A Method of Measuring Anisotropic Conductivity in Organic Semiconductors with Improved Precision	○宇野真由美・他	118
92. 酸化クロム薄膜ひずみゲージを用いた柔軟な触覚センサの開発とトルクの検出方法についての検討	○松永 崇・日下忠興・小栗泰造	119
93. 酸化クロム薄膜ひずみゲージを用いた柔軟な触覚センサの開発	○松永 崇・日下忠興・小栗泰造	119
94. 高速信号処理による超音波の三次元画像	○金岡祐介・井上幸二・田中恒久 大川裕蔵	119
95. 大阪府立産技研における環境研究	○宮内修平	119
96. 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」	○野坂俊紀	119
97. ナノカーボン材料開発とその研究成果 —大阪府地域結集型共同研究事業について—	○野坂俊紀	119
98. 高分子系複合微粒子の調製と高機能材料への応用	○木本正樹	120
99. 均一凹凸型ゲル微粒子の調製と金属ナノ粒子の吸着	○木本正樹・櫻井芳昭・浅尾勝哉 吉岡弥生・日置亜也子	120
100. 全芳香族ポリイミド粒子の調製と表面修飾	○浅尾勝哉・吉岡弥生	120
101. ポリイミド微粒子の開発と応用	○浅尾勝哉	120
102. ポリイミド微粒子	○浅尾勝哉	120
103. 全芳香族ポリイミド粒子の調製と表面機能化	○浅尾勝哉・吉岡弥生	120
104. ポリイミド微粒子の合成と粒子径制御（反応溶媒による検討）	○浅尾勝哉・吉岡弥生	121
105. 強度強化を施した高熱伝導 VGCF/ アルミニウム複合材料の変形特性解析	垣辻 篤・○他	121
106. 炭化ケイ素の熱電特性に及ぼす Fe 添加の影響	垣辻 篤・○他	121
107. Ni <sub>3</sub> Al-Ni <sub>3</sub> V 擬二元系複相合金の高温硬度に及ぼす添加元素の効果	垣辻 篤・○他	121
108. VGCF-Al 高熱伝導複合材料の内部構造を考慮した熱伝導特性解析	垣辻 篤・○他	121
109. VGCF-Al 高熱伝導複合材料の内部構造と強度特性	垣辻 篤・○他	122
110. りん光性白金 (II) 錯体を用いた溶液塗布型 OLED におけるジケトン配位子の電界発光特性への影響	櫻井芳昭・○他	122
111. 二色発光型りん光性白色有機 EL 素子の作製	櫻井芳昭・○他	122
112. 共役オリゴカルバザール骨格を配位子に含むりん光性シクロメタル化白金 (II) 錯体の合成と電界発光特性	櫻井芳昭・○他	122
113. π 共役拡張型配位子を有する赤色りん光性イリジウム (III) 錯体を用いた高分子 EL 素子の作製と特性評価	櫻井芳昭・○他	122
114. ポリビニルカルバザール型素子中の新規りん光性白金 (II) 錯体の電気光学特性	○櫻井芳昭・他	122

115.	クラウンエーテル化学結合型メソポーラスシリカをイオン感応膜とするイオンセンサーにおける配向性のイオン選択性への影響	櫻井芳昭・○他	123
116.	ビスシクロメタル化イリジウム (III) 錯体の発光特性に及ぼすジケトナート補助配位子の影響	櫻井芳昭・○他	123
117.	$\pi$ 共役拡張型配位子を有するりん光性シクロメタル化白金 (II) 錯体のエキシマー発光	櫻井芳昭・○他	123
118.	種々のジケトナート補助配位子を用いたビスシクロメタル化イリジウム (III) 錯体の電界発光における色調調節	櫻井芳昭・○他	123
119.	CNC 合成用触媒担持粒子の作製と CNC 形状制御	○久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 他	123
120.	CNC 合成用触媒担持粒子の作製と CNC 形状制御	○久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 他	124
121.	CNC 合成用触媒担持粒子の作製と CNC 形状制御	○久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 他	124
122.	高分解能 TEM を用いた酸化物薄膜結晶成長の評価	○久米秀樹・他	124
123.	カーボンナノコイル先端触媒粒子の TEM 観察	○久米秀樹・長谷川泰則・野坂俊紀 他	124
124.	種々の官能基を有する芳香族ポリアミド微粒子の作製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	124
125.	単分散性に優れた芳香族ポリアミド微粒子の作製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	124
126.	湿式触媒を用いて作製した垂直配向カーボンナノチューブの評価	○渡辺義人・他	125
127.	湿式触媒を用いて作製した垂直配向カーボンナノチューブの評価	○渡辺義人・他	125
128.	湿式触媒を用いて作製した垂直配向カーボンナノチューブの評価	○渡辺義人・他	125
129.	湿式触媒を用いた垂直配向カーボンナノチューブの作製とその評価	○渡辺義人・他	125
130.	異形 TiO <sub>2</sub> 微粒子光触媒の調製法	○日置亜也子	125
131.	種々の形状を有する酸化チタン微粒子	○日置亜也子	126
132.	種々の形状を有する TiO <sub>2</sub> 微粒子と光触媒への応用	○日置亜也子	126
133.	潜在性化合物を用いる易剥離性粘着剤の作製	○舘 秀樹・山元和彦	126
134.	フラン官能基で修飾した硬化ヒマシ油とマレイミド誘導体との Diels-Alder 反応による架橋ポリマーの合成とその特性	○井上陽太郎・櫻井芳昭	126
135.	放電プラズマ焼結法によるカーボンナノコイル添加炭化ケイ素の作製	○長谷川泰則・垣辻 篤・久米秀樹 野坂俊紀	126
136.	木質系廃棄物のガス化技術	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平	126
137.	木質系廃棄物のガス化技術	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平	127
138.	バイオマス (廃木材) のガス化	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平	127
139.	木質系廃棄物のガス化技術	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥	127
140.	生分解性マルチがダイコンの生育・収量に及ぼす影響	増井昭彦・井川 聡・藤原信明 ○他	127
141.	生分解性プラスチックの継続的使用による土壌環境への影響	○増井昭彦・井川 聡・藤原信明	127

	他	
142. 生分解性プラスチックの継続的使用による土壌環境への影響評価	○増井昭彦・井川 聡・藤原信明	127
143. ラジカル測定による光触媒の評価	○岩崎和弥・日置亜也子・林 寛一	128
144. 三価クロム系化成皮膜からの六価クロム溶出挙動	○中島陽一・林 寛一・西村 崇	128
	他	
145. 三価クロム系化成皮膜からの Cr(VI) の溶出挙動	○中島陽一・林 寛一・西村 崇	128
146. 液体接触プラズマによるフリーラジカルを用いた液中殺菌	○井川 聡・他	128
147. 大気圧低温プラズマによる液中フリーラジカル生成	井川 聡・○他	128
148. 大気圧低温プラズマジェットを用いた液中ラジカル生成	井川 聡・○他	128
149. 液中プラズマプロセスにおける気中・液中フリーラジカル生成	井川 聡・○他	128
150. プラズマ液体プロセスにおける液中イオン・ラジカル生成機構	井川 聡・○他	129
151. プラズマ液体プロセスにおける液中イオン・ラジカル拡散の数値解析	井川 聡・○他	129
152. プラズマ誘起フリーラジカルによる液体殺菌	井川 聡・○他	129
153. Fe(III) 酸化鉄を用いる環境中有機化合物浄化法の開発	○林 寛一・中島陽一・他	129
154. 水溶性 OH ラジカル生成触媒の合成とその性質	○林 寛一・中島陽一	129
155. メタン発酵ガスの脱炭酸システムの開発	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥 宮内修平・他	130
156. メタン発酵ガスの脱炭酸ガスシステム	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥 宮内修平	130
157. メタン発酵ガスの脱炭酸システムの開発	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥 宮内修平	130
158. メタン発酵ガスの脱炭酸ガスシステム	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥	130
159. 一体型複合遮水シートの高性能現場接合方法	赤井智幸・西村正樹・○他	130
160. パルスコロナ放電プラズマによる廃水処理と排ガス処理	○田原 充・他	130
161. フッ素樹脂でもめっきができる大気圧でのドライ処理	○田原 充	131
162. 大気圧でのプラズマ重合でフッ素樹脂でもめっきができる	○田原 充	131
163. カーボンナノチューブ製糸技術の開発（その 1 CNT 糸連続製造装置の開発、その 2 CNT 糸の高密度化技術の開発）	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	131
164. カーボンナノチューブ糸の高密度化技術の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	131
165. 土質材料と不織布の一面せん断試験	西村正樹・赤井智幸・○他	131
166. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの開発と評価	○西村正樹・赤井智幸	131
167. 産地振興に関する支援事例	○陰地威史	132
168. コラーゲン線維を利用した多孔質シリカの合成	○道志 智	132
169. 皮革廃棄物を利用した多孔質シリカの合成	○道志 智	132
170. 皮革・毛皮素材の判定の基礎と実際	○奥村 章	132

#### 平成 21 年度産技研研究発表会

1. ビジネスマッチングブログ (BMB) の効果的活用法とマッチング事例	○竹田裕紀・中西 隆・袖岡孝好 他	133
2. 環境補正装置によるレーザー測長誤差低減	○足立和俊・山口勝己	133
3. 各種金属薄板の円筒深絞り成形におけるプレスモーション制御	○白川信彦・中本貴之	133

の影響		
4. レーザ光強度分布整形素子を用いたレーザ焼入れの高品質化	○萩野秀樹・他	133
5. 軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイングー導電性皮膜の検討ー	○渡邊幸司・南久・平松初珠 石島 悌	133
6. レーザを用いた環境にやさしい局所浸炭技術	○山口拓人・萩野秀樹・武村 守	133
7. 高純度アセチレンによる真空浸炭の炭素流入速度	○星野英光・水越朋之・横山雄二郎	134
8. 球状バナジウム炭化物材料の高硬度化を目指して	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 他	134
9. 摩擦攪拌接合を利用したハイブリッド摩擦攪拌接合を利用したハイブリッド構造体製造技術の開発	○平田智丈・田中 努・白川信彦 森重大樹・小栗泰造・萩野秀樹	134
10. 摩擦攪拌接合による鋼／アルミニウム合金接合材のプレス成形性	○田中 努・平田智丈・森重大樹 白川信彦	134
11. チタン合金の摩擦摩耗特性に及ぼす時効処理の影響	○道山泰宏・出水 敬	134
12. アークイオンプレーティング法による DLC 膜のトライボロジー特性	○三浦健一・小島淳平	134
13. 種々のオーステナイト系ステンレス鋼に対する低温プラズマ浸炭・窒化処理	○榮川元雄・上田順弘・他	135
14. 電析法により構造制御した白金系合金微粒子の触媒特性	○西村 崇・森河 務・横井昌幸 他	135
15. ビジネスチャンスを生かすオープンソースー大阪府ビジネスマッチングブログ BMB はこう作られたー	○中西 隆	135
16. 5 軸摩擦攪拌接合装置による曲面接合のためのシミュレータの開発	○大川裕蔵	135
17. 業務用屋内小型自律飛行船ロボットの開発	○石島 悌・平松初珠・他	135
18. 汎用型生産業務管理システムの鋳造業への適用	○新田 仁・竹田裕紀	135
19. 災害救援者教育用アプリケーションの開発	○平松初珠・石島 悌・他	136
20. 輸送中の振動衝撃に関する一考察	○高田利夫・津田和城	136
21. 自動販売機に搭載する地震転倒防止装置	○中嶋隆勝・他	136
22. 人体各部位を局所加圧したときの皮膚組織血流量の変化	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	136
23. 光ファイバの圧迫と通過光量との関係	○平井 学・木村裕和	136
24. 輸送での破損率や試料数を考慮した振動試験の必要性	○津田和城・中嶋隆勝・他	136
25. 振動の確率密度分布から見たランダム振動試験と実輸送の相違点	○細山 亮・中嶋隆勝	137
26. 真空を利用した高分子フィルムの水蒸気透過性評価方法の開発 (II)	○岡本昭夫	137
27. 窒化クロム薄膜を用いた極低温用温度計の開発	○寛 芳治・佐藤和郎・他	137
28. ZnO-SnO <sub>2</sub> 薄膜の電気および光学特性に与える真空アニールの効果 (II)	○佐藤和郎・寛 芳治・村上修一 岡本昭夫・森脇耕介	137
29. 生産性に優れた MEMS 超音波センサの開発	○田中恒久・金岡祐介・井上幸二	137
30. 強誘電ポリマー P(VDF/TrFE/CTFE) 薄膜の赤外線センサへの応用	○村上修一・宇野真由美・佐藤和郎 櫻井芳昭	137
31. 立体構造を有する三次元有機トランジスタ	○宇野真由美・他	138
32. 酸化クロム薄膜ひずみゲージを用いた柔軟な触覚センサの開発	松永 崇・日下忠興・小栗泰造 寛 芳治・佐藤和郎・岡本昭夫	138
33. 高速信号処理による超音波の三次元画像	○金岡祐介・井上幸二・田中恒久	138

	大川裕蔵	
34. 超耐熱性プラスチック微細粒子の調製	○浅尾勝哉	138
35. 気相成長カーボンファイバ/カーボンナノチューブを用いた高熱伝導性アルミニウム基複合材料の開発	○垣辻 篤	138
36. 高分解能 TEM を用いた酸化物薄膜結晶成長の評価	○久米秀樹・他	138
37. 芳香族ポリアミド微粒子の機能化	○吉岡弥生	139
38. 種々の形状を有する TiO <sub>2</sub> 微粒子とその光触媒能評価	○日置亜也子・井上陽太郎 櫻井芳昭・木本正樹・汐崎久芳 小河 宏	139
39. 植物油をベースとした熱可逆的ネットワークポリマーの開発	○井上陽太郎	139
40. 高分子材料の寿命予測および老化度の評価の規格化	○岩崎和弥・浅尾勝哉・小河 宏 吉岡弥生・陰地威史・呼子嘉博	139
41. 大気圧プラズマジェットによる液中プラズマプロセス	○井川 聡	139
42. ポリ酸を用いた水溶性 OH ラジカル生成触媒の開発 ー有機系廃水処理を目指してー	○林 寛一・中島陽一	139
43. メタン発酵ガスの脱炭酸ガスシステムの開発	○大山将央・井本泰造・岩崎和弥 宮内修平	140
44. 大気圧でのプラズマ重合による PTFE のめっき技術 II	○田原 充・出水 敬・中出卓男 他	140
45. 廃棄物最終処分場におけるキャッピング用ジオコンポジットの斜面適用性	○西村正樹・赤井智幸・他	140

#### 産業財産権

1. 振動試験方法		143
2. 非加熱硬化型バインダー及びそれを用いた成形体の製造方法		143
3. 等方圧成形用成形型材		143
4. 緩み止めナット		143
5. 転倒防止装置およびこれを備えた自動販売機		143
6. 機能性ポリアミド微粒子及びその製造方法		143
7. 窒素酸化物含有空気の浄化方法および浄化装置		144
8. サーミスタ用材料及びその製造方法		144
9. 透明導電膜の製造方法		144
10. 水用材料及びそれを用いた複合遮水シート		144
11. 導電性光選択透過シート		144
12. 炭素系微細構造物群、炭素系微細構造物の集合体、その利用およびその製造方法		144
13. 触媒膜の形成方法		144

(○印は講演者、〔他〕は職員以外の共同研究者)



## 技術報告及び技術論文概要

### 【技術報告】

#### 球状バナジウム炭化物材料の開発

橘堂 忠 武村 守 松室光昭  
出水 敬

現在、鋳造材等の素形材には、これまでのように単一の特性だけを満たしたり、あるいは数値を向上させるだけでは十分ではなく、複数の機能・特性を有している鋳造材料の開発の要請がある。この要請に応えるため、当所において開発したバナジウム炭化物球状化処理の技術を適用することにより、耐食性と耐摩耗性(ステンレス基地)、非磁性と耐摩耗性(高 Mn 基地)、靱性と耐摩耗性(マルテンサイト基地)の複数の特性を兼ね備える材料を開発してきたところである。今回、これらの材料の諸特性とバナジウム炭化物の球状化処理について報告する。

#### カーボンナノコイル大量合成法の開発

久米秀樹 長谷川泰則 野坂俊紀  
中山喜萬

大阪府地域結集型共同研究事業で検討してきたカーボンナノコイル(CNC)大量合成法について概説する。Fe-In-Sn-O系触媒微粒子をアルミナ粒子に担持させた触媒担持粒子を用いて、流動層CVDプロセスによりCNCを大量合成する手法を開発した。本報告では、地域結集事業において、大阪府立産業技術総合研究所で担当したメカノケミカル法による触媒担持粒子により合成したCNC合成量等の結果を中心に報告する。

#### IPv4 アドレスの枯渇問題と IPv6 利用の推進

石島 悌 平松初珠

現在、インターネットで広く使われている通信規約である IPv4 が限界に近づきつつあるという認識が広まっている。これは、IPv4 でネットワーク機器を識別する番号にあたる IPv4 アドレスを新規に割り当てることができなくなる、すなわち IPv4 アドレスが近い将来枯渇すると予想されているからである。この問題を解決するためには、次世代の通信規約である IPv6 を利用することが必要であると考えられているが、その普及は遅々として進んでいない。その原因は、この IPv6 利用のノウハウの蓄積が進んでいないこと、スキルを有する技術者が不足していることにある。大阪府産技研では、他の公設試にさきがけてこの問題にとりくんでおり、これまでに公開ウェブサーバやメールサーバの IPv6 対応、所内情報システムの IPv6 対応を行ってきた。これらの実績を基礎として、2009 年度に所内ネットワークからインターネットへの IPv6 接続を

開始した。府内のものづくり企業を始めとするすべての組織が円滑に IPv6 を利用できるように情報提供することが、本技術報告の狙いである。

## 製品の衝撃強さ試験による緩衝包装の適正化

中嶋隆勝

製品の衝撃強さ試験は、製品が使用中に受ける衝撃だけでなく、輸送中に受ける衝撃に対する耐久性評価の目的でも重要である。適切な衝撃強さ評価がなければ、理論的な緩衝包装设计は困難となり、包装および製品コストが増大し、環境負荷の視点からも改善されなければならないが、現状では、適切な衝撃強さ評価が広く普及しているとは言い難い。本報告では、まず、緩衝包装设计の基本手順と製品衝撃強さ試験を解説する。次に、過剰包装や破損クレームの原因となる、衝撃強さ試験の課題について説明する。さらに、その課題解決を目的として、筆者らが提唱している「破損部位別損傷境界曲線 (DBC) の導出法」とそれに基づく「製品の改良指針の作成法」を紹介する。これにより、輸送包装を考慮した製品の合理的な改良促進が可能となる。最後に、衝撃試験の普及を目的として考案した「落下試験機を用いた衝撃試験方法」を紹介する。これにより、高額な衝撃試験装置がなくても製品の適切な衝撃強さ評価が可能となり、緩衝包装の適正化を推進できる。

## ガス吸着性能を有する繊維材料の評価方法に関する検討

小河 宏

近年、シックハウス問題を契機として、人々の室内空気質に対する関心が高まっている。また、快適・清潔志向の高まりから生活空間における臭気に対する要求も年々高くなってきており、これらに対応した繊維製品も多く上市されている。一方で、これら繊維材料の消臭性能評価は、静置法を中心に行われている。しかし、静置法は初期の吸着性能の測定は可能であるが、吸着持続性能を評価することは困難である。そこで、今回、ガス吸着性能を有する繊維製品の初期吸着性能を静置法により評価するとともに、吸着性能の持続性を評価する方法として、①静置法を応用した繰り返し注入法、②マイクロチャンバーを用いた連続通気法について検討を行った結果について報告する。

### 【技術論文】

## 時効処理を施したチタン合金の摩擦摩耗特性

道山泰宏 出水 敬

チタン材料は、比強度が高い、耐食性が高いなどの優れた特性をもっているが、耐摩耗性に劣るため、しゅう動部品への適用を見送られる場合が多い。その原因は、チタン材料が鉄鋼材

料に比べて軟らかく、熱伝導率が低く、非常に活性な金属であるため相手材との凝着を起こしやすいからである。最近ではチタン材料の耐摩耗性改善を目的とした表面改質に関する研究開発が盛んに進められるようになってきた。一方、耐摩耗性を改善するもう一つの方法として、表面のみを改質するのではなく、母材全体を硬化させる時効硬化処理がある。ところが、時効処理の影響に関する報告の多くは、引張強さや伸びに対するものであり、摩擦摩耗特性に関する報告はほとんどない。本稿では、時効処理が可能なβ型チタン合金Ti-15V-3Cr-3Sn-3Alを選定し、さまざまな条件下でチタン合金を時効処理して摩擦摩耗特性について検討した結果を報告する。

## ひずみゲージを用いた柔軟な四軸触覚センサの開発 —酸化クロム薄膜ひずみゲージの作製—

松永 崇 小栗泰造 日下忠興  
寛 芳治 岡本昭夫 佐藤和郎  
山元和彦 吉竹正明

近年、高機能なロボットの研究開発が活発に行われている。特に福祉、医療分野、家庭環境など人の生活環境での実用化が望まれている知能化、自立化したロボットは、それに組み込まれる各種センサの開発が非常に重要となる。中でも、生物の皮膚感覚の役割を担う触覚センサは、高感度で高集積化が必要であると同時に、柔軟性も要求される。従来の触覚センサは、センサ表面に対して垂直方向の荷重成分は検出可能だが、特に医療、福祉の分野で必要となる、滑り、把持力の検出に必要な水平（面内）方向の荷重成分が検出できない。そこで我々は、四角錘台形のシリコーンゴムの側面に、ポリイミドフィルム上に作製した酸化クロム薄膜ひずみゲージを貼り付けた触覚センサを考案した。本センサは、センサへの荷重の垂直成分だけでなく、水平成分も検出可能であるため、前述の滑り、把持力の検出に必要な機能を持つ。本報告では、面内方向(x, y)及び垂直方向(z)の荷重におけるセンサの諸特性について述べるとともに、垂直方向を軸とした回転力(トルク)の検出方法について検討した結果を報告する。

## ひずみゲージを用いた柔軟な四軸触覚センサの開発 —センサ形態および外力推定方法に関する基礎的検討—

小栗泰造 松永 崇 日下忠興  
寛 芳治 岡本昭夫 佐藤和郎  
山元和彦 吉竹正明

ロボットハンドに人間の手に匹敵する把持動作を行わせるには、視覚および触覚の知覚機能が必要であると考えられている。触覚を担うセンサが備えるべき検出機能は、接触点検出機能、形状検出機能、力覚検出機能、および滑り検出機能と考えられている。しかし、そのすべてを高度に備えたものは、まだ存在しない。筆者らは、柔軟な立体形状弾性体に複数のひずみゲージを貼付し、これを面状に多数集積することにより構成する四軸触覚センサ（並進三軸および回転一軸）を提案する。複数のひずみ測定値を組み合わせることにより、作用方向の特定を含む高い力覚検出機能および滑り検出機能が得られるものと期待される。また、シンプルな形態

であるため、小型化と集積化を図ることができ、接触点検出機能および形状検出機能も付与することが可能である。本研究では、提案の有効性を確認するための第一段階として、一個の立体形状弾性体に外力が作用したときに生じるひずみから、当該外力を逆解析できるか否かについて調べたので、その結果を報告する。

## 大気圧プラズマ重合によるフッ素樹脂の表面改質 —接着・めっきへの応用—

田原 充 大久保雅章

フッ素樹脂はその耐薬品性、高周波域での誘電特性など非常に優れた材料であるが、難接着性のため、応用範囲が限られてきた。フッ素樹脂は現在、金属ナトリウムを用いた処理によって接着性を付与しているが、この方法は環境負荷が大きく、危険を伴う。また、処理むらも大きく、フッ素樹脂表面が非常に荒くなるため、均一で微細な処理が必要とされるものには用いることができないので、代替の処理法が検討されている。我々は金属ナトリウムを用いた処理に代わって、プラズマを用いて親水性ポリマーをフッ素樹脂表面にグラフト重合することを検討してきた。プラズマ重合は減圧したチャンバー内で行う必要があったが、吹き出しコロナを用いて大気圧でのプラズマ重合を試みた。この方法では、処理を大気圧の状態で行うことができ、取り扱いが格段に容易であり、簡易な装置で連続処理、大型化が可能になると考えられる。このプラズマ重合によるフッ素樹脂の表面改質技術は、プリント基板や高周波アンテナなどの分野への応用が期待できる。ここではフッ素樹脂の接着性改善の他にめっきへの応用について述べる。

## 炭素鋼粉末の選択的レーザー焼結法に及ぼす炭素量の影響

中本貴之 白川信彦 宮田良雄  
乾 晴行

選択的レーザー焼結法(以後、“SLS法”と略す)は、薄く敷き詰めた金属粉末にレーザーを照射して焼結し順次積層していくことで、複雑形状をCADモデルから直接造形する加工法であり、金型や機械部品などの試作・開発や小ロット生産分野で注目されているラピッドプロトタイプング法の一つである。SLS法をこれらの用途に適用するため、高炭素量を有する鋼粉末を用いたSLS法の研究はいくつか報告されているが、溶製材並みの緻密な造形物を得るに至っていない。本研究では、高炭素量を有する鋼の緻密で高強度なSLS造形物を得ることを目的とし、高炭素鋼粉末を用いて、投入されるエネルギー密度を高くできるようなレーザー照射条件を検討し、造形メカニズムに及ぼすレーザー照射条件および炭素量の影響について調査した。また、SLS造形物のマイクロ組織と機械的性質に及ぼすレーザー照射条件および炭素量の影響についても調査した。その結果、緻密化に必要なレーザーのエネルギー密度は、粉末の含有炭素量の増加とともに減少した。また、緻密なSLS造形物の降伏応力と硬さは、粉末の含有炭素量の増加とともに上昇し、炭素量が決まった場合に、高強度・高硬度な造形物を得るためには、高密度な造形物を得ることができる造形条件の内、投入エネルギー密度を極力低くすることが必要であった。

# 技 術 報 告



# 球状バナジウム炭化物材料の開発

## Development of New Casting Materials Contained with Spheroidal Vanadium Carbide

橘堂 忠\* 武村 守\*\* 松室 光昭\*\*  
 Tadashi Kitsudo Mamoru Takemura Mitsuaki Matsumuro  
 出水 敬\*\*\*  
 Kei Demizu

(2010年6月7日 受理)

キーワード: 球状炭化物, 溶湯処理, バナジウム, 白鑄鉄, 高マンガン, 耐摩耗, 靱性, 非磁性, 低熱, 膨張

### 1. はじめに

川野, 西内らは高炭素(C)・高クロム(Cr)・ニッケル(Ni)組成鑄鉄において, バナジウム(V)炭化物を球状に晶出させたことを報告し, 本鑄鉄はオーステナイト系ステンレス鋼の持つ耐食性とステンレス鋼にはない耐摩耗性の両特性を備えた新しい耐久材として注目されている<sup>1)</sup>. この報告の中で, V炭化物の球状化は, 高温溶解により吸蔵される水素ガスによる気泡によるものと推論されている. V炭化物の球状化が気泡説<sup>2)</sup>に基づくものであると仮定すると, より積極的な気泡の導入を図る処理を施せば, より容易にかつ安定的に, 加えてステンレス組成以外の系においてもV炭化物は球状化されるものと考えられる. つまりステンレス組成に拘束されることなく, 基地組織を自由に变化させて球状のV炭化物を含有させることができるようになる. その結果, 球状V炭化物の存在による耐摩耗性と基地が元来持つ特性を組み合わせた複合機能を有する新材料の開発が可能となることが考えられる. 以上の点を考慮して, まず鉄(Fe)-C-V系あるいはFe-C-けい素(Si)-V系において,

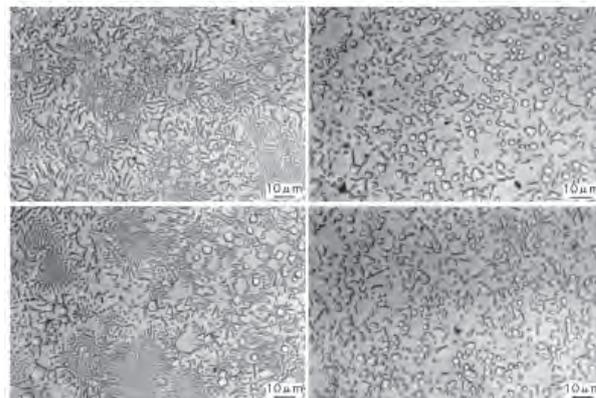
a) V炭化物を積極的に球状に晶出させること,

b) 球状V炭化物以外の炭化物はその晶出を抑制すること

を目的として, Ni-マグネシウム(Mg)合金を溶湯に添加処理する実験を行った. この炭化物球状化処理についての結果と, この処理技術を用いて新たに開発した材料である球状V炭化物白鑄鉄, 高マンガン(Mn)球状V炭化物鑄鉄, 鉄系低熱膨張球状V炭化物材料について述べる.

### 2. V炭化物の球状化処理

#### 2.1 微量溶解によるFe-C-V系鑄鉄の晶出炭化物の球状化処理



左: 無添加 右: Ni-5%Mg 合金添加

図1 炭化物形状に及ぼす Ni-Mg 合金添加の影響

\* 機械金属部  
 \*\* 機械金属部 金属材料系  
 \*\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

図1に目標組成 Fe-3.0mass% (以後%と表記) C-10%V に球状化剤である Ni-5%Mg 合金を5%添加した試料と無添加の試料の炭化物形態を示す。微量溶解遠心铸造機により全量70gを溶製した。また、球状化剤の添加は溶湯表面への添加によるものである。無添加の試料では一部に球状、角状のV炭化物の晶出がみられるが大半は共晶状の片状炭化物である。これに対して、球状化処理を施した試料では球状の炭化物が観察されるとともに、共晶の炭化物も分断化され粒状化している。このことから Ni-Mg 合金の添加が V 炭化物を球状化させる効果があることがわかる。

## 2.2 少量溶解による Fe-C-Si-V 系鉄の晶出炭化物の球状化処理

図2にV炭化物の形状に及ぼす Ni-Mg 合金添加量の影響を示す。小型高周波炉 (30 kW・5 kg 容量) にて高純度鉄、電解鉄、金属 Si を溶解し、これに Fe-V 合金、Mn, Ni, モリブデン (Mo) を添加し、全量を 2.5 kg とした。炭化物球状化処理には主に Ni-5%Mg 合金を使用し置注ぎ法によった。炭化物は全面で球状化あるいは角状化しており、層状の炭化物は観察されず、上記の遠心铸造材に見られたように球状化している領域と非球状の領域の共存は認められない。また、球状化には、Ni-Mg 合金添加量は 0.5% でも十分といえる。しかし、処理温度が約 1550°C 前後であり、処理後には V 炭化物鉄としてはやや低くなり、铸造性に問題が生じる危険性がある (共晶凝固温度が約 1340°C)。このため、この温度以上で処理する必要が予想され、添加量は約 1% 前後以上が必要と考えられる。なお、組織中には大きな黒色の凝集したものが観察されるが、これを EPMA にて分析すると、Fe, V, C, 酸素 (O), アルミニウム (Al) 等が検出された。これは溶解温度が低いため、V 添加に用いた Fe-V 合金に含まれる V 酸化物が十分に還元されていない状態のものと考えられる。

図3に球状化剤の種類の影響を検討した結果を示す。下段の Fe-Si-Mg 系の球状化剤では炭化物の球状化を十分に達成することが困難な様に見受けられ、炭化物の球状化には上段の Ni-Mg 合金が適していると考えられる。このことは、炭化物の球状化・角状化が気泡によるものとの考えに立脚すれば、Ni-Mg 合金の Mg 化合物 ( $Mg_2Ni$ ) の球状化処理温度における蒸気圧が Fe-Si-Mg 系球状化剤の Mg 化合物 ( $Mg_2Si$ ) よりも低く、処理温度から球状炭化物形成まで気泡が溶湯中に残存していることによるものと考えられる。また、Ni-Mg 合金による黒鉛球状化処理時の反応が穏やかで Mg 蒸気圧が低いことは、生産現場で経験的にもよく

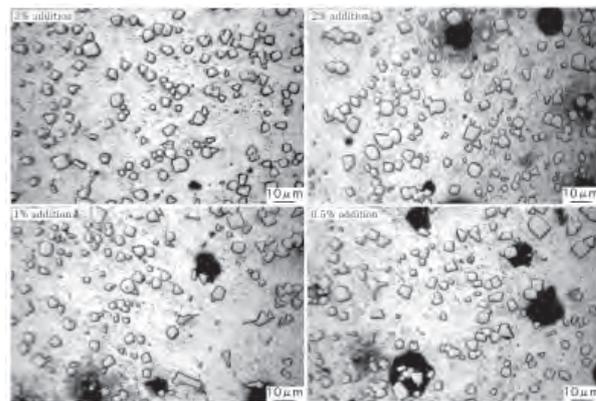
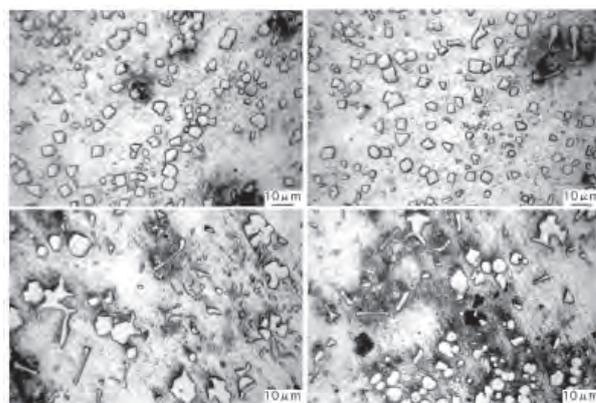


図2 バナジウム炭化物形状に及ぼす Ni-Mg 合金添加量の影響



上段: Ni-5%Mg 合金 0.5% 添加  
下段: Fe-Si-3%Mg-RE-Ca 合金 0.8% 添加

図3 バナジウム炭化物形状に及ぼす球状化剤の影響

知られているところである。

## 2.3 V 炭化物球状化の一考察

図1に示した結果では、試料採取に銅金型を使用した場合について述べた。一方、砂型を適用して冷却を遅くした場合、どのような炭化物組織になるかを検討するため、水ガラス、コニカルけい砂を用いて、金型と同様の試料径の試料が採取できる砂型に遠心铸造した。

図4に球状化処理していない試料について、試料横断面の中心部と外周部の溶湯が鑄型に差し込んだ部分の2箇所の組織を示す。中心部組織は共晶形態のV炭化物のみであるが、外周部の鑄型近傍部および鑄型に差し込んだ部位では球状化処理していないにもかかわらず、球状炭化物が多数観察される。同様に球状化処理した試料の組織についての結果を図5に示す。試料中心部では金型铸造した試料 (図1) と比較して、球状炭化物が極めて少なく、図4同様に外周部の鑄型近傍部および鑄型に差し込んだ部位に球状炭化物が密集して観察される。

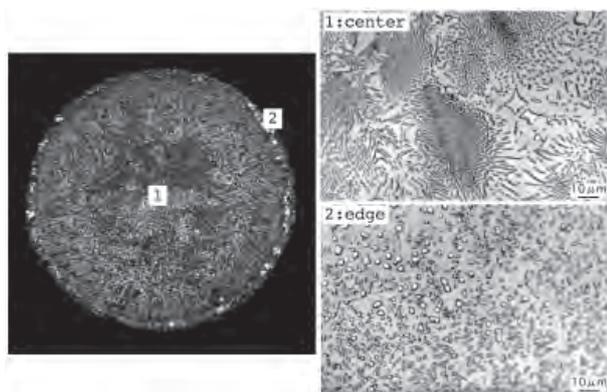


図4 遠心鑄造鑄型を砂型とした場合の各部位の炭化物組織形状(球状化処理なし)

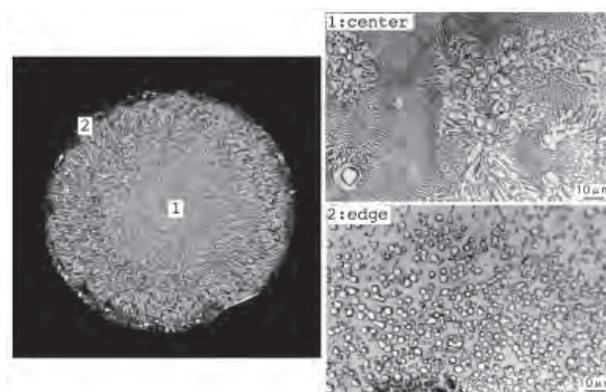


図5 遠心鑄造鑄型を砂型とした場合の各部位の炭化物組織形状(球状化処理あり)

以上の結果から、遠心鑄造により溶湯中のガスが排出されると考えられる鑄型界面個所で、球状炭化物が観察されるものと考えられる。つまり気泡が多く存在すると思われる箇所で、V炭化物がその形状を球状にすると推測される。このため球状化処理していない試料でもガス排出される試料外周部で炭化物の球状化が認められることが理解される。

図6に少量溶解で作成した試料に見られる炭化物が密集した領域の一例を示す。スラグと思われるような介在物周辺に球状あるいは擬球状の炭化物が集中して存在している。このような球状炭化物が異物周辺に晶出することについては本報告だけでなく、Changらの報告<sup>3)</sup>にも記されている。

図7にV炭化物の断面のSEMによる観察結果を示す。炭化物に穴状の凹みが観察される。このような穴は光学顕微鏡によっても黒点として観察され、その位置は炭化物の中心にも存在する場合があるが、多くは炭化物中心から離れ、炭化物の端に観察されることもある。

この穴部分をEDX分析するとMg, O, 硫黄(S)が

検出されたことから、球状化剤に含有されるMgと溶湯中のO, Sが反応して生成された酸化物、硫化物が存在したと考えられる。このような酸化物、硫化物は球状黒鉛にも観察され、これらが球状黒鉛生成の核になるという説(核説)<sup>4)</sup>が述べられている。

これら酸化物、硫化物が核となって球状黒鉛と同様に球状炭化物が放射状に、かつ球状に成長すると考えると、炭化物の中心に存在している必要があり、炭化物は多結晶体となる。しかし、上述したようにこれら酸化物、硫化物の存在する部位は必ずしも炭化物中心には無く、球状V炭化物は単結晶であるとの報告<sup>5)</sup>に矛盾する。

以上の結果を考慮すると図8に示すような球状化プロセスが提案できる。まず溶湯中にMgなどの蒸気圧の高い活性な元素が添加されると、マグネシウムの一部が溶湯中の酸素、硫黄と反応してそれぞれの生成物が形成される。次に鑄造等により溶湯温度が低下して過飽和となった溶湯中のMgからMg酸化物、Mg硫化物あるいは溶湯中のスラグなどの介在物を発生核として、Mg気泡が発生する。このことは沸騰水の気泡

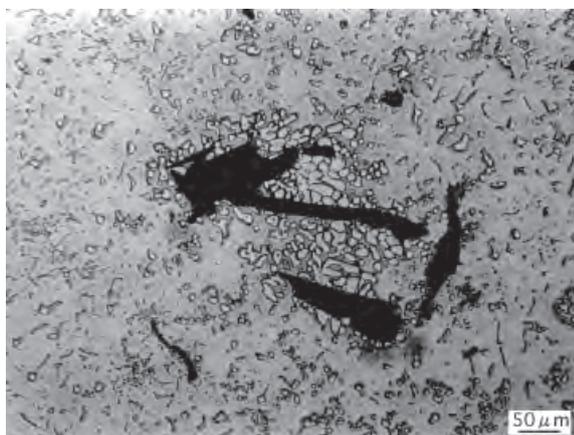


図6 異物周辺に観察されるバナジウム炭化物

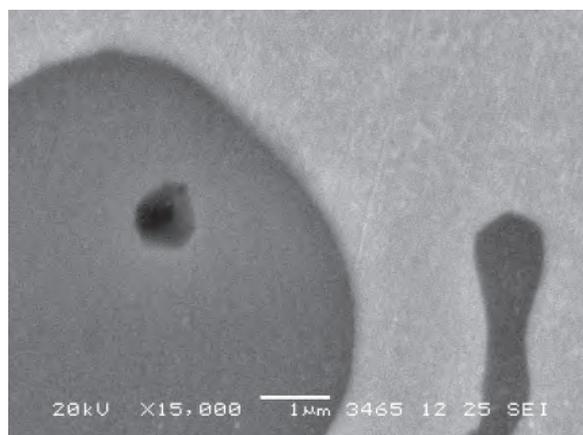


図7 バナジウム炭化物断面の高倍率観察

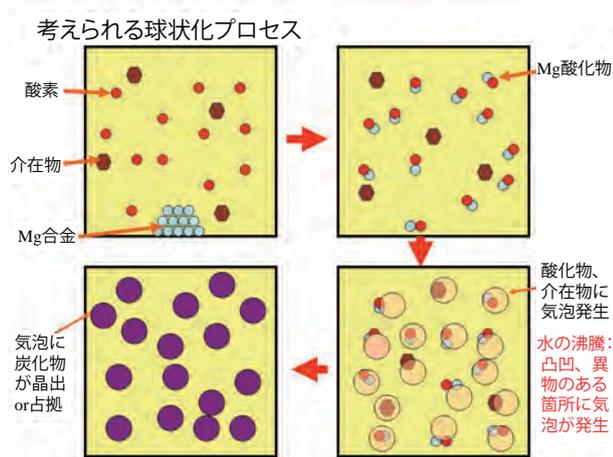


図8 バナジウム炭化物球状化プロセス

発生観察からも、また不均質核形成の考えからも容易に理解される。続いて、このMg気泡にV炭化物が晶出・占拠して炭化物が球状化すると考えられる。

この球状化プロセスによると、上述した球状V炭化物に関する観察結果を説明できる。なお、本提案プロセスだけではV炭化物が単結晶であるとの説明は困難である。これについては、V炭化物がイオン結合性が強いことや凝固過程における炭化物の晶出段階についての検討結果を上記プロセスに付与する必要があると考えられる。

### 3. 球状V炭化物白鑄鉄の開発

晶出炭化物が球状V炭化物のみからなり、韌性に富む耐摩耗白鑄鉄材の開発を目的に実験を行い、それらの機械的性質、耐摩耗性を調査した結果を記述する。

図9に炭化物球状化処理を行い、基地を鑄放しベイナイト化するためにNi, Moを添加した試料の顕微鏡組織を示す。組成はFe-2.91%C-12.20%V-1.06%Si-2.89%Ni-0.49%Moである。約1650℃でNi-Mg合金1.2%を添加処理した。炭化物球状化率は98.3%となり、球状黒鉛鑄鉄のJIS規格(G5502)に規定されている黒鉛球状化率の規定を満足している。この試料ではV炭化物は球状化したものがほとんどであり、図2,3に示したような角状の炭化物は少ない。このことは多くの組成の試料について検討した結果、1.06%Siのような低Siであることによるものと認められた。

基地は上部、下部ベイナイトの混在した組織となっている。このような炭化物球状化率と基地組織からなる試料では20.6Jの白鑄鉄としては極めて高いシャルピー衝撃値(無溝)が得られている。しかし、硬さは約49HRCであり、衝撃摩耗倍数と加圧摩耗倍数はそ

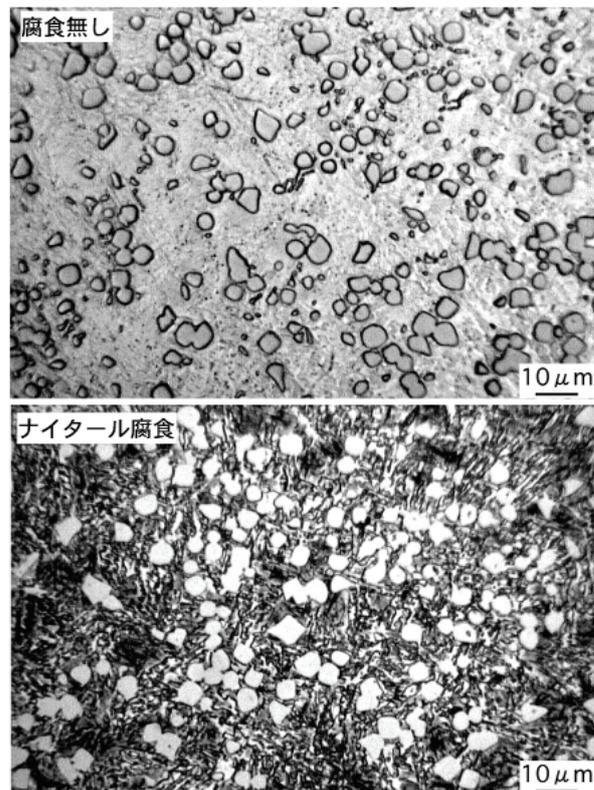


図9 炭化物球状化処理を施した試料の光学顕微鏡組織(鑄放しベイナイト)

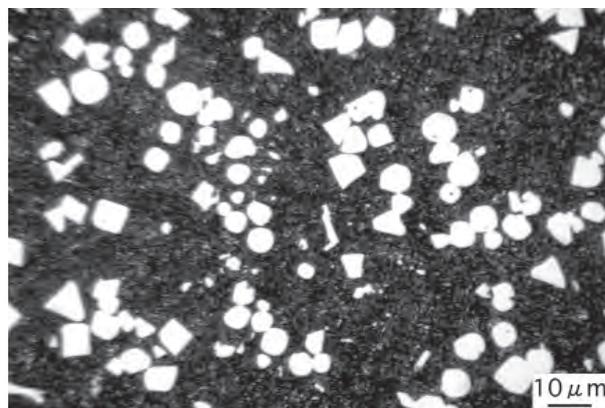


図10 焼ならし処理した試料の光学顕微鏡組織

れぞれ4.31, 3.1であり、低合金鑄鋼などをやや上回る数値である。なお、衝撃摩耗倍数、加圧摩耗倍数はそれぞれ石英斑岩に周速度14 m/sで衝突させる試験とラバーホイールと試験片の間に6号けい砂を投入する試験で評価される耐摩耗性で、いずれも基準となる一般構造用鋼SS400で測定される重量減と比較し、その逆数で表した指標である。

鑄放しでベイナイトとなる組成の試料を1193Kで3.6ksec保持後、強制空冷にて焼ならしし、その後623Kで焼戻し処理した試料の組織等を図10に示す。この処理により、基地は焼戻しマルテンサイトとなり、

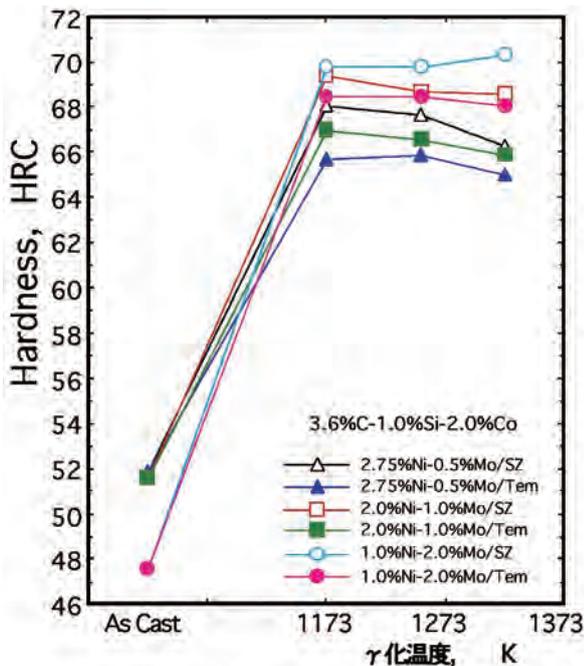


図 11 硬さに及ぼす熱処理温度、組成の影響

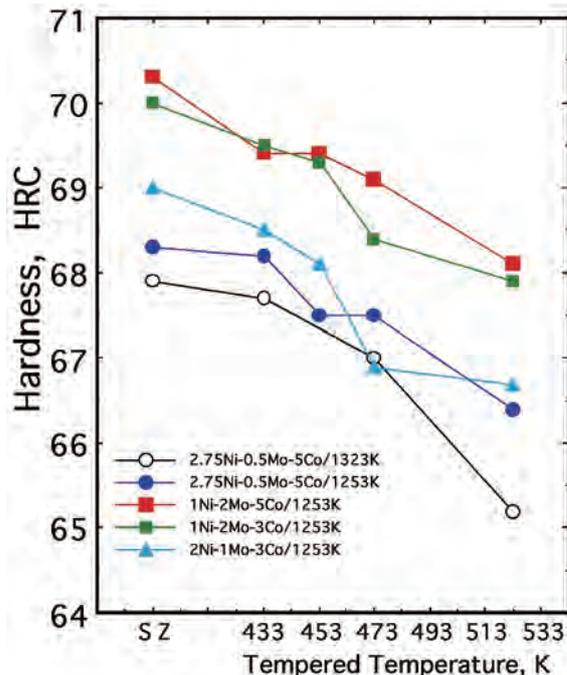


図 12 硬さに及ぼす焼戻し温度の影響

硬さは 62HRC が得られる。耐摩耗倍数は実際の試料では測定していないが、硬さと耐摩耗倍数の回帰式から算出すると、衝撃、加圧摩耗倍数はそれぞれ 7.28, 4.94 となり、摩耗特性の目標値である 20Cr 鋳鉄とほぼ同等の耐摩耗性を得ている。一方、衝撃値は 12.9 J/cm<sup>2</sup> の数値が得られ、従来の高 Cr 鋳鉄のような耐摩耗材 (2 ~ 4 J/cm<sup>2</sup>)<sup>6, 7)</sup> と比較して高い靱性値を示している。

さらに、高硬度を求めて、C, Ni, Mo, Co 等の添加量を調整し、焼入れ温度等の影響を調べた。その結果を図 11,12 に示す。焼ならしによる焼入れ後に液体窒素によるサブゼロ処理 (図中 SZ で示す、なお Tem はサブゼロ後 473K での焼戻しを示す) を施し、残留オーステナイトのマルテンサイト化を図った。Ni, Mo, Co 量を選定することで、焼入れ・サブゼロ処理後に 70HRC を超える硬さを示すものがあり、焼戻し後にも 68HRC 以上を示している。このような硬さは鉄鋼材料において最も硬いとされる高速度鋼と同等以上のものである。また、この高硬度が焼ならし・サブゼロといった高速度鋼に比較して低温かつ簡単な熱処理工程により得られることが特徴といえる。

引張り試験の結果を表 1 に示す。試験に供した試料は 10 mm 厚の板状試験片を使用し、その目標組成は Fe-3.0%C-12.8%V-2.0%Si-2.75%Ni-0.5%Mo であり、1193K で 3.6 ksec 保持後、焼準して焼入れ処理を行い、その後 623K で 3.6 ksec 焼戻し熱処理を施した。試料平行部 6 mmφ × 30 mm の小型試験片に加工して行っ

表 1 引張試験結果

試料 No	引張強さ N/mm <sup>2</sup>	伸び %	硬さ HRC
79-A	1319	0.78	62
79-B	1094	0.34	62
80-A	1418	0.48	61
80-B	1184	0.82	61

表 2 破壊靱性試験結果 (MPa・m<sup>1/2</sup>)

No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	平均
26.7	25.3	26.5	26.1	24.7	25.9

たものである。開発当初に行ったもので目標 Si 量を 2% としたため、V 炭化物に角状のものが多く存在し、伸びも低く、引張強さにはややばらつきが見られるが、1100 ~ 1400 N/mm<sup>2</sup> の高強度を有していることがわかる。

材料中の微小亀裂の進展開始に対する材料固有の抵抗値である破壊靱性値 K<sub>IC</sub> を求める試験を ASTM 規格 E-399 に準拠して、3 点曲げ試験片を用いて行った。その結果を表 2 に示す。供試材組成は 3.07%C-1.15%Si-0.13%Mn-11.9%V-2.87%Ni-0.49%Mo-0.045%Mg である。試料は 1323K・1000 気圧・3.6 ksec で HIP 処理した試料を 1073K・1.8 ksec 保持後、油焼入れし、523K で 3.6 ksec 焼戻した。試料硬さは

59.9HRC とやや低いものについて行った。比較する  $K_{IC}$  の数値としては、高炭素鋼である冷間圧延用ロール材のそれらが 20.2 ~ 24.8 MPa·m<sup>1/2</sup> (約 60HRC) と報告<sup>8)</sup> されている。また冷間工具鋼と高速度鋼について、硬さ (HRC) と  $K_{IC}$  の関係式 ( $K_{IC} = -2.356 \times \text{HRC} + 170.8$ ) が示されており<sup>9)</sup>、これから 60HRC に相当する  $K_{IC}$  を算出すると 29.45 MPa·m<sup>1/2</sup> と計算される。以上の数値より、鑄造材料である本開発材が冷間工具鋼や高速度鋼とほぼ同様の破壊靱性値を有していることがわかる。

#### 4. 球状 V 炭化物含有高 Mn 鑄鉄材料の開発

オーステナイト系の耐摩耗材として知られている高 Mn 鑄鋼組成に V 炭化物を球状に晶出・分散させる実験を行った。従来、高 Mn 鋼は耐摩耗材料として知られているが、その前提条件として摩耗を受ける部分が衝撃荷重等により、加工硬化する必要がある<sup>10)</sup>。従って、加工硬化の生じないようなすべり摩耗や粒子衝突摩耗において切削摩耗が主に働くような条件下では、耐摩耗性が発現できない欠点を有している。

そこで硬質粒子である球状 V 炭化物を晶出分散させることができれば、加工硬化の生じないような条件下でも耐摩耗性が発現でき、耐摩耗性の適用領域の拡大が望めるとの展望から球状 V 炭化物含有高 Mn 鑄鉄材料の開発を行った。

図 13-a に鑄放しでの顕微鏡組織の一例を示す。目標組成は 3.0%C-12.8%V-13%Mn で、Ni-Mg 合金により V 炭化物の球状化処理を施した。V 炭化物はよく球状化し、前章で記した基地がマルテンサイトのような白鑄鉄系球状炭化物試料に観察された角状の炭化物

は観察されない。また、基地には高 Mn 鑄鋼の鑄放し組織にしばしば存在する鉄炭化物が認められない。このことは X 線回折結果からも明らかで、認められる相は V 炭化物 ( $V_8C_7$ ) とオーステナイト相のみであった。硬さは 32.0HRC で、シャルピー衝撃値は 9.8 J/cm<sup>2</sup> (U-notch) であった。

ところで、凝固時のような高温での V 炭化物は VC であると考えられ、その V と C の質量組成比 (V/C 比) は 4.25 である。上述の試料の V/C 比を示すと 4.27 であり、V が炭素と全て結合していると考え、Fe 炭化物の晶出が無いと推定される組成である。

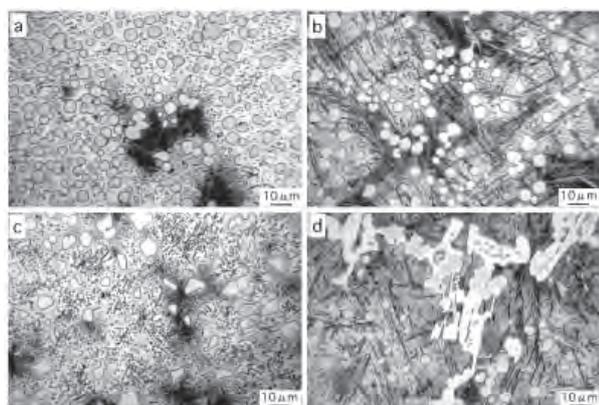
V 量を 10% に低下させた 3.0%C-10%V 試料の組織を図 13-b に記す。V/C 比は 3.33 であり、この組成では V 炭化物構成の面からは C 過剰の試料である。顕微鏡組織には炭化物と推測される針状の組織が見られ、硬度は 39.0HRC に上昇している。しかし、X 線回折結果では、この針状の組織に対応する相は同定できなかったが、硬度が上昇していることおよび EPMA 分析結果からその形態部分に僅かに C の濃化が認められたことから Fe 炭化物組織と推測される。

さらに C 量と V 量が低下した 2.1%C-8%V 組成についてその組織を図 13-c に示す。晶出している V 炭化物の球状化低下が認められる。この炭化物の球状化不良はさらに V 量を 6% に低下した場合に特に顕著であり、2.4%C 系列で V 量が 8% 以下に低下した場合にも同様に観察される。従って、V 炭化物の十分な球状化を促進するためには、球状黒鉛鑄鉄における炭素当量と同様にある程度以上の C 量、V 量が必要であることが考えられる。

一方、3.3%C-8%V 試料の組織を図 13-d に示す。この高 C 量では V 量が 8% に低下しても V 炭化物の球状化の著しい低下は認められない。しかし、V/C 比が 2.42 と低くなり、図 13-b に示す試料よりも炭素過剰の組成になるため、V 炭化物以外の針状の Fe 炭化物と推測されるものやレーデブライト状の Fe 炭化物が V 炭化物を取り囲むように晶出するのが特徴である。この結果硬さは増加し、43.4HRC となる。また、球状 V 炭化物以外の炭化物が多く観察されるため、シャルピー衝撃値は 4.1 J の低値になる。

上述の光学顕微鏡組織観察より、V 炭化物の球状化が良好であった C 量が 2.7 ~ 3.0% で V/C 比が 4 付近の組成の試料について鑄放しでの引張り試験を行った。その結果を表 3 に示す。

引張り強さは 700 ~ 760 MPa を示し、従来の高 Mn 鑄鋼に比較して高い値を示す。このことは球状 V 炭化物の存在による複合強化効果によるものである。し



a: 3.0%C-12.8%V      b: 3.0%C-10%V  
c: 2.4%C-8%V        d: 3.3%C-8%V

図 13 光学顕微鏡組織に及ぼす炭素量、バナジウム量の影響

表3 引張試験結果 (高マンガン: 鑄放し)

組成(mass%)	引張強さ(MPa)	伸び(%)
Fe-3.0%C-12.8%V-13%Mn	765	3.8
〃	732	2.0
〃	737	2.8
Fe-2.7%C-10%V-13%Mn	739	3.7
〃	723	4.5
〃	694	2.5
〃	713	2.7

表4 シャルピー衝撃値および硬さ

組成(mass%)	V/C	シャルピー衝撃値 J (2 mm U-notch)	硬さ (HRC)
Fe-3.0%C-12.8%V	4.27	9.8	32.0
Fe-3.3%C-12.8%V	3.88	5.4	35.3
Fe-3.0%C-8%V	2.67	3.5	41.3
Fe-3.3%C-8%V	2.42	4.1	43.4

かし、伸びは2~4%前後の値に止まっている。

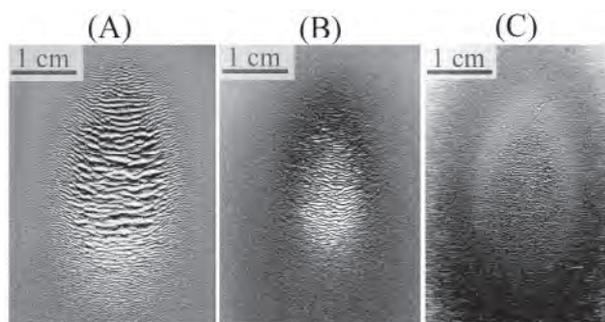
V/C比が異なる種々の組成を有する試料のシャルピー衝撃値、硬さを表4に示す。V/C比が4.27の3.0%C-12.8%Vで最も高い衝撃値が得られ、V/C比が低くなる他の組成では衝撃値は低下する。これは前述したようにC量が高い場合や、V量が低い試料では針状Fe炭化物や球状のV炭化物を囲むような形態のレーデブライト状炭化物が晶出するためと考えられる。

図14にサンドブラストを用いた粒子噴射摩耗試験後の摩耗痕形態を示す。このような粒子噴射摩耗は摩耗試験の分類ではアブレーション摩耗に属するものである。試験に使用した粒子は180 μm径のスチールショットで噴射圧力0.466 MPa、噴射角度30度、噴射時間1.8 ks、噴射量 $3.57 \times 10^2$  kg/s、ノズル径 $7 \times 10^{-3}$  m、ノズル・試料間距離 $5 \times 10^{-2}$  mである。

比較材のSS400では著しく大きくかつ深い縞状の摩耗痕形態が認められる。粒子を30度の角度で試料に鋭角的に噴射する摩耗試験条件下では切削摩耗が主に働く。このような摩耗条件化では、同じ比較材の高Mn 鑄鋼においても耐摩耗性を発現するのに必要な加工硬化が生じないことにより、高マンガン鑄鋼SCMnH2においても摩耗痕が明瞭に認められる。

一方、球状V炭化物鑄鉄材料では摩耗痕は認めがたいものになっており、このことは摩耗減量値にも反映され、耐摩耗性が極めて良好であることが理解できる。

図15に比透磁率に及ぼすC量、V量の影響を印加



(A): 比較試料 SS400: 摩耗減量 1.48 g  
(B): 比較試料 13%Mn 鑄鋼: 摩耗減量 0.48 g  
(C): 球状V炭化物高 Mn 鑄鉄: 摩耗減量 0.0434 g

図14 粒子噴射摩耗試験後の摩耗痕の比較 (噴射角度30度)

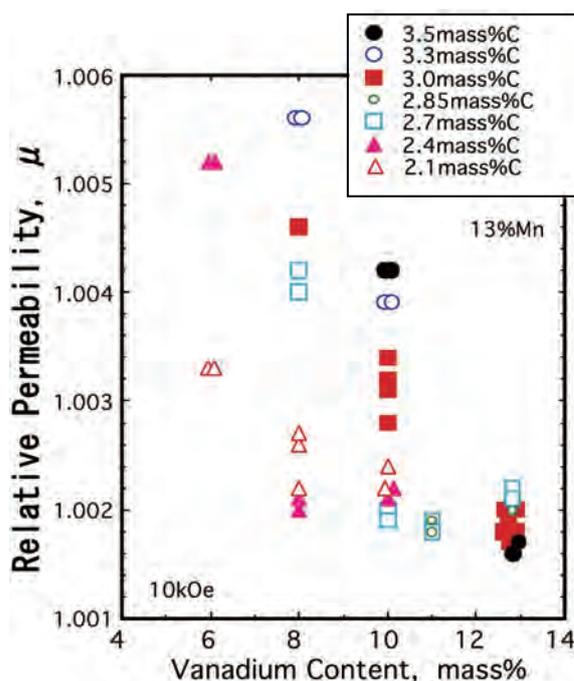


図15 比透磁率に及ぼすバナジウム量、炭素量の影響

磁界 10 kOe ( $7.96 \times 10^5$  A/m) について示す。V量が低下するとともに、またC量の高い試料が高い値を示している。これはFe炭化物の晶出によるものと考えられる。図13-aに示した組織のようなオーステナイト基地にV炭化物のみが分散しているV/Cの比が約4程度(例えば3%C-12.8%Vや2.7%C-10%Vなど)試料では比透磁率が1.002以下である。高Mn 鑄鋼の水靱熱処理後の比透磁率が1.03~1.10と記されている<sup>11)</sup>。また非磁性材料として知られているオーステナイト系ステンレスであるSUS304について、溶体化処理した試料について、同一条件下で測定すると1.0027である。以上より、本材料はこれよりも低い比透磁率値を鑄放し状態で示すことが理解される。

### 5. V 炭化物含有鉄系低熱膨張材料の開発

低熱膨張材料として知られているインバーやスーパーインバー合金基地に V 炭化物を球状に晶出・分散させることを目的として実験を行った。その結果、開発した球状 V 炭化物を含有する高 Ni-Co 組成の鉄基合金が低膨張性を示すとともに、すべり摩耗において他の市販の低膨張材に比較して極めて良好な耐摩耗性を有していたことを報告する。

図 16 に試料の鑄放しでの顕微鏡組織を示す。目標組成は Fe-2.7%C-12.8%V-33%Ni で、Ni-5%Mg 合金添加により V 炭化物の球状化処理を施した。V 炭化物はよく球状化していることが観察される。この試料に

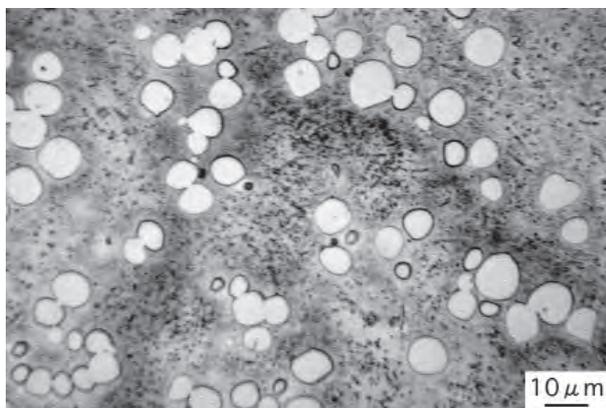


図 16 球状バナジウム炭化物含有鉄系低熱膨張材の顕微鏡組織

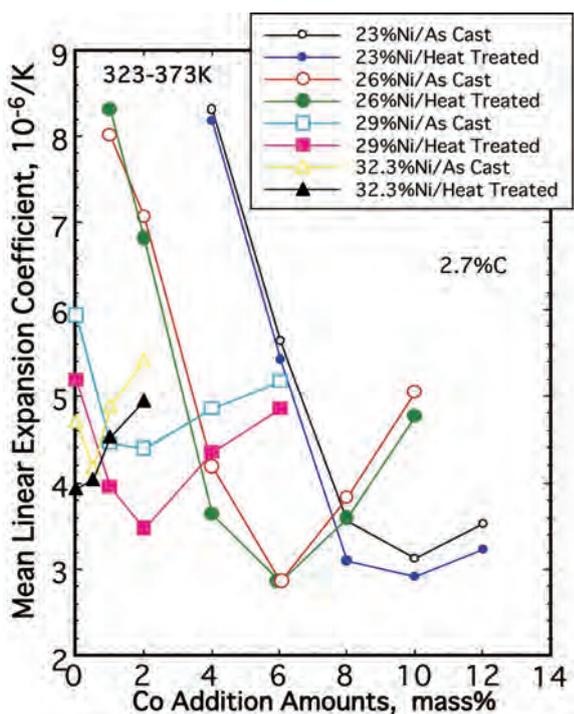


図 17 323-373K 間の平均線膨張係数に及ぼす Co 量、Ni 量および熱処理の有無の影響

ついで X 線回折からは、 $V_8C_7$  とオーステナイトの 2 相のピークのみが認められた。

硬さは 21HRC (ビッカース硬さ換算 243HV) で、比較材として用いたインバー、スーパーインバーおよび黒鉛鋼系低熱膨張材の換算硬さがそれぞれ 117HV, 130HV, 160HV であったことから、球状 V 炭化物の分散により硬度が上昇していることが理解される。

JIS G-5511 での低熱膨張材料の評価指標である 323K ~ 373K 間の平均線膨張係数に及ぼす Co 量の影響を図 17 に示す。それぞれの Ni 系列において、ある Co 量で平均線熱膨張係数は最低値を示すことが認められ、26%Ni-6%Co あるいは 23%Ni-10%Co で約  $3 \times 10^{-6}/K$  の低熱膨張係数が得られている。最低値を示す Co 量は Ni 量の減少とともに高値となる。

本材料では大越式摩耗試験機を用いたすべり摩耗による摩耗体積で耐摩耗性を評価した。摩耗体積に及ぼす硬さの影響を比較材を含めて図 18 に示す。硬さの増加とともに摩耗体積は減少し、V 炭化物を含む開発材料が優れた耐摩耗性を有していることが理解される。インバー、スーパーインバーおよび黒鉛鋼系低熱膨張材 (図中 Graphite C.S.LE と記す) 等の比較材の負荷荷重増加による摩耗体積の増加に比べて、開発材のそれが少ないことが理解される。なお、200HV 近辺のやや摩耗体積が大きい試料は炭素量が少ない球状 V 炭化物材料である。これら 2 点を除けば、球状 V 炭化物含有低熱膨張材のすべり摩耗性は他の鉄系低膨張材料に比べて 1 桁優れているといえる。

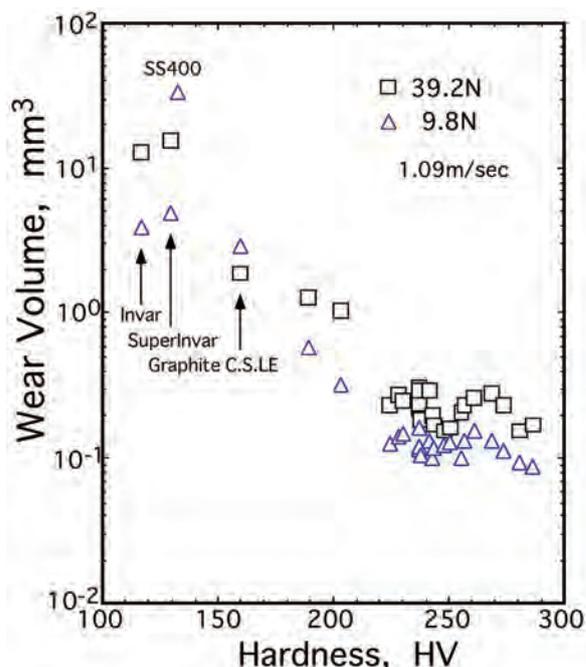


図 18 摩耗体積に及ぼす硬さ (HV) の影響

## 6. おわりに替えて・・・球状炭化物材料製造に際しての留意点

球状炭化物材料は溶湯処理により V 炭化物を球状化するこれまでにない材料であるため、その商業的な製造のためのノウハウに関する情報はほとんど公表されていない。そこで、当研究所において実施した種々の基地を有する球状炭化物材料の開発過程において判明している製造条件を示すことで、今後この材料製造に取り組む際の指針となれば幸いである。

- 1) V 炭化物の十分な球状化を達成するには、溶湯組成のうち基本的な成分である C と V はそれぞれ 2.7～3.0%、10～13% の組成範囲が望ましく、かつ V/C 比を約 4 近辺とすることで良好な球状化が得られる。さらにマルテンサイト基地とするような場合には焼入れ硬化で基地が必要とする炭素量をさらに加える。この基地 C 量を知るには例えばサーモカルクなどの平衡状態図計算ソフトの援用が有効である。
- 2) 溶解炉出力／溶湯量比の大きな炉（できれば 2 kW/kg 程度以上）で短時間に溶解し、最高溶解温度約 1700～1750℃で保持することが必要である。高温溶解であるためアルゴンガス等を用いて溶解雰囲気を形成し、活性な元素である V の酸化を防止することが望ましい。
- 3) 球状化処理温度は約 1680℃付近、球状化剤は現在購入可能なものとして Ni-5%Mg 合金が最も望ましく、これを溶湯の 1.2～1.5% となるように約 1680℃付近で添加・球状化処理する。Ni-Mg 合金を使用するのは、球状化処理温度が球状黒鉛鑄鉄の処理温度よりも約 150K 程度高く、球状化処理時の激しい爆発反応により、Fe-Si-Mg 系の球状化剤では Mg の消耗が激しく、炭化物の球状化不良を招くため、高温処理での反応が比較的穏

やかな特性を考慮してである。この高温での球状化処理時に穏やかな反応を示す球状化剤の更なる開発が今後の課題である。

- 4) 球状化処理後は速やかに鑄込むことが必須であり、このためには溶解・球状化処理の近くに鑄型を配置して、かつ短時間で鑄込める鑄型に必要な量だけ球状化処理することが重要である。
- 5) V 炭化物が比較的容易に球状化しやすい材料には、川野、西内らが開発した 18%Cr-8Ni のオーステナイト系ステンレス鋼組成や 13%Mn の高 Mn 系組成、Ni-Co 系の低熱膨張インバー組成系が挙げられる。
- 6) Si の増加は V 炭化物の球状から角状への変化を促進し、Mo、Cr などの炭化物形成元素は特に白鑄鉄系で炭化物の球状化不良をもたらす。

## 参考文献

- 1) 川野 豊, 西内滋典, 菅原清介, 山本 悟: 鑄造工学, **71** (1999) 727.
- 2) 張, 明智, 塙: 球状黒鉛鑄鉄 基礎・理論・応用, アグネ (1983)
- 3) W. C. Chang, H. H. Tsun and M. Qian: Material Science and Technology, **6** (1990) 905.
- 4) 一例として, (社) 日本金属学会編: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, 丸善 (1966) 187.
- 5) 球相材料研究会編: 球状炭化物材料, 日刊工業新聞社 (2006) 47.
- 6) 第 5 回鑄物協会シンポジウム「鑄鉄の摩耗現象と耐摩耗性」, (社) 日本鑄物協会 (1978) 47.
- 7) S. K. Kantanik and R. Ya. Rabinkii; Russian Casting Production (1970) 37.
- 8) (社) 日本機械学会編: 技術資料「機械・構造物の破壊事例と解析技術 JSME Data Book」(1984) 104.
- 9) 日立金属技術資料「最近の冷間用工具鋼について」資料 No.288 (日立金属安来工場)
- 10) 一例として, (社) 日本鑄物協会編: 鑄物便覧 (改訂 3 版), 丸善 (1973) 1252.
- 11) 鑄造技術講座編集委員会編: 鋼鑄物, 日刊工業新聞社 (1967) 236.



# カーボンナノコイル大量合成法の開発

## *Development of the Mass-productive Method for Carbon Nanocoils*

久米 秀樹\* 長谷川 泰則\* 野坂 俊紀\*\*  
Hideki Kume Yasunori Hasegawa Toshikazu Nosaka  
中山 喜萬\*\*\*  
Yoshikazu Nakayama

(2010年6月18日 受理)

キーワード：カーボンナノコイル, 触媒, CVD, 流動層, メカノケミカル

### 1. はじめに

線径がナノメートルオーダーのカーボン繊維が、らせん構造をとるカーボンナノコイル (CNC) は、その特異な形状とサイズから電界放出型電子源<sup>1)</sup>、電磁波吸収材や高機能ナノコンポジット素材としての応用が期待されている<sup>2)</sup>。

CNCの合成に関する報告は古くからあったものの<sup>3)</sup>、それは偶然かつ再現性に乏しかったため、CNC合成をはじめ、その物性や応用に関する系統的な研究はほとんど行われてこなかった。中山らは、ITO(Indium-Tin-Oxide)透明電極を塗布したガラス基板上にFe薄膜を形成した触媒基板を用いて、アセチレンガスにより、600～800℃で化学気相成長(CVD)させることにより、CNCを安定して合成できることを発見し<sup>4,5)</sup>、それ以後、コイル形状の制御や大量合成についての精力的な研究が始まった<sup>6)</sup>。

このような状況の下、ナノカーボンの産業化を目的として、大阪府は、科学技術振興機構(JST)からの支援を受け、2005年1月から大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」(以下プロジェクトと称する)を実施し、2009年12月にその

フェーズIIが終了したところである。プロジェクトにおいては、CNCとカーボンナノチューブ(CNT)の2種類のナノカーボンを扱い、このうちのCNC分野は、大量合成法とCNCの特長を活かした応用製品を開発することを目的とした。

そこで、本稿では、筆者らが開発したメカノケミカル処理によるCNC製造用触媒を中心に、CNCの大量合成法に関するプロジェクトの成果を概説する。

### 2. CNCの合成法

#### 2.1 CNCの構造

図1に、CNCの代表的な透過電子顕微鏡(TEM)写真を示す。理想的なCNCは、炭素の六員環から構成されるグラファイトシートが同軸筒状に巻かれた、いわゆるCNTが、らせん状に成長したものである。ただし、らせん構造をとるためには、フラーレンと同様にグラファイトシートに五員環が存在する必要があるが<sup>7)</sup>、実際には、図2の高分解能TEM写真に示すように、多数の格子欠陥により、らせん構造が維持されている。

なお、中空構造をもたないカーボンファイバーであっても繊維径がナノメートルオーダーのコイルはCNCと定義され<sup>8)</sup>、本稿では、この広義なCNCの大量合成法について述べる。

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 化学環境部

\*\*\* 大阪大学大学院 工学研究科



図1 CNCのTEM写真

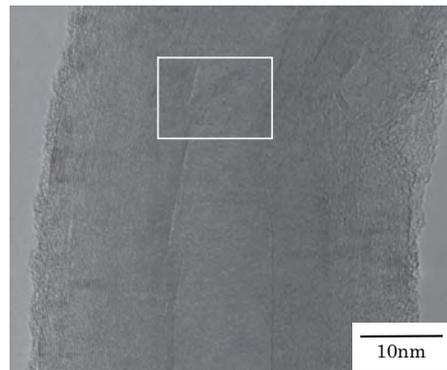


図2 CNCの高分解能TEM写真  
(囲み部はグラファイト層欠陥の一例)

### 2.2 横型 CVD 装置

図3に横型 CVD 装置の概略図を示す。カーボン源としてはアセチレン ( $C_2H_2$ ) ガス、キャリアとしてヘリウム (He) ガスをマスフローコントローラ (MFC) により流量制御し、 $600 \sim 800^\circ C$  に加熱した石英管内に供給する。石英管内に Fe/ITO 系薄膜触媒基板を配置し、供給されるカーボン源ガスと反応することで CNC が成長する。

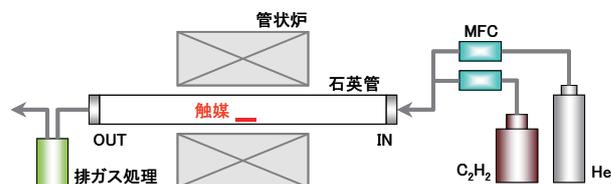


図3 横型 CVD 装置

図4に成長した CNC を基板上表面から撮影した走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す<sup>4)</sup>。CNC が高純度に成長している様子がわかる。なお、CNC 合成用触媒としては、Fe/ITO 系薄膜以外に、Fe-In-Sn-O 系の酸化物微粒子を用いることができる<sup>9)</sup>。



図4 横型 CVD 装置により合成した CNC の SEM 写真<sup>4)</sup>

### 2.3 縦型 CVD 装置

1回の CVD 操作で大量の CNC を合成するためには、反応管内により多くの触媒基板を配置して、反応ガス流量を増やすことが考えられる。そこで、反応管を縦型に配置して、反応管内に  $100 \times 100 \text{ mm}$  の触媒基板を 52 面配置できる縦型 CVD 装置を用いて CNC の量産化を図った。この方式により 1 時間あたり  $0.25 \text{ g}$  の CNC の合成が可能となった<sup>10)</sup>。プロジェクトのフェーズ I 期間 (2005 ~ 2007 年) は、主にこの縦型 CVD 装置により CNC サンプルの定常的な合成を行い、プロジェクト内外に供給して CNC の応用研究開発に供した。

### 2.4 流動層 CVD 装置<sup>11)</sup>

プロジェクトでは CNC の産業応用を最終的な目的とした。そこで、フェーズ I の期間半ばから大量合成に適した流動層 CVD 法を CNC 合成に適用することを検討した。流動層とは、流体と固体との接触操作を

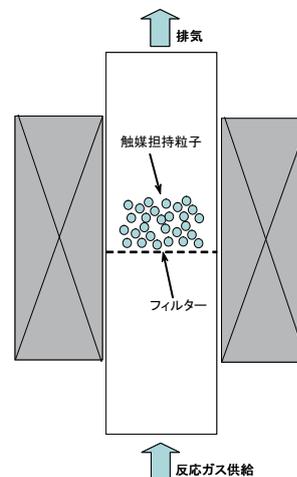


図5 流動層 CVD 装置概略

目的として装置の下部から流体を吹き上げ、固体粒子が浮遊懸濁の状態に保たれた層のことであり<sup>12)</sup>。

図5に流動層CVD装置の概略図を示す。これは、反応管中央内部にフィルタを配置してその直上に触媒を導入し、下部からガスを供給して流動状態の触媒を反応させてCNCを合成する方法である。なお、触媒微粒子単独では最適な流動状態が得られないために、直径約70 $\mu\text{m}$ のアルミナ粒子上にFe-In-Sn-O系の触媒微粒子をコーティングした触媒担持粒子を使用した。

この方法により、反応管内で反応ガスと接触する触媒表面積が増え、流動状態により触媒とカーボン源ガスが効率的に反応するために、CNCの合成量が飛躍的に増加した。さらに、プロジェクトでは、図6に示すとおり、反応管を3本備えることができるベンチスケール機を開発し、反応管3本あたりで90g/hのCNC合成効率を達成した<sup>10)</sup>。

### 3. 触媒担持粒子の開発

#### 3.1 目的

CNCの応用開発を行うためには、CNCを安定的かつ量産可能な製造プロセスが必要であり、プロジェクトでは、前述のとおり流動層CVD装置を開発した。本稿では、同装置に使用する触媒担持粒子の作製方法を検討した中で、メカノケミカル処理による触媒担持粒子の作製法を述べる。

図7に、触媒担持粒子の作製に用いた粒子複合化装置の概観図を示す。投入口から処理容器内にアルミナ粒子と触媒微粒子を投入して密閉し、処理容器内で高速で攪拌させる。アルミナ粒子と触媒微粒子の間には、衝撃、せん断、圧縮などの機械的エネルギーが与えられ、そのエネルギーの一部が、アルミナ粒子と触媒微粒子との化学的結合を促し、アルミナ粒子表面に触媒微粒子がコーティングされる。処理に要する時間は10分程度であり、プロセスがシンプルでスケールアップが容易なことから量産性に適した触媒担持粒子作製法といえる。この粒子複合化装置により作製した触媒担持粒子を用いてCNC合成効率の向上を目指した。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 触媒担持粒子の作製

アルミナ粒子(平均粒子径約70 $\mu\text{m}$ )に対して、Fe:In:Sn=10:1:1(mol比)の触媒微粒子((株)ホーピットに作製委託)を、1.8wt%、1.2wt%、0.6wt%の3種類の配合比で添加して、粒子複合化装置(ホソカワミクロン製、ノビルタNOB-130)により10分間複合化



図6 CNC合成装置  
(日新電機(株)製、ベンチスケール機)

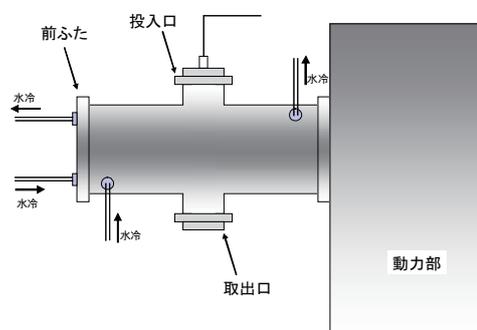


図7 粒子複合化装置の概観



図8 流動層CVD試験装置内部

処理することで、触媒担持粒子を作製した。

##### 3.2.2 触媒担持粒子の評価

触媒微粒子とアルミナ担持体との結合状態を確認するために、触媒担持粒子を集束イオンビーム装置(FEI製、QUANTA 200 3D)により穴あけ加工して、FIB装置に付属のSEMで観察した。作製した触媒担持粒子の一部は、マッフル炉(フルテック製、FT-1700)により大気雰囲気中で950~1000 $^{\circ}\text{C}$ ×2hr焼成した。焼成前

および焼成後の触媒担持粒子をそれぞれエタノール溶液中で5分間超音波分散することでアルミナ担持体から触媒微粒子を剥離し、TEM(日立製作所製, HF-2000)により触媒微粒子の微細構造を観察した。また、焼成前後の触媒担持粒子の比表面積をBET法(ユアサイオニクス製, AUTOSORB-1-C2)により評価した。

### 3.2.3 CNCの合成

作製した触媒担持粒子を用い、流動層CVD試験装置によりCNCを合成した。図8に合成に使用した試験装置の内部写真を示す。内部にフィルタを備えた内径26mmの石英管を縦方向に配置して、マントルヒーターにより加熱する構造である。なお、石英管内に見える黒い棒は、反応中の触媒担持粒子付近の温度を計測するための熱電対である。触媒担持粒子10gを石英管内のフィルタ上に投入し、石英管の下部から上部の方向にキャリアガスとして、アルゴン(Ar)を1800 sccm流した。次にマントルヒーターを700℃に加熱した後、アセチレン( $C_2H_2$ )を200 sccmを流してCNCを合成した。なお、CVD時間(ここでは $C_2H_2$ の導入時間を意味する)は、熱電対で計測される触媒担持粒子付近の温度変化に応じてバッチごとに変更した。

### 3.2.4 CNCの評価

CVD後のアルミナ担持粒子上に成長したCNCをSEM(日本電子製, JSM-7401F)により表面観察を行った。また、一部の試料は乳鉢で粗粉碎し、断面SEM観察を行った。

CNCの合成効率は、CVD時間(= $C_2H_2$ の導入時間)あたりに合成された正味のCNC重量により評価した。流動層CVDにより得られる合成物は、アルミナ担持体が付いたCNCであるため、正味のCNC重量を計測するためには、CNCをアルミナ担持体から分離する必要がある。そこで、合成物をイソプロピルアルコール中に分散させて、超音波分散によりアルミナ担持体からCNCを剥離し、メッシュを使用して分離した。このCNCを乾燥させて重量を測ることにより正味のCNC重量とした。なお、分離したCNCの状態は、必要に応じてSEM観察により確認した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 触媒微粒子コーティング

図9に、触媒担持粒子のSEM写真を示す。写真中の大きな孔は、FIB加工痕である。厚さ1~2 $\mu m$ の触媒微粒子層がアルミナ担持体表面に密着性よくコーティングされており、今回行ったメカノケミカル処理は、触媒微粒子コーティング方法として有効であることを確認した。

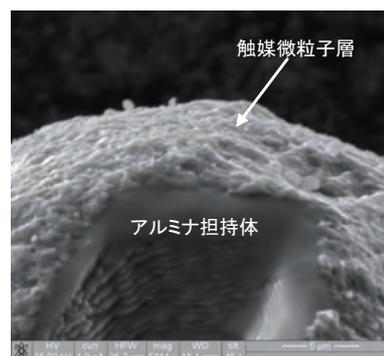


図9 触媒担持粒子のSEM写真

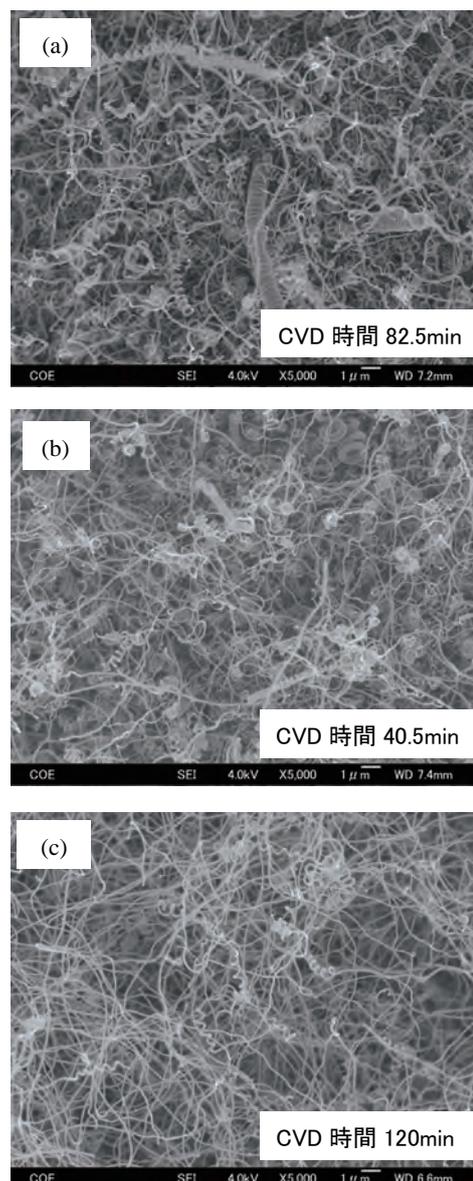


図10 合成物表面のSEM写真  
触媒添加率：(a)1.8wt%，(b)1.2wt%，(c)0.6wt%

### 3.3.2 触媒担持粒子の焼成

触媒担持粒子を熱処理なしで流動層CVD試験装置により合成した合成物表面のSEM写真を図10に示

す。触媒添加量の違いにより CNC 形状が異なり、触媒添加率が 1.8wt% のものが最もコイルピッチが小さく、触媒添加率が低いものほどコイルピッチが大きい、または繊維状の合成物が多い傾向にあった。この結果から、触媒添加率が低い触媒担持粒子については、触媒のトータル量に対して、 $C_2H_2$  が過剰に供給されたことが、繊維状の合成物が多かった一因と推察される。

すなわち、形状制御された CNC の合成には、触媒添加率に応じた最適な CVD ガス条件があるものと考えられる。

しかし、CNC を安定して製造するためには、できるだけ広いプロセスガス条件で CNC が再現性よく成長する触媒が不可欠である。そこで、先行実験結果<sup>13)</sup>を参考にして、触媒担持粒子を大気中 950 ~ 1000℃

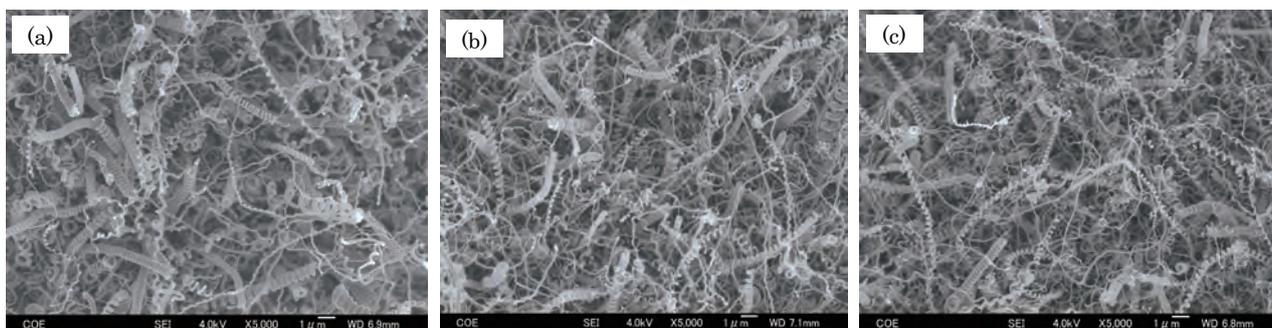


図 11 焼成した触媒担持粒子を用いて合成した CNC の SEM 写真  
触媒添加率：(a)1.8wt%，(b)1.2wt%，(c)0.6wt%  
触媒担持粒子焼成温度：(a)950℃，(b)950℃，(c)1000℃

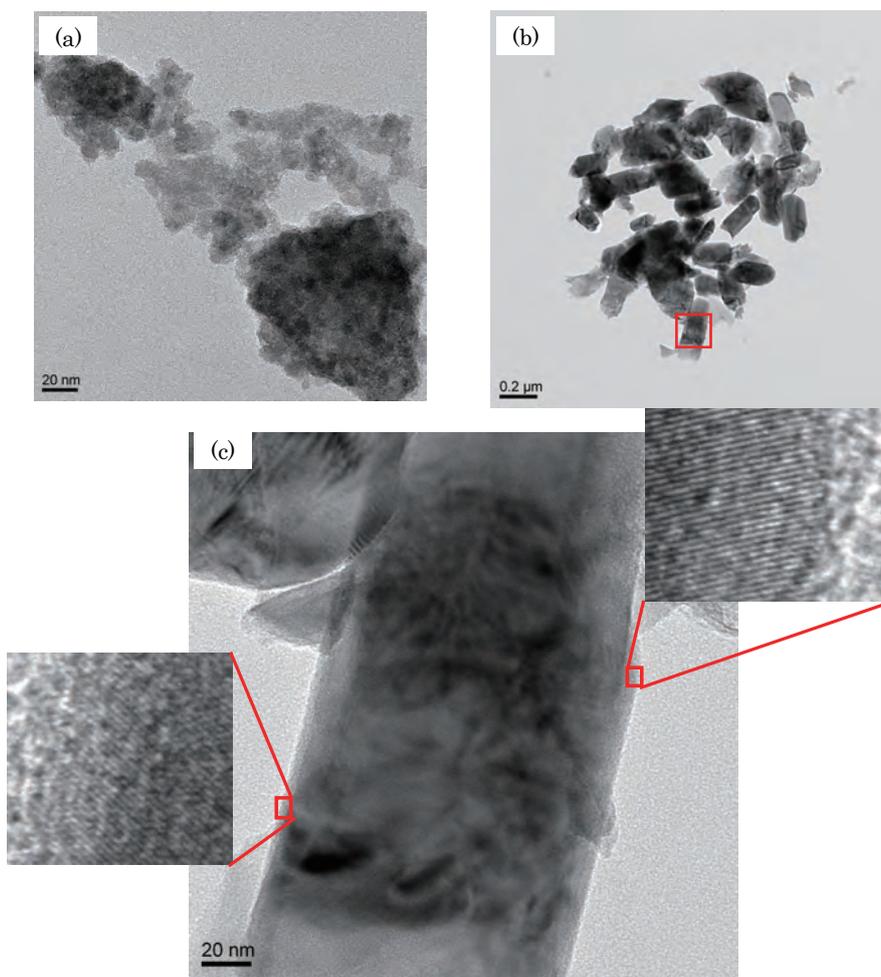


図 12 触媒担持粒子から分離した触媒微粒子の TEM 写真  
(a) 焼成前，(b) 焼成後，(c) 焼成後の高分解能 TEM 像 ((b) の囲み部)

表1 実験条件と CNC 合成効率

合成ロット	触媒添加率 (wt%)	触媒担持粒子 焼成温度 (°C)	触媒担持粒子 投入量 (g)	CVD 時間* <sup>1)</sup> (min)	CNC 純度* <sup>2)</sup>	CNC 合成効率* <sup>3)</sup> (g/h)
A	1.2	950	10	33	◎	1.46
B	0.6	1000	10	28	◎	1.34
C	0.6	1000	10	18	◎	2.79

\*1) CVD 中の触媒担持粒子付近の温度変化測定から、CNC 成長に最適な CVD 時間を決定した。

\*2) ここでは、合成物表面の SEM 写真 (5,000 倍) から、すべてのカーボン繊維の本数のうち、80% 以上が CNC と認められるものを◎と評価して CNC 純度と定義した。なお、本文に記載の通り、合成物のアルミナ担持体表面には炭化物層が形成される。本来の CNC 純度はこの炭化物層を考慮する必要があるが、ここでは考慮しない。

\*3) ここでいう CNC は、3.2.4 節で示した方法により触媒担持粒子表面の合成物を剥離した正味の CNC であり、炭化物層を含まない。この CNC 重量を CVD 時間で除した数値を CNC 合成効率と定義した。

×2 h 熱処理したものを用いて同一の CVD 条件により CNC を合成した。その SEM 写真を図 11 に示す。

触媒担持粒子を焼成することにより、同一の CVD ガス条件にも関わらず、すべての触媒添加率において、CNC が安定して成長した。また、触媒担持粒子を焼成しない場合 (図 10) と比較しても、CNC 形状が明らかに揃っていた。この原因を触媒微粒子の構造から考察するために、焼成前後の触媒微粒子の TEM 観察を行った。この結果を図 12 に示す。

焼成前 (a) は、10 ~ 20 nm 程度の触媒微粒子が二次粒子を形成している状態であるが、焼成後 (b) は、サブミクロン程度の大きな粒子に粒成長していた。この焼成後の触媒粒子は一体の粒子であり、(c) の高分解能 TEM 像においても、ひとつの粒子内に異なる方位の明瞭な格子縞が観察されることから、一次粒子が熱処理により焼結した多結晶粒子である。触媒担持粒子の比表面積は、焼成前が  $0.48 \text{ m}^2/\text{g}$  であるのに対して焼成後は  $0.064 \text{ m}^2/\text{g}$  に大きく減少した。CVD 法により合成される CNC の純度や形状は、触媒の組成<sup>9)</sup> や構造<sup>14)</sup> に影響を受けることが知られており、今回実施した流動層 CVD 条件と触媒組成では、触媒担持粒子の焼成により CNC の安定合成のために最適な触媒構造が得られたものと考えられる。

### 3.3.3 CNC の合成効率

プロジェクトでは、CNC の合成効率を CVD 反応時間あたりの CNC 合成重量 (g/h) として評価した<sup>10)</sup>。換言すれば、単位時間あたりに供給する  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスをいかに効率よく CNC に変換できるかを評価基準とした。そこで、CNC 合成効率を向上させることを目的として、CVD 反応時間ならびに触媒担持粒子の触媒担持率が CNC 合成効率に与える影響を調べた。検討した中で、代表的な実験条件と CNC 合成効率の結果を表 1 に示す。

ロット A とロット B の比較から、触媒添加率が異

なっても CNC 合成効率には大きな差が認められなかった。この原因を考察するために、図 13 に示すとおり、合成物 (担体粒子付 CNC) の断面 SEM 観察を行った。

アルミナ担持体表面にカーボン繊維を形成していない炭化物層があり、その上から CNC が成長していることがわかった。これは、CVD 中に供給される  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガスが、CNC 成長以外に、触媒機能を果たさない炭化物層の形成に消費されていることを示している<sup>15)</sup>。触媒添加率 1.2wt% の触媒担持粒子の炭化物層の厚さは約  $8 \mu\text{m}$ 、0.6wt% の場合は約  $4 \mu\text{m}$  であったことから、触媒添加率 1.2wt% の場合の方が供給された  $\text{C}_2\text{H}_2$

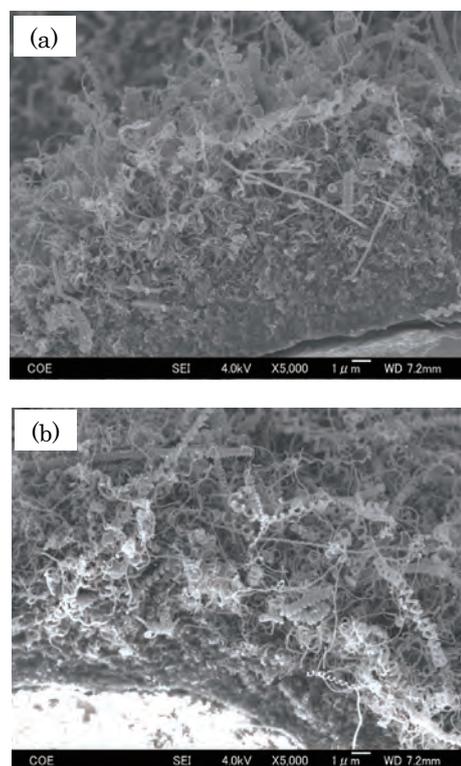


図 13 合成物の断面 SEM 写真  
触媒添加率：(a)1.2wt%，(b)0.6wt%

ガスの多くを炭化物層の形成に費やしたために、CNC 合成効率が触媒添加率 0.6wt% の場合と変わらなかったと考えられる。

CVD 中の反応管内の温度変化から、CNC の合成状態をある程度知ることができる。また、CNC 合成効率は、単位時間あたりの CNC 合成量と定義しているので、反応時間を最適化することが合成効率の向上に効果的である。これらを考慮して、ロット C では CVD 時間を 18 min に短縮したところ、CNC 合成効率が流動層 CVD 試験装置では最高の 2.79 g/h を達成した。以上より、CNC 合成効率向上のためには、触媒担持粒子と CVD 条件の最適化が重要であることを示した。

#### 4. おわりに

本稿では、大阪府地域結集型共同研究事業で得られた研究成果のうち、CNC 合成用触媒担持粒子の開発を中心として CNC の大量合成法的一端を概説した。このプロジェクトは、2010 年 1 月からフェーズⅢに移行し、JST からの直接的な支援を離れて、地域が中心となってナノカーボンの産業化を促進するステージに入った。CNC の大量合成は、製造コスト面などの課題が多く残るものの、技術的には確実な進歩を遂げてきている。当研究所においても、関係機関と協力しながら、課題を一つずつ克服して、当初の目標が達成できるよう努力しているところである。

#### 謝 辞

本研究は、JST 大阪府地域結集型共同研究「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われた。研究の

遂行には遠藤彰三事業総括、秋田成司リーダーをはじめ多数の関係者の協力を得た。また、宇都宮里佐氏、東 勇吾氏、岡崎信治氏、末金 皇氏、山中 祐氏、藤山幸広氏をはじめ多数の共同研究者に実験の協力を得た。さらに、メカノケミカル処理による触媒担持粒子の作製は(株)ホーピットの大岩恒美氏、FIB 加工は大阪府立大学の松井利之氏の協力を得た。JST ならびに関係者各位に感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) L. Pan, Y. Konishi, H. Tanaka, O. Suekane, T. Nosaka and Y. Nakayama: Jpn. J. App. Phys., **44** (2005) 1652.
- 2) 中山喜萬：表面科学, **25** (2004) 332.
- 3) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby: Nature, **171** (1953) 756.
- 4) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) L 1242.
- 5) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama: J. Appl. Phys., **91** (2002) 10058.
- 6) 例えば, <http://www.osaka.jst-plaza.jp/kadai/>(JST イノベーションプラザ大阪)
- 7) S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami: Phys. Rev. B, **48** (1993) 5643.
- 8) 炭素材料学会カーボン用語辞典編集委員会編：カーボン用語辞典, アグネ承風社 (2000) 43.
- 9) N. Okazaki, S. Hosokawa, T. Goto and Y. Nakayama: J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 17366.
- 10) 大阪府地域結集型共同研究事業最終研究成果報告会資料 (2009.11.9 大阪)
- 11) 日新電機 (株), (財)大阪産業振興機構：特開 2010-100518.
- 12) 長倉三郎ら編：理化学辞典 第 5 版, 岩波書店 (1998) 1466.
- 13) N. Okazaki, Y. Higashi, R. Utsunomiya, Y. Yamanaka and Y. Nakayama: Carbon, in press.
- 14) 大阪府地域結集型共同研究事業第 2 回研究成果報告会資料 (2007.10.24 大阪)
- 15) 中田健人, 平原佳織, 中山喜萬：第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (2010) 17-046.



# IPv4 アドレスの枯渇問題と IPv6 利用の推進

## *IPv4 Address Exhaustion and IPv6 Promotion*

石島 悌\* 平松 初珠\*

*Dai Ishijima Hatsumi Hiramatsu*

(2010年6月24日 受理)

キーワード：IP アドレス, IPv4, 枯渇, NAT, IPv6, パケットフィルタ

### 1. はじめに

インターネットはさまざまな社会活動になくてはならない社会基盤、いわゆる「情報インフラ」として認識されている。まるで、蛇口をひねれば水が出るように、あるいはコンセントにプラグをさせば電気が使えるのと同様に、インターネットにアクセスすることによって、情報を収集したり発信することが可能となっている。また、インターネットにアクセスする手段も、従来より用いられてきたパソコンだけでなく、携帯電話やスマートフォン、携帯ゲーム機あるいはデジタル放送対応テレビなど、多様化が進んでいる。

黎明期においては、限られた数の学術研究機関からしか利用できなかったインターネットは、その創始者たちの予想をはるかに越えた発展をとげている。その発展とは、単に利用者が増えただけにはとどまらない。インターネット上で利用可能なサービスも多様化が進展している。

総務省が調査した利用統計情報<sup>1)</sup>によると、日本国内におけるインターネットの普及は、1990年代に大学や企業での利用が進み、そして、2000年代前半には、家庭や小規模事業所へと広がっていった。現在では、インターネットを単に利用しているかどうかという普及の視点ではなく、サービスをどのように活用しているかに注目が集まっている状況である。

インターネットは、この20年ほどで、社会のすみずみにまで浸透していったが、その急激な広がりと同

時に、問題点もいくつか指摘されるようになってきた。その一つが、インターネットに接続できるコンピュータの台数に限りがあり、その限界が露呈しはじめていることである。この問題は、IPv4 アドレス枯渇問題<sup>2)</sup>として、主にサービス提供者や通信事業者の間で注目を集めている。

本稿では、まずこの「IPv4 アドレス枯渇問題」について説明する。そしてその解決策の一つとして、現在広く使われているネットワークアドレス変換<sup>3)</sup> (Network Address Translation: NAT) について説明し、これだけでは十分な解決にならないことを述べる。次に、根本的な IPv4 アドレス枯渇問題の解決策として有望視されている IPv6<sup>4,5,6)</sup> について説明する。また、そのように有望視されながら、実際には普及が進んでいない現状とその原因について解説する。最後に、当研究所における IPv6 の利用の事例をあげ、府内の事業者、特にインターネットを積極的に活用して情報発信を行っている中小事業者にとって IPv6 利用時の指針となるものを示す。

### 2. IPv4 アドレス枯渇問題

先に述べたように、インターネットの黎明期においては、限られた台数のコンピュータしか接続されていなかった。そのため、十分な台数のコンピュータを接続できると考えられていた当時の予想が覆ってしまっているのが現状である。

インターネットで利用されている通信規約(プロトコル)であるインターネット・プロトコル (Internet

\* 情報電子部 制御情報系

Protocol; IP) においては、インターネットに接続するコンピュータには一意に決まる番号を付与することになっている。この番号のことを IP アドレスと呼んでいる。

現在、広く用いられているプロトコルである IPv4<sup>7)</sup> (Internet Protocol version 4) においては、この IP アドレスが  $2^{32}$  に限られている。これは、およそ 40 億である ( $2^{32}=2^2 \times (2^{10})^3 \doteq 2^2 \times (10^3)^3 \doteq 40$  億)。

インターネットの黎明期では、インターネット接続数どころかコンピュータそのものの台数がこれを超えるほどにはならないと考えられていた。しかし、その後の情報技術の進展はとどまるところを知らず、地球上には、はるかに多くのコンピュータが存在する。このおよそ 40 億という数字は、地球上の人口よりも小さな数である。日本のように、一人がパソコン、携帯電話など複数台のコンピュータを持ち、それらがインターネットに接続されているという社会には、もはや対応できないといって過言ではない。

以上のように、インターネットの接続に必須となる IP アドレスの数が足りなくなっていることが IPv4 アドレス枯渇問題である。

現在の予想では、2011 年秋ごろに新しく IPv4 アドレスを割り当てることができなくなるとの統計上の予測が出されている<sup>8)</sup>。図 1 にこれまでの IPv4 アドレスの消費動向とおおよその IPv4 アドレスの枯渇時期の予測を示す<sup>9)</sup>。この図では、右肩下がりの線が未使用の IPv4 アドレスの数を示している。この線が x 軸に交差するときが IPv4 アドレスが枯渇するときを示しており、それは 2011 年後半である。また、図 2 に IPv4 アドレスが枯渇する日付を予測している「IPv4 アドレス枯渇時計」を示す<sup>10)</sup>。現在の IPv4 が全く使えなくなるわけではないが、何かしらの対策を講じなければ、新たにインターネットを利用する際に制限を設ける必要に迫られるだろう。

なお、ほぼ同時期 (2011 年 7 月) に、現在広く利用されている地上波アナログ TV 放送は終了し、地上波による TV 放送はデジタル化されることになっている<sup>11)</sup>。TV 放送を受信するためには、デジタル放送に対応した機器の導入が必須であり、アナログ放送にしか対応していない機器では、TV 放送の受信が不可能となる。

その一方で、IPv4 アドレスが新たに割り当てられなくなるからといって、現在使用しているコンピュータでインターネットの利用が不可能となるということはない。

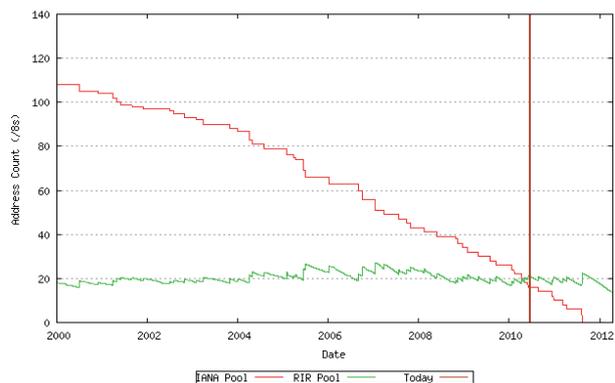


図 1 残り IPv4 アドレスの予測



図 2 IPv4 枯渇時計

### 3. NAT による IPv4 の有効利用

#### 3.1 NAT とは

限られた IPv4 アドレスを有効活用する手段として、一つの IPv4 アドレスを複数のコンピュータで共用する方法が現在幅広く用いられている。この方法は NAT あるいは IP マスカレード (IP masquerade) と呼ばれている。

NAT では、インターネットとの接続点にのみ、インターネットで一意に決められた IPv4 アドレスを割り当てる。この IPv4 アドレスのことをグローバル IP アドレスと呼ぶ。それ以外のコンピュータには、組織内で自由に割り当てることができる IPv4 アドレスを付与する。こちらの IPv4 アドレスをプライベート IP アドレスと呼ぶ。

NAT を用いることによって、インターネット接続に必要な IP アドレスの数を、実際に使用するコンピュータの数より少なくすることが可能となる。このことにより、NAT はグローバル IP アドレスの浪費を減らす非常に有効な手段として認識されている。

NAT は、インターネットにおける通信の大部分が非対称であることを利用して設計されている。ここで非対称性とは、通信を行うコンピュータが対等な関

係であるピア・ツー・ピア (Peer to Peer: P2P) 型ではなく、サービスを提供するサーバと提供されるクライアントで構成されるクライアント・サーバ型であるという意味である。

クライアント・サーバ型の通信では、クライアントからの要求によって通信が開始される。NAT を介した通信においては、この通信開始時にアドレス変換表が作成される。アドレス変換表には、通信を開始したコンピュータのプライベート IP アドレスと通信相手のグローバル IP アドレスなどの対応関係が記録される。アドレス変換表は通信の終了時か一定時間が経過した後で廃棄される。

NAT における非対称性はセキュリティの確保にも使われている。NAT を介した通信では、通信は NAT の内側にあるコンピュータからしか原則的に開始することはできない。このことは、インターネットから組織内部への通信を破棄していることとなり、結果として NAT はネットワークにおけるファイアウォール (防火壁) の役割を果たしている。

その一方で、NAT による通信の非対称性が問題となることもある。NAT の内側にはサーバを設置することが困難であり、H.323 規格などに準拠したテレビ会議システムなども NAT を超えて利用できないことがある。もちろん、P2P 型のサービスも、通信経路上に NAT が存在すると、たちまち利用が困難となる。

3.2 NAT の限界

NAT は IPv4 アドレスの有効活用という面だけでなく、セキュリティの確保にも役立つので広く使われている。小規模事業者や一般家庭におけるブロードバンド回線の接続点でも、ADSL モデムや光回線の終端装置と併用されていることが多く、一般的にはブロードバンドルータとして市販されている。

以上の点を踏まえ、IPv4 アドレスをさらに効率的に利用する手段として、ネットワーク利用者ごとに NAT を配置するのではなく、通信事業者側で NAT を用意する方法が検討されている。この方法はキャリアグレード NAT (Carrier Grade NAT; CGN) あるいは大規模 NAT (Large Scale NAT; LSN) と呼ばれている。

このように、通信事業者が NAT を用意することは、IPv4 アドレスの効率的利用につながる。その一方で、IPv4 アドレスを大幅に節約するために大規模な NAT を運用することは難しいといわれている。

NAT では、通信時にアドレス変換表が作成されるが、この変換表の大きさには上限がある。この上限に達した場合、通信が行えなくなる。

近年、高速・大容量化されたインターネットを使って、さまざまなサービスが実用化されている。これらのサービスは、短時間により多くのデータをやりとりするために、通信処理の並列化が行われている。たとえば、地図情報を提供するサービスであれば、画面に表示する情報を一つの画像データとしてやりとりするのではなく、升目状に区切ってそれらを同時並行で送信する。

このような処理は NAT にとってはより負荷のかかるものとなる。NAT で一つの通信ごとに一つのアドレス変換表が消費されるからである。アドレス変換表の大きさは NAT によって異なるが、小規模事業者や一般家庭で用いられるような比較的安価な装置では数百程度である。NAT の変換表の上限は、NAT によって集約できるコンピュータの数の上限に関係している。仮に、一台のコンピュータによって 50 の通信処理が同時に行われるのであれば、アドレス変換表の上限が 1000 の場合、接続できるコンピュータは 20 台に制限される。

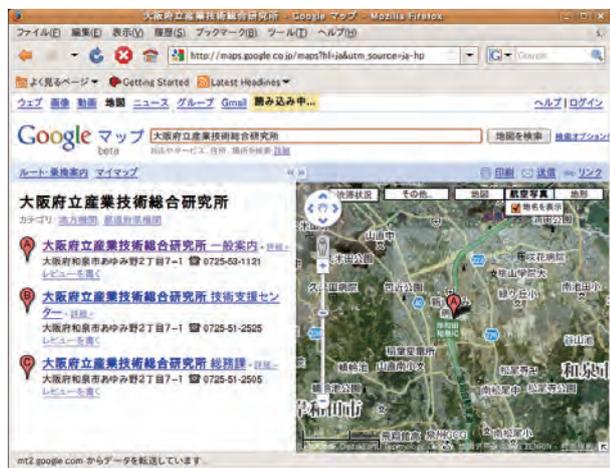


図 3 (a) 正しく画面表示されている地図情報サイト

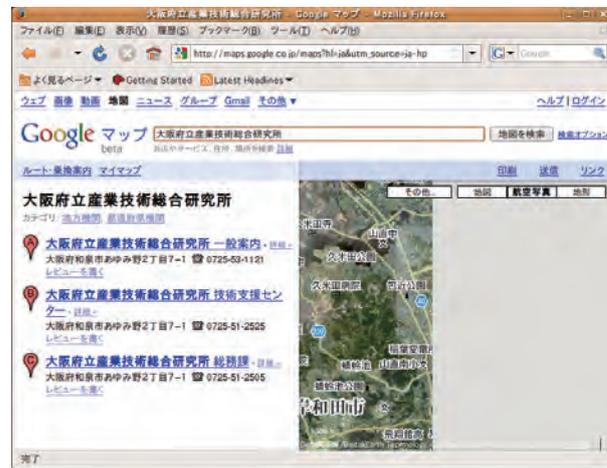


図 3 (b) NAT 変換表の上限を超えると表示が乱れる

図3にアドレス変換表の上限が問題にならない場合と、問題になる場合の地図情報サイト (Google Maps) の表示例を示す。図3(a)では、並列処理されている通信が問題なく行われ、画面に表示される情報に欠落はない。一方、図3(b)は、NATのアドレス変換表の大きさを20に制約した場合で、地図の右側の情報が欠落して表示されない。

以上のようなNATの問題点を避けるために、大規模NATでは、IPv4アドレスの集約度を下げたり、あるいはNATの性能を向上させるなどの対応が必要となる。また、P2P型のサービスを使いたい利用者にはNATによる集約を行わないなどの配慮が必要となる。

## 4. IPv6 とそのアドレス空間

コンピュータを識別するための番号が足りないのであれば、その番号、いかにその桁数を増やせばよいことは容易に想像できることである。

コンピュータとは直接関係しないが、このような事例が実際に行われたことがある。1999年に、大阪市域(市外局番が06の地域)において、電話番号逼迫対策(電話番号が加入者増に追いつかなくなる現象への対策)として、市内局番の4桁化が行われた。このときは同時に加入者が増加してきた携帯電話ならびにPHSの電話番号も10桁から11桁に増やされた。同様の措置は、割り当て可能な電話番号が加入者増に追いつかなくなった地域でも行われている。

### 4.1 IPv6 アドレスとそのアドレス空間

インターネットにおいても、求められている対策は根本的には同じである。ただし、インターネットにおいては、「現状からは予測できないような爆発的な利用者の増加」を考慮に入れるべきとの配慮から、もっと劇的なアドレス空間の拡張が必要であると考えられた。そして、その考えに基づいて新しい通信規約であるIPv6(Internet Protocol version 6)の規格化が1990年代に始まった。

IPv6では、コンピュータに割り当てるアドレスは128ビット幅と規定された。これは、IPv4の4倍の幅である。なお、幅が4倍となることはアドレス空間が4倍となること、すなわちIPアドレスが約40億から約160億になることを意味しているのではない。アドレス幅が4倍となることは桁数が4倍となることを意味している。

128ビットを10進数に換算すると、 $2^{128} = 2^8 \times (2^{10})^{12} \approx 2^8 \times (10^3)^{12} \approx 300 \times 10^{36}$ となる。IPv6を使用すれば、天文学的な数のコンピュータをインターネットに接続す

ることが可能となる。

### 4.2 IPv6の普及が進まない要因

最初に説明したIPv4アドレスの枯渇問題を解消するために、コンピュータに割り当てることのできるアドレスが豊富なIPv6を利用することが望まれている。しかし、IPv4アドレスの枯渇があとおよそ一年といわれている現在においても、IPv6の普及は十分であるとはいえない。

IPv6の普及が進まない理由はいくつかある。まず、地上波デジタル放送のように、ある時点から、現在のIPv4が使えなくなるといった、非常に強い動機づけ、言い換えると強制力がないことをあげることができるだろう。現在、IPv4を利用して、自組織内でグローバルIPアドレスが不足しているといった理由がなければ、当分の間はIPv6を利用する必要はない。

ただし、IPv4アドレスの枯渇が現実のものとなり、通信相手がIPv6しか利用できないという状況になれば、IPv6への対応は不可避である。

次に理由としてあげられるのはIPv6利用に関する情報がIPv4にくらべ格段に少ないことである。特に、セキュリティに関連する情報が少ないことは致命的である。

IPv4ではNATによる通信の非対称性により、比較的簡単にセキュリティを確保することができる。インターネットで公開したいネットワークと公開の必要のないネットワークの間にNATを配置するだけで、公開の必要がないネットワークへの外部からのアクセスを簡単に抑止することができるからである。

一方IPv6では、IPアドレスが豊富にあるため、NATに相当する仕組みは必要でなく、実装もされていない。このため、仮にセキュリティに配慮せずに組織のネットワークをIPv6対応にしてしまうと、公開の必要のないネットワークをインターネットにさらけ出してしまうことになる。このような事態は好ましいことではなく、何らかの形でセキュリティを担保する仕組みが必要となってくる。

### 4.3 大阪府産技研におけるIPv6の利用

現在、市販されている多くのネットワーク機器はIPv6に対応しており、セキュリティにあまり配慮する必要がないのであれば、IPv6を利用することはさほど困難なことではない。

当研究所では、インターネット接続事業者がIPv6接続サービスを提供しはじめた2001年から、インターネット接続においてIPv6の利用をはじめた。ウェブサーバなどのサーバ機器においては、10年前でも

IPv6の実装がほとんど完成しており、プロバイダから提供されたIPv6アドレスの一つをサーバに割り当て、サーバ機器の設定にIPv6対応する部分を追加するだけで、IPv6によるサービスを提供することが可能となった。

また、インターネットに公開しない所内ネットワークにおいても、ネットワーク機器をIPv6対応のものに交換した2006年より、IPv6の利用を開始した。このときの作業は、ネットワーク機器のマニュアルに記載されているとおりにIPv6に関する設定を追加しただけである。IPアドレスの表記などに違いはあるものの、本質的な部分はIPv4でもIPv6でも違いはないので大きな混乱はなかった。

以上の公開ネットワークや所内ネットワークでのIPv6利用については参考文献<sup>12)</sup>を参照して欲しい。

IPv6の利用において障壁となったのは、公開ネットワークと所内ネットワークとの接続において、IPv4におけるNATと同等のセキュリティを確保することである。

## 5. IPv6におけるセキュリティの確保

### 5.1 パケットフィルタによるセキュリティ

当研究所では、インターネットとの接続点に、外部ファイアウォールと内部ファイアウォールの二つのファイアウォールを配置している。インターネット接続点の配置の概略を図4に示す。

外部ファイアウォールでは、パケットフィルタの設定により、インターネットに公開するウェブサーバなどの各種サーバを保護している。パケットフィルタとは、IPアドレスやデータの種類によって、その通信の可否を判断する仕組みである。そして、内部ファイ

アウォールでは、パケットフィルタとNATを利用することによって、インターネットに公開する必要のない所内ネットワークを保護している。

NATの仕組みは、3章でも述べたとおり、内部ネットワークから外部ネットワークへの通信が発生したときにアドレス変換表を作成し、外部ネットワークから内部ネットワークにデータが到着した際に、変換表を参照して通信の可否を判断するというものである。従って、これと同じ仕組みをパケットフィルタに書き換えることができれば、NATと同等のセキュリティを確保できることになる。

パケットフィルタにはそれを動作させる機器によってさまざまな実装がある。パケットの種類やIPアドレスなどにしか着目しない静的フィルタだけでなく、最近では通信の状態遷移を把握し、通信の可否を判断する動的フィルタを利用することが可能である。

動的フィルタは、通信の状態を記憶しているため、これを使うとNATとほぼ同等の操作が可能となる。また、通信のうち、データ中にその通信状態が記録されるもの(TCPパケット)もある。これについては静的フィルタでもNATに近い動作が可能となる。

所内ネットワークからインターネットへの通信のうち、データ中に通信状態が記録されないもの(UDPパケット)は、ホスト名とIPアドレスを対応づけるDNS関連の通信と時刻を同期させるためのNTP関連の通信だけである。そして、これらの通信では、所内ネットワークに接続されたコンピュータとインターネット上のサーバの間で、直接データをやりとりすることはない。IPv4においてもIPv6においても、一度、内部ファイアウォールで中継する形としている。つまり、IPv6において、所内ネットワークとインターネットとの間で、直接このような通信をやりとりする必要はない。このため、内部ファイアウォールでは、インターネットと内部ファイアウォール、および内部ファイアウォールと所内ネットワークとの間で必要な通信のみを許可し、その他の通信はすべて破棄することにした。

一方、通信状態が記録されているTCPパケットのうち、メールなど大部分のものは、一度、内部ファイアウォールで受け取り、インターネットあるいは所内ネットワークに中継するという処理を行っている。単純に内部ファイアウォールを通過させる必要のあるものは、所内ネットワークから外部のウェブサイトにアクセスする通信のみである。

以上のことから、内部ファイアウォールでは、所内ネットワークからインターネットに出て行く通信と、

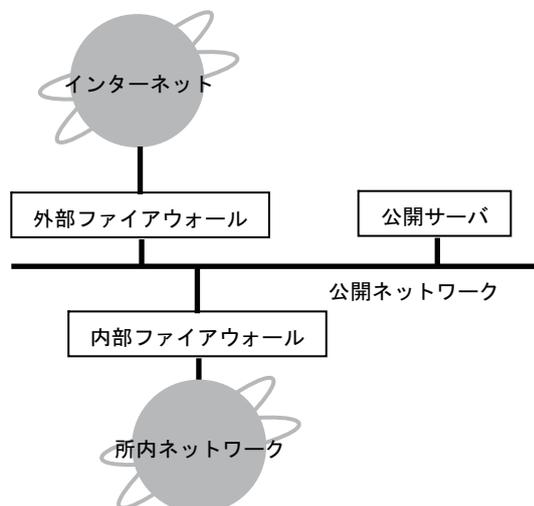


図4 ネットワーク構成概略図

通信状態が記録済みの TCP パケットのみを通過させることにした。これによって、IPv6 においてセキュリティレベルを低下させることなく、所内ネットワークとインターネットを接続することが可能となった。さらに、内部ファイアウォールが通信状態を記録する必要がないため、NAT における変換表の限界のような問題も発生しない。

## 5.2 動作の確認

Windows Vista や Mac OS X あるいは Linux や BSD といった最近の OS が搭載されているコンピュータは特に設定を行わなければ、IPv6 と IPv4 の両方のプロトコルが扱え、利用可能であれば IPv6 が優先して使われる。ネットワーク機器を IPv6 に対応させておけば、これらの OS が搭載されたコンピュータでは自動的に IPv6 アドレスなど、インターネットの利用に必要な設定が行われる。所内ネットワークに IPv6 が利用可能なコンピュータを接続し、インターネット上のウェブサイトに IPv6 でアクセスできることを確認した。この様子を図 5 に示す。

また、セキュリティについては、所外で IPv6 が利用可能なネットワークから接続テストを実施した。電子メールや公開ウェブサイトの閲覧など、必要な通信は通過させ、また必要のないものはすべて破棄していることをログによって確認している。実際に IPv6 の利用を始めたが、セキュリティ上問題となる点はなかった。

## 6. おわりに

大阪府産技研では、2001 年度より可能な範囲から IPv6 の利用をすすめてきた。そして、これまでの運用技術の集大成として、インターネットから所内ネットワークの隅々にいたるまで IPv6 を利用できる環境を整備した。

IPv4 アドレスはあと一年ほどで枯渇することが予測されているが、だからといって今から慌てて IPv6 環境を整備する必要性は高いとはいえ、一般的にはそのような切迫感も乏しい。これは、通信事業者などのサポートによって、現在 IPv4 を使っている利用者には、大きな影響を与えることが少ないと考えられているからである。

しかし、IPv4 が枯渇した時点から、新たにインターネットに参加する利用者にとっては、IPv6 による通信が主流になることが予想される。このことは、インターネットを利用してサービスを直接提供している組織には大きな影響を与えるかもしれない。インター



図 5 所内ネットワークから IPv6 で所外に接続

ネットに公開しているサーバを自前で運用している組織では、新たな利用者へのサポートとして IPv6 の利用が必要となるだろう。

現段階においては、IPv6 は IPv4 にとってかわるものではなく、二つの通信プロトコルをうまく使うことが求められる。逆に二つのプロトコルを利用できるのであれば、片方がつかえないときのバックアップの手法としても活用することが可能であろう。本稿がインターネットを情報発信の手段として活用している組織の一助になれば幸いである。

## 参考文献

- 1) 総務省：情報通信統計データベース，<http://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/statistics/statistics05a.html>
- 2) IPv4 アドレス枯渇タスクフォース：IPv4 アドレス枯渇について，<http://www.kokatsu.jp/blog/ipv4/>
- 3) P. Srisuresh and K. Egevang: Traditional IP Network Address Translator (Traditional NAT), RFC3022, <http://www.ietf.org/rfc/rfc3022.txt>
- 4) S. Deering and R. Hinden: Internet Protocol, Version 6 (IPv6) Specification, RFC2460, <http://www.ietf.org/rfc/rfc2460.txt>
- 5) Silvia Hagen：IPv6 と IPv4, IPv6 エッセンシャルズ，豊沢聡訳，オライリージャパン，(2003)
- 6) N. R. Murphy and D. Malone: IPv6 Network Administration, O'Reilly, (2005)
- 7) J. Postel: Internet Protocol, RFC791, <http://www.ietf.org/rfc/rfc0791.txt>
- 8) 日本ネットワークインフォメーションセンター：IPv4 アドレスの在庫枯渇に関して，<http://www.nic.ad.jp/ja/ip/ipv4pool/>
- 9) Geoff Huston: Projected RIR and IANA Consumption (/8s), <http://www.potaroo.net/tools/ipv4/index.html>
- 10) 株式会社インテックシステム研究所：IP アドレス枯渇問題を可視化・IPv4 枯渇時計，<http://xn--kjqv5ah3lmt6a.com/index.html>
- 11) 社団法人日本民間放送連盟：地上デジタルテレビ完全移行，<http://www.nab.or.jp/chidejika/>
- 12) 石島 悌，平松初珠：大阪府産技研での IPv6 利活用について，大阪府立産業技術総合研究所報告，No.20, (2006) 21.

# 製品の衝撃強さ試験による緩衝包装の適正化

## *Appropriate Packaging by Mechanical-Shock Fragility Testing for products*

中嶋 隆勝\*

Takamasa Nakajima

(2010年6月29日 受理)

キーワード：包装，衝撃強さ，製品，損傷境界曲線，DBC，衝撃試験機，衝撃試験方法，落下試験

### 1. はじめに

工場で製造される多くの製品は，物流過程での落下衝撃で損傷事故が生じないように，緩衝包装が施され包装貨物として出荷される．その際，包装が過剰であれば潜在的なコスト高となり，包装が不足していれば物流中の損傷事故が多発し，結果としてコスト高となる．したがって，コスト高を抑制するには，包装の適正化が重要である．欧州にて，過剰包装による潜在コストは，過剰包装材料費の20倍以上であり，年1300億ユーロと試算<sup>1)</sup>されている．また，包装不足が原因で製品損傷事故となり被る損失コストは年30億ユーロと試算<sup>2)</sup>されている．いずれも膨大な損失コストであることがわかる．

ところが，一企業，特に中小企業にとって，包装関連の損失コストは，売上高に対してほんの小さな割合に過ぎず小額であり，時間と手間を掛けて包装設計を実施する余裕はない．その結果，包装は過剰となる傾向にある．それらの損失コストを全企業について積算すると膨大な額となり，包装の適正化は，多くの時間と手間を掛けてでも解決すべき社会的に重要な課題であることがわかる．したがって，包装を適正化する技術は，一企業だけでは限界があり，複数企業間での協力や公的研究機関による積極的な推進が必要と考えられる．当研究所では，適正包装を推進するため，最適緩衝包装設計手法<sup>3,4)</sup>，包装貨物振動試験<sup>5-7)</sup>ならびに

製品の衝撃強さ試験の高精度化<sup>8,9)</sup>に関する研究などを実施してきた．製品の衝撃強さ試験では，衝撃強さ，すなわち許容速度変化および許容加速度が決まり，緩衝包装設計する際の制約条件として活用される．しかし，現実には，製品の衝撃強さを把握しないまま，試行錯誤により緩衝包装設計が行われる事例が多い．したがって，適正包装を推進するためには，衝撃試験の高精度化だけでなく，衝撃試験を普及するための取り組みも重要である．

本稿では，まず，包装設計の基本手順および製品の衝撃強さ試験について説明する．次に，製品の衝撃試験において解決すべき課題を指摘する．そして最後に，それらを解決するために筆者らが取り組んできた二つの研究開発，「破損部位別 DBC<sup>†1)</sup> 導出法」<sup>9)</sup> および「落下試験機による簡易 DBC 評価法」<sup>10)</sup> を紹介する．

### 2. 緩衝包装設計の基本手順と製品衝撃強さ試験

#### 2.1 包装設計の6ステップとは

包装設計は，図1に示す6ステップで構成され，落下衝撃に対する緩衝包装設計だけでなく，外装容器への耐圧荷重，温湿度など，さまざまな負荷に対する保

\*1 DBCとは，Damage Boundary Curveの略で，製品に加わる衝撃パルスの特徴を，縦軸が加速度で横軸が速度変化のグラフで表示したとき，製品が破損する領域と破損しない領域の境界を示す曲線を意味する．ここで，速度変化とは，衝撃パルスを加速度時刻歴で表した場合の積分値（面積）と定義されている．

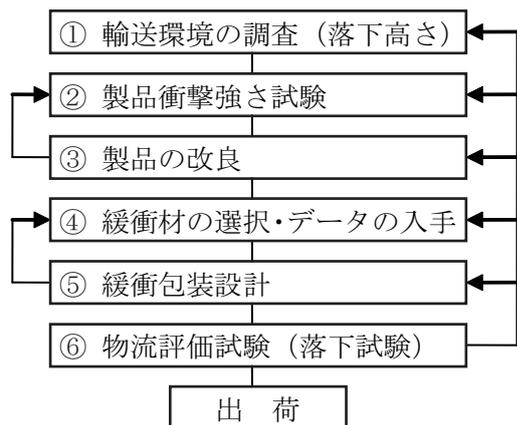


図1 包装設計の6ステップ

護包装設計に適用可能であるが、ここでは、緩衝包装に限定して説明を行う。

#### 2.1.1 輸送環境(落下高さ)の調査(ステップ1)

輸送中、荷扱いなどで誤って貨物を落としてしまうことがある。それらの落下衝撃に対して、製品が十分に保護されるように包装設計しなければならない。このステップでは輸送環境の厳しさ、すなわち輸送中に想定される最大落下高さを決定する。その決定方法は大きく分けて二通りある。ひとつは、輸送環境記録計を搭載したダミー貨物を実際に輸送しデータ収集した後、付属する解析ソフトにて最大落下高さを算出する方法である。もう一つは、JIS Z 0200の表5(落下高さ(自由落下))などを参考にして、貨物の質量と輸送条件から落下高さを決定する方法である。前者の方が現実のデータに基づく決定なので推奨されるべき方法ではあるが、時間と手間がかかるため、多くの企業は後者の方法を採用している。

#### 2.1.2 製品衝撃強さ試験(ステップ2)

適正包装を実現するためには、製品の衝撃強さに応じて使用する緩衝材の量を増減しなければならない。このステップでは、衝撃試験機を用いて製品の衝撃強さ、具体的には、許容速度変化と許容加速度を調べる(参考規格: JIS Z 0119など)。

#### 2.1.3 製品の改良(ステップ3)

このステップでは、まず、ステップ2の衝撃強さ試験で見出された製品の脆弱な部位について改良すべきか否かを検討する。改良すべき部位がなければ次のステップ4に進む。製品コストの上昇をあまり伴わずに改良できる脆弱な部位品があれば、包装コストを含めた総コストを低く抑えることができるので改良を実施する。改良後、ステップ2に戻り、製品の衝撃強さを改めて評価する。最終的に、本ステップで改良すべき部分がなくなっていれば、次のステップ4に進む。

#### 2.1.4 緩衝材の選択・緩衝データの入手(ステップ4)

このステップでは、まず、使用する緩衝材の種類を決める。そして、次ステップで緩衝材を包装設計するための性能データ(加速度-静的応力線図など)を、緩衝材メーカーより入手する。入手できない場合、緩衝材用の衝撃試験機を活用して緩衝材の性能を計測する(参考規格: JIS Z 0235, JIS Z 0240など)。

#### 2.1.5 緩衝包装設計(ステップ5)

このステップでは、包装貨物がステップ1で決定した落下高さからの衝撃に対して製品が破損しないように、前ステップで入手した性能データを用いて緩衝包装設計を行う。発泡スチロールなどの発泡樹脂の場合、緩衝係数を用いた設計手法<sup>12)</sup>や、筆者らが提案している緩衝材の使用量やコストを最小化する設計手法<sup>3,4)</sup>がある。一方、紙系緩衝材などの場合、理論的な緩衝設計手法は未だ十分には確立されていないが、いくつかの研究報告<sup>13,14)</sup>がある。リサイクル性や廃棄性の良さが利点となり業界での広く使用されているが、緩衝包装設計は試行錯誤によるものが多く、今後の研究課題のひとつと言える。

#### 2.1.6 物流評価試験(落下試験)(ステップ6)

緩衝包装設計された貨物は、十分な強度を有しているかを確認するため物流評価試験(落下試験)が実施される(参考規格: JIS Z 0202など)。試験の結果、貨物内の製品に損傷などが見つければ、損傷の原因を分析し、ステップ5(緩衝包装設計)あるいはステップ4(緩衝材の選択)などに戻り、再度包装設計を試みる。最終的に、落下試験に合格すれば、包装設計が終了し出荷可能と判断される。

### 2.2 製品衝撃強さ試験とは

前節のステップ2で説明した、製品衝撃強さ試験についてもう少し詳しく解説する。

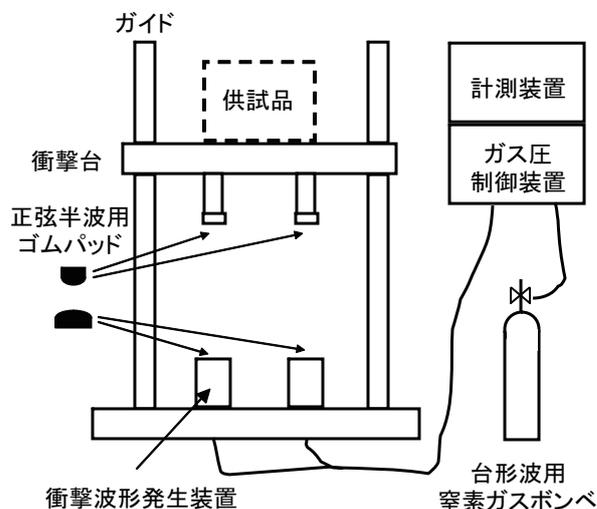


図2 衝撃試験装置の概略図

2.2.1 試験機の構造

衝撃試験装置の構造を図2に示す。供試品が取り付けられた衝撃台は、自由落下し衝撃波形発生装置に衝突することにより、所望の衝撃パルスが発生できる仕組みになっている。衝撃波形発生装置にゴムパッドを取り付けると正弦半波衝撃パルスが発生し、窒素ガスボンベのガス圧を設定すると台形波衝撃パルスが発生する。

2.2.2 試験方法

前節のステップ2で実施する試験方法 (JIS Z 0119) を説明する。この試験方法は、R. E. Newton によって提案された試験方法である。まず、製品の許容速度変化を調べ、次に、許容加速度を調べる。これらの値を用いて製品の DBC を描画すれば製品の衝撃強さがわかる。

(1) 許容速度変化試験

製品に加わる衝撃パルスの加速度がいくら大きくても、その速度変化が許容速度変化より小さければ、製品に損傷は現れない。ここでは、まず加速度が高く作用時間の短い正弦半波衝撃パルスを製品に加え、製品に損傷があらわれるか否かを調べる。そして、その速度変化を徐々に上げ、製品が損傷しない最大の速度変化 (許容速度変化) を調べる (図3参照)。

(2) 許容加速度試験

速度変化が許容速度変化よりも十分に大きな衝撃の場合、製品に加わる加速度がある許容値を越えると、製品に損傷が発生する。ここでは、まず速度変化が許容速度変化の1.6倍以上の台形波衝撃パルスを製品に加え、製品に損傷があらわれるか否かを調べる。そして、その加速度を徐々に上げ、製品が損傷しない最大の加速度 (許容加速度) を調べる (図3参照)。台形波を用いる理由は、正弦半波衝撃パルスでは、許容加速度が速度変化に大きく依存し評価精度が低下するが、台形波ではその影響が非常に小さいためである。

2.2.3 結果の活用方法

得られた許容速度変化と許容加速度は、包装設計を行う際、包装コストを左右する重要なパラメータとして活用される。各活用方法は次のとおりである。

(1) 緩衝材の要・不要の確認 (許容速度変化)

輸送中に想定される最大落下高さ  $h$  と、緩衝材の反発係数  $e$  がわかれば、その落下により生じる衝撃パルスの速度変化  $\Delta V$  が次式で算出できる。

$$\Delta V = (1+e)\sqrt{2gh} \quad (1)$$

ただし、 $g$  は重力加速度を表す。

この速度変化が、製品の許容速度変化よりも小さければ、緩衝材なしで製品を包装しても、製品に損傷

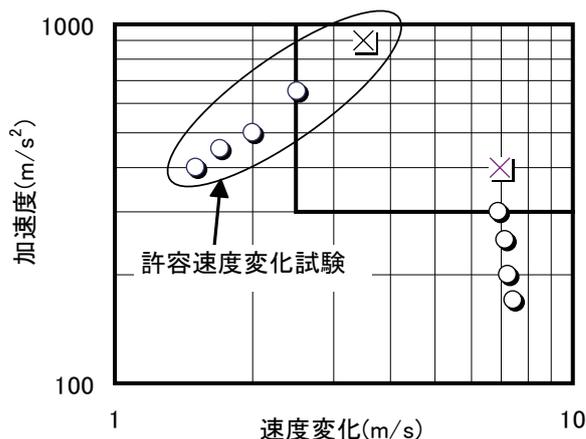


図3 JIS Z 0119 による製品衝撃強さ試験方法の説明図

は発生しない。これは、R. E. Newton が導いた DBC<sup>15)</sup> は図3に示すようなL字型であり、速度変化が許容値よりも小さければ、加速度に関係なく非損傷領域となるからである。したがって、輸送中に想定される最大落下高さが低く、生じる衝撃の速度変化が許容速度変化よりも小さければ、いくら緩衝材を削減して発生する衝撃の加速度が大きくなって、輸送中の衝撃で製品に損傷が生じることはない。このような場合、使用する緩衝材の量を極端に削減した包装設計を実施し、コストを限界まで削減することができる。

(2) 緩衝設計の制約条件としての活用 (許容加速度)

一方、輸送中に想定される最大落下高さが高く、生じる衝撃の速度変化が許容速度変化を超える場合、その加速度が許容加速度を超えると製品に損傷が生じる。したがって、生じる衝撃の加速度が許容加速度よりも小さくなるように緩衝包装を施す必要がある。

以上のように、衝撃試験で得られた許容速度変化および許容加速度は、緩衝設計を行う上で重要な指標であり、包装コストの削減や、輸送品質の向上に極めて大きな役割を果たす。

2.3 衝撃試験を実施しない緩衝包装設計の実情

衝撃試験の重要性は上述したが、実情として、一部の大手企業を除き、しっかりと製品の衝撃強さを調べた上で、理論的な緩衝包装設計が実施されている例は意外と少ない。緩衝包装設計を生業としている方の中にも製品の衝撃強さは調べていないと明言する方がいるほどである。その方法は次のとおりである。

衝撃強さが不明でも、たとえば、輸送中に想定される最大落下高さにて落下試験を実施し、製品が無事であれば出荷後も問題はない。したがって、衝撃強さを調べずに適当に緩衝設計を行い、落下試験に合格すれば最低限の信頼性は確保できる。しかし、この方法では使用する緩衝材の量を最小限に抑えるための検討が

困難であり、過剰包装となる可能性が高い。適正包装を実現するためには、落下試験と緩衝設計の手直しを繰り返す試行錯誤による方法もあるが、結果的に手間がかかり衝撃試験を実施したほうが得策である。

### 3. 解決すべき課題

衝撃強さを調べた上で緩衝設計を行えば、過剰包装は解決でき適正包装化が推進できるが、解決すべき課題がいくつかある。筆者が感じている課題をここで紹介する。

#### 3.1 JIS C 60068-2-27 に基づく緩衝包装

##### 3.1.1 衝撃試験規格の概要

衝撃試験の規格には、JIS Z 0119「包装及び製品設計のための製品衝撃強さ試験方法」の他、JIS C 60068-2-27「環境試験方法—電気・電子—衝撃試験方法」がある。前者は2.1.2で説明した衝撃試験方法であり、許容速度変化と許容加速度が求められる。後者は、製品設計担当者によってよく用いられている試験規格であり、あらかじめ決められた加速度と作用時間の衝撃パルスを製品に加え、合否判定を行う試験方法である。したがって、後者の試験方法では、製品がどのような衝撃で損傷を生じるかはわからず、緩衝包装設計に活用することはできない。しかし、現実には、後者の試験しか実施しない場合が多く、間違っこの試験結果に基づいて緩衝設計が行われる事例が散見される。その結果、大幅な過剰包装や想定外の破損が生じる可能性がある<sup>9)</sup>。さらに、想定外の破損は、理論的設計への不信感につながり、従来の試行錯誤による緩衝設計(2.3を参照)へ後退させる要因ともなっている。

##### 3.1.2 JIS C 60068-2-27 を用いる理由

製品設計担当者がJIS Z 0119ではなくJIS C 60068-2-27を用いる理由としてつぎのようなことが考えられる。

(1) 試験の目的は、製品の改良すべき部位の抽出であり、許容速度変化や許容加速度を求めることではない。

(2) 包装設計に関心がなく、JIS Z 0119のメリットについて理解が不足している。

(3) JIS Z 0119では製品を2台用意し、共に破壊するまで試験を続けなければならない。JIS C 60068-2-27では用意する製品は1台であり、合否判定後は、別の評価試験で再利用することができ都合が良い。

上記のすべての理由を解消することは困難であるが、少しずつでも課題を解決して、正しい衝撃強さ評

価試験を普及しなければ、現状の過剰包装を適正化することは困難である。次節では、正しい衝撃強さ評価試験を普及させるために、重要と思われる取組みについて述べる。

JIS Z 0119により「輸送中の落下高さを考慮した製品の改良指針」が作成できれば、少しはJIS Z 0119を実施する製品設計担当者が増えるのではないかと考え、JIS Z 0119の改良に取り組んだ。考案したJIS Z 0119の改良案を次章にて紹介する。

#### 3.2 正しい高価な衝撃強さ評価試験機の普及

##### 3.2.1 啓蒙活動

前節の3.1.1の問題点で指摘した、採用する衝撃試験規格に由来する問題点についての理解を促すため、製品設計者を対象とした啓蒙活動が必要と考えられる。筆者らの通常業務には、研究だけでなく、衝撃試験機の貸与および試験も含まれており、多くの製品設計者が来所され衝撃試験を実施している。少しずつではあるが、JIS C 60068-2-27の問題点を指摘するとともに、JIS Z 0119の活用メリットを紹介し、啓蒙活動を推進している。

##### 3.2.2 製品設計者用の改良指針の作成

製品設計担当者は、製品の脆弱な部位を抽出して改良することを目的として、衝撃試験を実施しているので、製品の改良指針が得られる分析機能があれば、積極的に採用するのではないかと考えられる。さらに、製品単体で使用する際の許容落下高さが、要求仕様として設定されている場合、改良指針の価値はさらに向上すると思われる。

##### 3.2.3 安価な衝撃試験機の開発

図2に示したような衝撃試験装置を導入するためには、多額の費用が必要であり、大手企業を除いた多くの企業では装置を導入できず、理論的な緩衝設計が実践できない。したがって、比較的低価格で購入できる簡易型落下試験機を用いた衝撃強さ試験が実施できるシステムの開発が有効ではないかと考えられる。

##### 3.2.4 製品化および公的規格の改訂

3.2.2, 3.2.3で挙げた課題を解決する研究開発の成果が得られても、それが普及しなければ正しい衝撃強さ試験は普及せず過剰包装は適正化されない。研究開発成果を普及する手段として、(1)研究開発成果を新製品、たとえば「衝撃試験支援ソフト」「簡易型衝撃試験機」という形で市場に流通させる。(2)公的規格を改訂し、研究開発成果が効果的に活用されるようにする。などが考えられる。

以上の課題を一つずつ解決し、過剰包装の適正化という目標に向かって前進しなければならない。



図4 DVD プレーヤー

#### 4. 破損部位別 DBC 導出法の提案

前章の 3.2.2 で説明した製品設計者用の改良指針を作成できるように、これまで一本だった DBC を、製品の破損部位毎に導出し、改良指針を見出す方法を考案した。これにより、製品設計担当者は、衝撃に対するより具体的なイメージ、すなわち輸送中の落下高さも考慮した上で製品を改良することが可能となる。逆に言うと、これまで輸送中の落下高さを考慮した製品改良は実施困難であり、多くのムダが発生していた可能性がある。ここではこの試験方法に従って実施した衝撃強さ試験の例を紹介する。

##### 4.1 供試品

市販されている DVD プレーヤー (図 4) を複数台用意し、提案法にて破損部位別 DBC を描画し製品の改良指針を作成する実証実験を行った。供試品はすでに市販されている製品であるため、製造企業によりある程度の改良は実施済みであり、小さな衝撃パルスでは損傷は現れなかった。一般的に、現実の衝撃試験ではもっと多くの破損部位が現れ、各部位の改良が必要となるので、「改良指針」の活用効果も高くなると期待できる。

##### 4.2 衝撃試験結果

許容速度変化試験結果を表 1 に、許容加速度試験結果を表 2 に示す。ただし、許容速度変化試験を行えば試料は破損するので、許容加速度試験は同種の新たな試料で行っている。表 3 は各破損部位の概要である。

##### 4.3 破損部位別 DBC と考察

上記の結果に基づいて描画した破損部位別 DBC (拡大図) を図 5 に示す。図より、輸送中の最大発生落下高さが 30 cm 程度なら、製品はほぼ破損しないことがわかる。40 ~ 85 cm の範囲では部位 A が破損し、85 ~ 146 cm の範囲では部位 A に加え部位 B も破損することがわかる。146 cm を超えるの範囲では、部位 A、B ではなく、部位 D が最も許容加速度が低いことがわかる。

部位 D は、製品内部の緩衝機構が設けられたドラ

表 1 許容速度変化試験結果

	A (m/s <sup>2</sup> )	ΔV (m/s)	観察
1st	1600	1.99	異常なし
2nd	2490	2.77	異常なし
3rd	3870	4.08	部位 A 破損
4th	4060	5.35	部位 B 破損
5th	5860	7.00	部位 C, D 破損

表 2 許容加速度試験結果

	A (m/s <sup>2</sup> )	ΔV (m/s)	観察
1st	183	8.13	異常なし
2nd	301	7.57	異常なし
3rd	495	7.24	異常なし
4th	884	7.10	異常なし
5th	1490	6.76	部位 D 破損

表 3 破損部位の概要

破損部位	観察
A	ドライブ 押さえ部の部品が破損
B	ディスクトレ先端部に亀裂発生
C	基板取付け用の樹脂部品が破損
D	ドライブを上下規制するリブとの当たり部分 (樹脂製) が破損
D'	上記のリブ (2本) の折れ

表 4 製品の改良指針

最大落下 高さ(cm)	改良 部位	許容加速度 (m/s <sup>2</sup> )		効果
		改良前	改良後	
35cm	不要	∞	—	—
40~80cm	A	1490	∞	◎
	その他	1490	1490	×
90~ 145cm	A	1490	1490	×
	A,B	1490	∞	◎
	B	1490	1490	×
	C	1490	1490	×
150cm	D	1490	1490	×
	A	884	884	×
	B	884	884	×
	C	884	884	×
	D	884	1490	○

イブ内の部位であるため、衝撃が伝わりにくく速度変

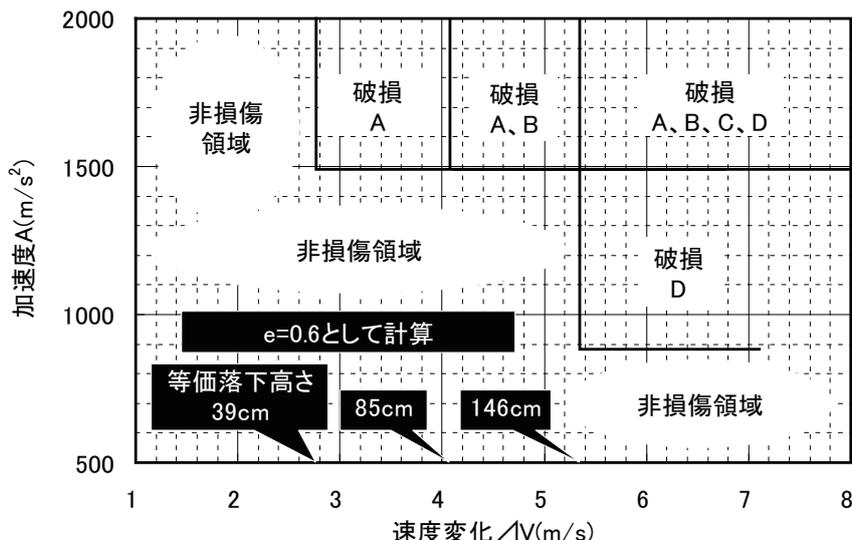


図5 DVD プレーヤーの破損部位別 DBC および速度変化から換算した等価落下高さ

化が大きくなければ破損しない。逆に、部位 A は比較的強固に固定された押さえ部品であり、比較的小さな速度変化の衝撃でも十分に伝わる。部位そのものの静的強度は許容加速度が低い部位 D が最弱と推定できる。

4.4 製品の改良指針

上記の破損部位別 DBC に基づいて作成した製品の改良指針を表 4 に示す。表に示すとおり、輸送中に想定される最大落下高さが 35 cm 程度の場合、ほぼ緩衝材がなくても製品は破損しないため、特に改良する必要がないことがわかる。40 ~ 80 cm の場合、部位 A を改良すれば、許容加速度が  $\infty$  となり、底面落下に対しては緩衝材を大幅に削減し、包装コストが削減できることがわかる。

4.5 今後の予定

本取組みは、財団法人日本規格協会だけでなく、経済産業省、社団法人日本包装技術協会と連携し進められてきた。今後も引き続き、JIS 化、ISO 化をめざし取組みを継続したい。さらに、本方法の普及を促進するため、実用化に向けて関連企業の技術支援を進めたいとも考えている。

5. 落下試験機を用いた衝撃試験方法

JA 全農の打田宏氏から農作物の衝撃強さ評価に関する相談があった。それをきっかけに前章の 3.2.3 で説明した安価な衝撃試験機の開発をめざし、以前は図 2 に示す衝撃試験装置で実施されていた衝撃強さ試験を、図 6 に示す簡易型落下試験機で実施できるようにする方法を考案し特許の共同出願を行った。ここでは

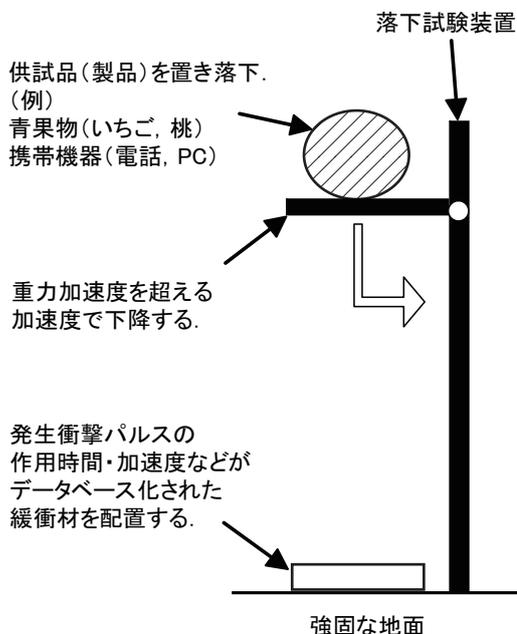


図6 落下試験機を用いた衝撃試験方法

考案した衝撃試験方法を紹介する。

5.1 試験装置の概要

試験装置は、図 6 に示すように落下試験装置と緩衝材(緩衝性能がデータベース化されているもの)で構成されている。従来の衝撃試験装置と比較して、安価となるだけでなく、曲面や角を有する製品の衝撃強さ評価に対しては、衝突部位の接触状態(点接触あるいは線接触)が現実のものに近づくため、精度上の優位性があると考えている。従来の衝撃試験装置では、曲面や角に合った治具が作製されるが、十分な剛性を有する治具でも、生じる衝撃力は実際の緩衝材を介した衝撃と異なり評価精度に影響を及ぼす。

## 5.2 試験手順

図7に示すフローに従って試験を実施する。①では、緩衝材に重錘を落下し発生する衝撃パルスを計測する。試験の精度を高めるため、角を有する重錘やさまざまな曲率半径の重錘についてもデータを取得しておき、②にてそのデータを整理しデータベース化する。③では対象となる製品(供試品)の落下試験を行う。そして、④では②で作成したデータベースから、供試品の重さや衝突部位の特徴(ex.角や曲率半径)に対応した緩衝材データを取り出し、発生する衝撃パルスの最大加速度および速度変化を推定する。最後に、⑤において供試品のDBCを導出し許容加速度および許容速度変化を決定する。

上記フローの①および②は、試験システムを提供する側で事前に実施しておき、ユーザーが実施するのは、③～⑤を実施するだけであり、④および⑤についても支援システムを提供し、簡易に試験結果が解析できるようにしておく。

## 5.3 今後の予定

本試験装置の有効性を確認するため、市販製品を用いた実証実験を計画している。今後、本装置を普及拡大するためには、装置の商品化が必要である。現在、本装置(システム)を広く普及していただける企業を探しているため、実用化に関心のある方は筆者(当研究所)までご連絡いただきたい。

## 6. おわりに

緩衝包装の適正化に役立てていただくことをめざし、「包装設計の6ステップ」「製品の衝撃強さ試験方法」「破損部位別DBC導出法」「落下試験機を用いた衝撃試験方法」などを紹介した。

過剰包装の適正化をめざした研究は、当研究所だけでなく、神戸大学齋藤勝彦教授研究室や、愛知県工業技術センター中川幸臣主任研究員らのグループなどでも実施されている。海外では、IAPRI(International Association of Packaging Research Institutes)という組織があり、多くの研究機関が所属し輸送包装に関する

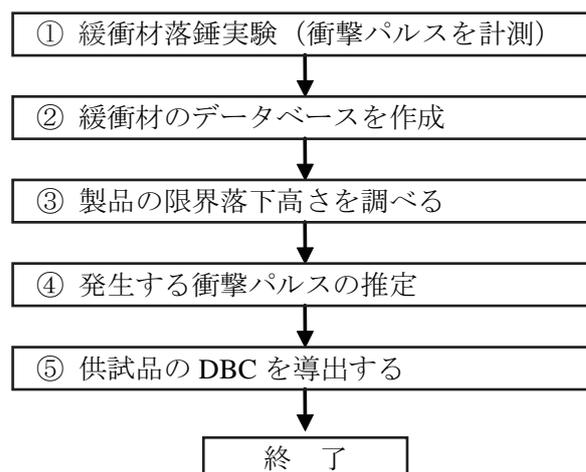


図7 落下試験機を用いた衝撃試験のフロー

活発な研究が行われている。少しでも多くの企業がこれらの研究成果を活かし、過剰包装が解消され、適正包装化が推進されることを期待している。

## 参考文献

- 1) Oestergaard, S. (1991) Packaging Goals in Transport Quality, 7th IAPRI World Conference on Packaging, Utrecht, the Netherlands
- 2) Ulrich Braunmiller, SRETS Final Report, 1.
- 3) 中嶋隆勝, 野上良亮, 寺岸義春, 高田利夫: 日本機械学会論文集, C-59 (1993) 624.
- 4) 中嶋隆勝, 齋藤勝彦, 久保雅義, 寺岸義春: 日本包装学会, 9 (2000) 33.
- 5) 中嶋隆勝, 津田和城, 川田浩二, 山内佳門: 日本包装学会, 16 (2007) 41.
- 6) 津田和城: 神戸大学博士論文 (2008) 1.
- 7) 細山 亮, 中嶋隆勝: 日本包装学会, 19 (2010) 113.
- 8) 中嶋隆勝: 神戸商船大学博士論文 (2003) 1.
- 9) 中嶋隆勝: 日本包装学会, 19 (2010) 17.
- 10) 大阪府, 全国農業協同組合連合会: 特開 2009-047596
- 11) Lansmont: URL <http://www.lansmont.com/sixstep/default.htm>
- 12) 齋藤勝彦, 長谷川淳英: 輸送包装の基礎と実務, 幸書房 (2008) 103.
- 13) 中川幸臣: 神戸大学博士論文 (2008) 1.
- 14) M. A. Garcia-Romeu-Martinez, M. A. Sek, V.A. Cloquell-Ballester: Packaging Technology and Science, 22(2009) 323.
- 15) Robert E. Newton: Fragility Assessment Theory and Test Procedure



# ガス吸着性能を有する繊維材料の評価方法に関する検討

## *A Study on Evaluation Method for Textile Materials with Gas Adsorption Performance*

小河 宏\*

Hiroshi Ogawa

(2010年7月13日 受理)

キーワード：シックハウス, 揮発性有機化合物, VOC, 吸着

### 1. はじめに

近年, 建築材料から放散される室内空気汚染物質による健康被害, いわゆるシックハウス症候群の発生を契機として, より安全な室内の空気環境が求められている<sup>1-3)</sup>。また, 快適・清潔志向の高まりから, 生活空間における臭気の低減化に対する要求も年々増してきている。室内空気汚染物質と臭気を発する物質は, 通常, 気化した状態(ガス)で人体に取り込まれる揮発性有機化合物(volatile organic compounds: VOC)である。そのため, 市場にはVOCのガスを吸着する壁紙やカーテンのように, ガス吸着性能を付与した製品が多くみられる。当所には, VOCガスを吸着する製品及び材料の開発に関し, 特に, ガス吸着性能の評価についての技術相談等が多く寄せられている。

一般に, 活性炭やシリカゲルなどのガス吸着性能を有する材料の性能を評価する方法として, BET比表面積計を用いて比表面積や飽和吸着量を求める方法がある。しかし, 樹脂と複合化された不織布やカーペットなどの繊維製品のガス吸着性能は, 樹脂表面から放散されるVOCにより, 正確に測定ができないことがある。さらに, BET比表面積計は主に窒素ガスを用いて物理吸着性能を測定する装置であり, アンモニアや酢酸などの極性を持つガスに対する化学吸着性能評価にはあまり用いられていない。

現在, 繊維製品のガス吸着性能評価には, (社)織

維評価技術協議会が採用している静置法(バッグ法)が広く用いられている<sup>3)</sup>。この方法は, 初期吸着性能を簡便に評価できる試験方法であるが, 長期間にわたる持続的な吸着性能の評価には適していない。一方, 持続的なガス吸着性能を評価するため, JIS A 1905-2003に規定されている小形チャンバー法を応用した試験方法が提案されている<sup>4)</sup>。小形チャンバー法とは, 建築材料などの表面から放散するVOCの測定を目的として開発された方法である。しかし, 評価装置が高価であり, かつ, その操作が煩雑であるなどの理由から, ガス吸着性能の評価方法として普及するまでには至っていない。

当所ではこれまでに, 共同研究の委託者とガス吸着性能に優れた繊維製品を開発するとともに, それらのガス吸着性能評価方法に関して, 適切な評価方法の検討を行ってきた。本報告では, ガス吸着性能を有する繊維製品の初期吸着性能を静置法により評価するとともに, 特に吸着性能の持続性を評価する方法として,

①静置法を応用した繰り返し注入法

②マイクロチャンバーを用いた連続通気法

の二つの方法について検討を加えた結果について報告する。

### 2. ガス吸着性能の評価方法

#### 2.1 試料

評価に供する試料は, 委託者作製のタフテッドカーペット, タイルカーペット, 不織布マットとした。そ

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

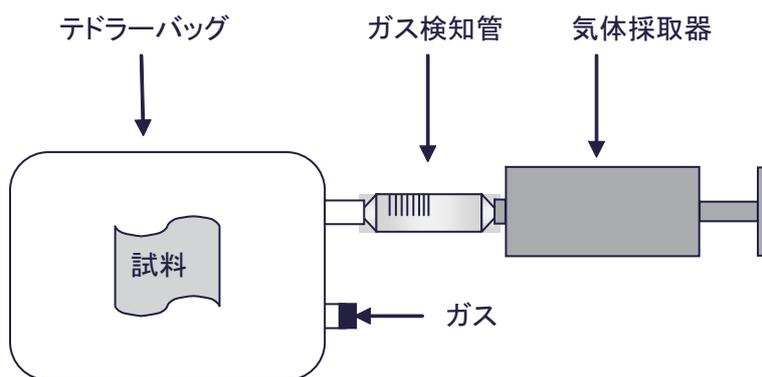


図1 初期吸着性能の評価方法の概略図

それぞれの試料にガス吸着性能を付与するための活性炭は、アクリル樹脂と混練した後、タフテッドカーペットはバック層の発泡 SBR 樹脂に、タイルカーペットはバック層の塩化ビニル樹脂に、不織布マットはバインダー（アクリル樹脂）に混合した。それぞれの試料から所定の大きさの試験片を採取した後、20℃-65%RH の恒温恒湿室内に 24 時間以上静置した。

## 2.2 吸着されるガスおよび試薬

吸着性能評価に用いるガスは、アンモニア、酢酸、ホルムアルデヒド、トルエンとした。それぞれのガス発生用試薬は、アンモニア水（関東化学・電子工業用）、酢酸（和光純薬・一級）、ホルムアルデヒド液（和光純薬・特級）、トルエン（キンダ化学・特級）を用いた。

## 2.3 静置法による初期吸着性能評価

静置法による初期吸着性能の評価方法の概略図を図1に示す。5 L のテドラーバッグに清浄空気 3 L と試験片 1 枚（5 cm × 5 cm）を入れ、テドラーバッグ内のガス濃度が 100 ppm となるようにガスを注入後、密封した。同時にブランク試験として、テドラーバッグにガスのみを注入したものを用意した。次に、所定時間後のテドラーバッグ内のガス濃度をガステック社製ガス検知管により測定した。測定結果から、下記の式にしたがって、2 時間後および 24 時間後のガス濃度の

減少率を求めた。なお、試験は 2 回行い、その平均を求めた。

$$\text{減少率 (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

$C_0$ ：ブランク試験のテドラーバッグ内のガス濃度 (ppm)

$C$ ：サンプルが封入されたテドラーバッグ内のガス濃度 (ppm)

## 2.4 吸着性能持続性評価

### 2.4.1 繰り返し注入法

5 L のテドラーバッグに清浄空気 3 L と試験片 1 枚（10 cm × 10 cm）を入れ、テドラーバッグ内のガス濃度が 100 ppm となるようにガスを注入後、密封し、24 時間後のテドラーバッグ内のガス濃度を測定した。次に、100 ppm のガスの注入と、24 時間後のガス濃度の測定からなる操作を、ガスの吸着が飽和に達するまで繰り返した。飽和とは、ガス注入直後のテドラーバッグ内のガス濃度 ( $C_0$ ) と、24 時間後のガス濃度 ( $C$ ) との濃度比 ( $C / C_0$ ) が 1 に達することを指す。ガス濃度の測定結果から、飽和に達するまでに、試料単位面積当たり吸着されたガスの分子数（飽和吸着分子数）を下式により求めた。すなわち、ガス注入回数ごとに

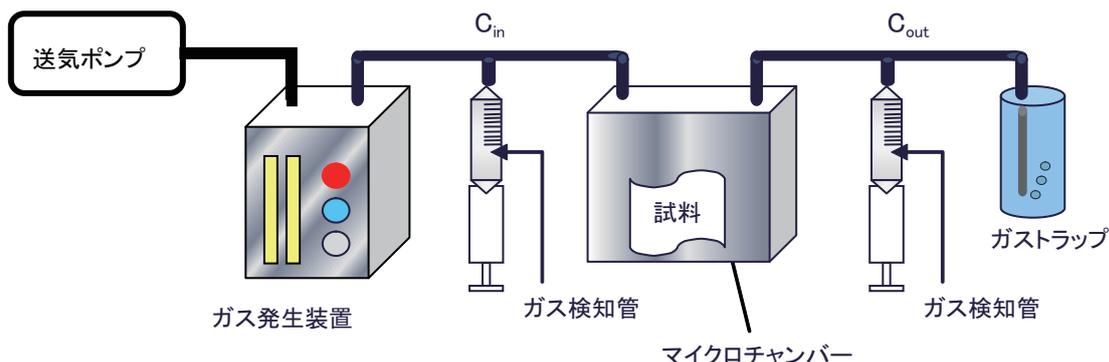


図2 連続通気法による吸着効果持続性評価方法の概略図

吸着された分子数を求め、それを積算して飽和吸着分子数とした。さらに、飽和吸着分子数に各ガスの分子量を乗じて飽和吸着量を求めた。

$$\text{飽和吸着分子数 (mol/m}^3\text{)} = \frac{3 \times (C_0 - C) \times 10^{-6}}{24 \times S}$$

C<sub>0</sub>: 注入したガスの濃度 (ppm)

C: 24 時間後のテドラーバッグ内のガス濃度 (ppm)

S: 試料の表面積 (m<sup>2</sup>)

#### 2.4.2 連続通気法

連続通気法による吸着性能持続性評価方法の概略図を図2に示す。この評価方法は、ガスを長時間安定した濃度で供給できるガス発生装置と、マイクロチャンバー、送気ポンプ、ガストラップから構成される。ガス発生装置は、ガラス管に封入したガス原液(ガスパーミエーションチューブ)から 10 ppm 前後の一定濃度のガスを長時間供給できるものである。また、マイクロチャンバーは、JIS R 1701-1: 2004「光触媒材料の空気浄化性能試験方法(第1部 窒素酸化物の除去性能)」に準拠した物を用いた。評価は以下に示す手順で行った。マイクロチャンバー内に試験片1枚(5 cm × 5 cm)を設置し、清浄空気を 100 mL/min の流量で通気しながら、所定時間ごとにマイクロチャンバーの入口と出口のガス濃度をガス検知管により測定した。測定は、マイクロチャンバーの入口濃度(C<sub>in</sub>)と出口濃度(C<sub>out</sub>)から求めた濃度比(C<sub>out</sub>/C<sub>in</sub>)が平衡に達するまで続けた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 静置法による初期吸着性能評価

2.4 静置法により、タフテッドカーペット、タイルカーペット、不織布マットの初期吸着性能評価を行った結果を表1に示す。

タフテッドカーペットの減少率は、酢酸が2時間後で96%、24時間後には99%と非常に良好な値を示し、他のガスも24時間後の減少率が80%以上と良好なガス吸着性能を有することがわかった。また、初期のガス吸着性能は、アンモニア、ホルムアルデヒド、トルエンともほぼ同等の値を示した。一方、タイルカーペットの減少率は、24時間後に酢酸で98%と良好な値を示したが、他のガスに対しては50~76%と、ある程度の吸着性能は有するもののタフテッドカーペットに比べて低い値を示した。その原因としては、タイルカーペットはタフテッドカーペットのようにバックリング層を発泡させていないため、比表面積が小さく、加えて、活性炭表面の吸着サイトが塩化ビニル樹脂により被覆されたことが考えられる。不織布マットの24時間後の減少率は他の試料と同様に酢酸で95%と高く、アンモニア(75%)、トルエン(78%)に対しても比較的良いガス吸着性能を有することがわかった。

#### 3.2 繰り返し注入法によるガス吸着性能の持続性評価

ガス吸着性能を有する製品及び材料については、初期の吸着性能以外にその性能の持続性を評価する必要がある。そこで、持続性を評価する方法として、繰り返し

表1 静置法による初期吸着性能の評価結果

	測定時間 (hr)	タフテッドカーペット	タイルカーペット	不織布マット
		減少率(%)	減少率(%)	減少率(%)
アンモニア	2	65	40	35
	24	84	61	75
酢酸	2	96	95	90
	24	99	98	95
ホルムアルデヒド	2	75	50	50
	24	83	76	68
トルエン	2	70	15	55
	24	81	50	78

表2 繰り返し注入法により求めた飽和吸着分子数と飽和吸着量

	アンモニア	酢酸	ホルムアルデヒド	トルエン
吸着分子数 (mmol/m <sup>2</sup> )	3.7	95	36	10
吸着量 (mg/m <sup>2</sup> )	63	5700	1100	960

返し注入法について検討した。試験に供する試料はタフテッドカーペットとし、2.4.1に記述した方法に従って評価を行った結果を図3に示す。図3は、100 ppmのガスの注入回数をx軸に、濃度比 ( $C/C_0$ ) をy軸にプロットしたものである。なお、酢酸については、吸着飽和に達するまでに長期間を要したため  $C/C_0 = 0.5$  となった時点で試験を終了した。また、トルエンについては注入9回～12回で濃度が平衡となったため12回で終了した。図3からタフテッドカーペットの吸着性能の持続性は、アンモニアでは7回注入、トルエンでは12回注入で吸着飽和に達したのに対して、酢酸では100回以上注入を繰り返しても吸着性能を維持しており、非常に良好な持続性が認められた。静置法による初期のガス吸着性能試験において、アンモニア、トルエン、ホルムアルデヒドについては同等の吸着性能を示したが、持続性については、ホルムアルデヒド>

トルエン≒アンモニアの順となり、初期性能と持続性との間では、ガス選択性に大きな違いがみられた。次に、吸着飽和に達するまでのガスの吸着量(飽和吸着分子数と飽和吸着量)を求めた結果を表2に示す。

タフテッドカーペットに関して各ガスの飽和吸着分子数、飽和吸着量を比較すると、アンモニア、トルエンの値が小さかったことから、アンモニア、トルエンの吸着は物理吸着が主であると推測される。一方、酢酸の値は、アンモニアとトルエンの値と比較するとはるかに大きく、物理吸着以外の化学吸着作用が働いていると考えられる。

### 3.3 連続通気法によるガス吸着性能の持続性評価

繰り返し注入法は、試料のガス吸着性能の持続性が高い場合、注入回数の増加により、試験期間が100日以上と非常に長期間となる欠点がある。そこで、より短時間で簡便に持続性を評価する方法として、2.4.2に

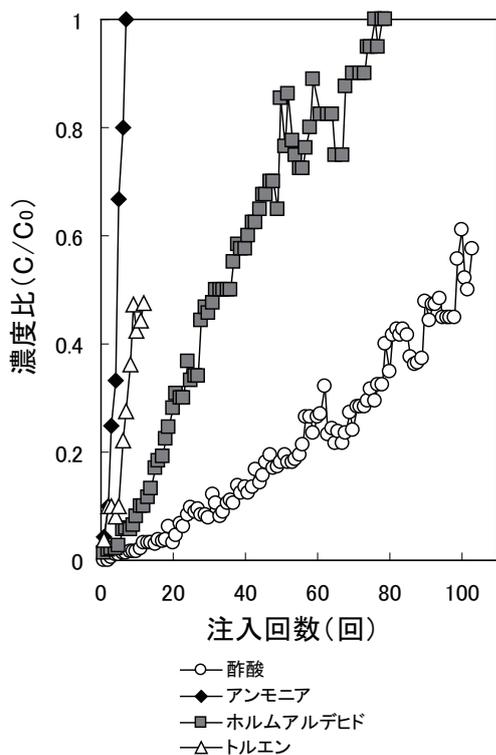


図3 繰り返し注入法による飽和吸着に達するまでの挙動

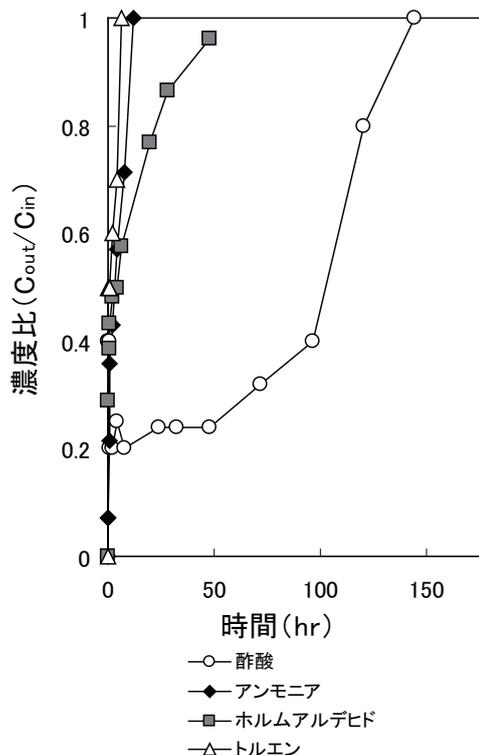


図4 連続通気法による飽和吸着に達するまでの挙動

表3 連続通気法により求めた飽和吸着分子数と飽和吸着量

	アンモニア	酢酸	ホルムアルデヒド	トルエン
吸着分子数 (mmol/m <sup>2</sup> )	3.1	89	11	2
吸着量 (mg/m <sup>2</sup> )	52	5300	340	180

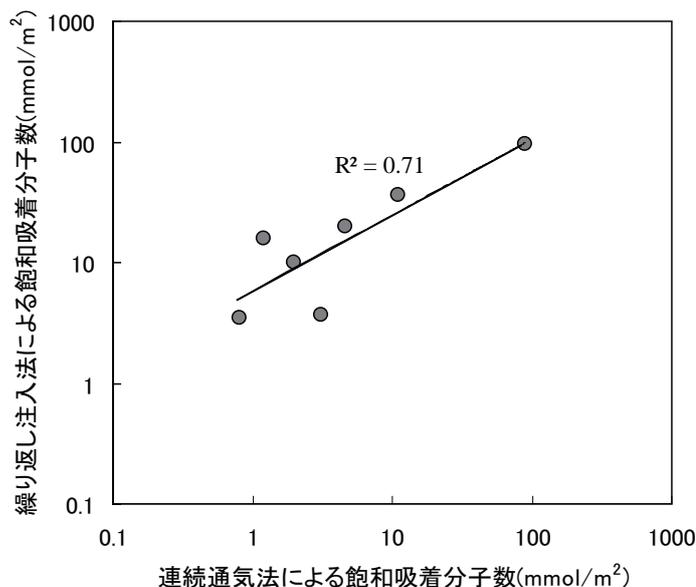


図5 吸着効果持続性評価方法による飽和吸着分子数の比較

記述したマイクロチャンバーを用いた連続通気法について検討を行った。試験に供する試料はタフテッドカーペットとし、連続通気法について検討を行った結果を図4に示す。繰り返し注入法においても吸着性能が持続した酢酸については、連続通気法においても144～168時間(6～7日間)と長時間にわたって吸着性能を維持した。また、吸着飽和が最も早かったトルエンは6時間、アンモニアは11時間、ホルムアルデヒドは48時間で吸着飽和に達しており、繰り返し注入法と同様の傾向を示していることが図4からわかる。次に、連続通気法における飽和吸着分子数および飽和吸着量を求めた結果を表3に示す。タフテッドカーペットに対するガスの飽和吸着量は、酢酸>ホルムアルデヒド>アンモニア≒トルエンの順となり、繰り返し注入法とほぼ同様の傾向を示した。

3.4 繰り返し注入法と連続通気法との比較

タフテッドカーペットについて、繰り返し注入法および連続通気法により求めた飽和吸着分子数の相関関係を検討した結果を図5に示す。図5から、両試験方

法の間で比較的良好な相関関係が認められることがわかる。一方、吸着飽和に達するまでの期間は、繰り返し注入法では、最も早く吸着飽和に達したアンモニアでは7日、最も長かった酢酸では100日以上を要したのに対し、連続通気法では、ガス濃度を繰り返し注入法の1/10である10 ppmとしたにもかかわらず、アンモニアでは7時間、酢酸では150時間で吸着飽和に達した。これらの結果から、吸着性能持続性評価において、評価に要する期間が大幅に短縮できる連続通気法が有効であることが明らかとなった。

4. まとめ

ガス吸着性能を有する繊維製品の性能評価方法として、特に、吸着性能の持続性の評価方法について検討を行った。以下に得られた知見を示す。

- 1) 初期のガス吸着性能と持続性との間で、ガス選択性に相違があることがわかった。
- 2) タフテッドカーペットを用いた持続性評価によ

り、アンモニア、トルエンについては物理吸着が支配的であるのに対して、酢酸については物理吸着に加えて化学吸着作用もあることが示唆された。

- 3) 持続性評価については、繰り返し注入法と比較して、評価に要する期間が大幅に短縮できる連続通気法が有効であることがわかった。

## 参考文献

- 1) 田辺新一：室内化学汚染，講談社 (1998)
- 2) 室内空気室健康影響研究会：室内空気質と健康影響，ぎょうせい (2004)
- 3) (社) 繊維評価技術協議会：消臭加工繊維製品認証基準 (2007)
- 4) JIS A 1905(2007)；小形チャンバー法による室内空気汚染物質低減材の低減性能試験方法