

令和元年6月27日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05670

研究課題名(和文) バクテリアセルロースを用いたナノC/Cコンポジット機能性皮膜の形成と特性評価

研究課題名(英文) Development of Thin Coating film of nano C/C Composite with Bacterial Cellulose and Tribology Properties

研究代表者

小沢 喜仁 (OZAWA, Yoshihito)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：00160862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においては、酢酸菌が生成する天然ナノセルロース繊維バクテリアセルロース(BC)とフェノール樹脂を直接含浸する手法を用いて、C/Cコンポジットを基材表面に塗布・焼成して、皮膜を形成する技術を開発するとともに、第3成分添加による機能性の付与を試み、その特性評価を行った。ナノレベルでの摺動面における摩擦摩耗メカニズムやBC炭素繊維のファイバー・ブリッジング効果について弾性数理解析により明らかにするとともに、最適な皮膜形成を得るためのBC繊維の含有量および材料焼成温度の影響を評価した。優れた摩耗特性が注目され、利便性を備えた基材への塗布による皮膜形成およびコーティング材の技術開発の基礎を築く。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究代表者らが開発した直接含浸法によりはじめてナノレベルでの繊維網への樹脂含浸が可能となり、さらにこの製法により作製されるC/Cコンポジットを基材へのコーティング皮膜形成という形で応用が可能となった。高精度ミリマシンの基本的機械要素ばかりでなく、摺動面を有する多くの機械・構造物に対しても広く適用可能であることから、持続可能な社会構築に向けての基盤技術となることや、ランダム性を有するナノレベルの天然繊維網構造を有する高機能性材料としての利用、このレベルでの材料特性解析と信頼性確保に道を拓く。

研究成果の概要(英文)：The formation of thin coating film on a base material was developed by using C/C composites which consist of Bacterial Cellulose (BC) and phenol resin with the Direct Impregnation Method (DIM). The dry sliding wear test was carried out against the SUS304 counter face. From the results, the wear and friction properties of C/C composites were dependent on BC mass content and carbonizing temperature. The PV value for material durability was examined, and a new evaluation method proposed was found to be valid for PV values of C/C composites. The BP-C/C composite with BC and Bamboo charcoal Particle (BP) as Si additive was developed, and the effect of BP mass content on the wear and friction properties was clarified by using some experimental results according to the morphology of the surfaces observed by SEM. The micromechanical behavior of the wear and friction of C/C composites against a mating material was also clarified from the theoretical analysis with the multi-scale method.

研究分野：材料力学

キーワード：機械材料・材料力学 複合材料 バクテリア・セルロース 摩擦・摩耗 摺動材料 機能性被膜 摩耗  
メカニズム ミクロファイブリン

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 , CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

(1) バクテリアセルロース (BC ; Bacterial Cellulose) は、食酢などの醸造過程において酢酸菌 (*Acetobacter Xylinum*) が生産する直径 20-100nm の天然セルロースであり、マイクロフィブリルのナノレベルの微細な繊維網構造をもち、繊維自身の強度が高いなど力学的特性にも優れるが、生産量がごく少量に限られることから研究は特定の範囲に限られ、ほとんど進んでいない。  
(2) 研究代表者らは、BC 繊維網にフェノール樹脂を直接含浸する方法により BC-FRP 中間体を成型し、これを高温で焼結することによってセラミックス系ナノフィラー分散型複合材料、すなわち C/C コンポジットの開発にも成功した。材料の機械的特性について摩擦摩耗試験を実施したところ、ダイヤモンド・ライク・カーボンコーティング (DLC) を超える極めて低い摩耗性 (比摩耗量)、低い動摩擦係数を有することが判明し、特許を取得している。  
(3) 炭素繊維強化炭素材料 C/C コンポジットの製造法としてイノベーションジャパン 2014 においてビジネスマッチングを行ったが、優れた摩耗特性が注目され、利便性を備えた金属材料への塗布による皮膜形成およびコーティング材の開発が強く要請され、持続可能な社会の実現を目指して機器の消費エネルギー低減の課題に応えることが期待されている。

## 2. 研究の目的

研究代表者らが開発した“C/C コンポジット”は、BC 繊維の炭素化など、強度や摺動特性を向上させる材料成型技術についてはまだ明らかになっておらず、本研究においては、この C/C コンポジットがもつ優れた摩擦摩耗特性の解明および最適な特性を発揮するための材料成型のパラメータ、および皮膜形成による汎用化技術開発を行う。

(1) C/C コンポジットの摩擦摩耗特性について、ミクロンオーダーにまで微細化させた BC スラリーの処理および竹炭粉添加を行った試験片を用いて実験を行い、新たな摩擦接触表面について SEM 観察に基づき、摩擦摩耗機構を解明する。  
(2) モデル化してマルチスケール解法と均質化法を適用した弾性数理解析を行って、摩耗粉の脱落を妨げる BC 炭素繊維のナノファイバー・ブリッジング効果、および BC スラリーや竹炭粉の微細化処理の効果を明らかにする。  
(3) 微細化させた BC スラリーおよび竹炭粉を用いた C/C コンポジットにさらにミクロンオーダーで粉体化処理を施して、これを用いた基材表面への塗布やコーティング処理による摺動面形成を行う。この皮膜に関する摩擦摩耗特性と新たに生じる材料機能性を明らかにし、実用化のために最適な材料成型・焼成条件を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) **微細化させた BC スラリーの処理および竹炭粉添加による摩擦摩耗特性への影響の評価**：C/C コンポジットの摩擦摩耗特性について、ミクロンオーダーにまで微細化させた BC スラリーの処理および竹炭粉添加を行った試験片を用いて実験を行い、新たな摩擦接触表面について SEM 観察に基づき、摩擦摩耗機構を解明する。  
(2) **高次構造を有する新規摺動接触面の弾性数理解析**：BC スラリーを微細化することにより BC 繊維の密集する高次構造について、実験結果をもとにモデル化し、ナノレベルでの繊維強化メカニズム、き裂進展抵抗の検討、表面せん断力による摩耗粉形成のメカニズムの検討をマルチスケール解法と均質化法を適用した弾性数理解析的手法により検討する。  
(3) **C/C コンポジットにさらにミクロンオーダーで粉体化処理の検討**：不可避免的に皮膜形成後の熱処理を伴うために、C/C コンポジットにおいては成形条件をこの熱処理を踏まえた特性とすることが必要である。BC スラリーや竹炭粉の微細化処理、および焼成温度の見直しなど皮膜形成のための処理を考慮し成型した C/C コンポジットを粉体化も検討して、皮膜形成のための成膜基材を開発する。  
(4) **基材表面への塗布やコーティング処理による皮膜形成技術の検討**：金属やセラミックスなどを想定した基材表面上に塗布、積層やコーティング処理を行い、焼成・焼結して摺動面を形成し、材料の添加物、炭化・焼結温度など最適な成膜のための技術的ノウハウを蓄積する。

## 4. 研究成果

(1) **微細化させた BC スラリーの処理および竹炭粉添加による摩擦摩耗特性への影響の評価**  
BC 繊維は酢酸菌によって生成され静的に積層されていくため、図 1 に示したような微視的な密と疎の部分が生じ繊維の密度が部分的に異なる。この不規則な分布が BC 由来複合材料の機械的特性を低下させる原因となるので、特性向上のため BC ゲルを粉砕し用いた BC の三次元網目構造の繊維間平均距離が約 2 $\mu$ m 以下であり、第 3 成分として添加する BP が BC 繊維と絡み合うために竹炭を 2 $\mu$ m 以下までボールミルを用いて粉砕し、平均粒径 2 $\mu$ m 以下の BP を作製した。  
一般的に疎水性である合成樹脂と含水ゲルである mBC ゲルは混合しにくい、直接含浸方法 (Direct Impregnation Method) を用いて、50wt% エタノールで希釈したフェノール樹脂と mBC ゲルを混合し、35 度で約 3 週間、40 度で約 1 週間乾燥させることで、フェノール樹脂を BC 繊維に含

浸させて mBC/フェノール樹脂プリプレグを得た。このプリプレグを 120 MPa でホットプレス、mBC/フェノール樹脂 FRP を成形し、さらに不活性ガス雰囲気下(N<sub>2</sub>, 10 ml/mm)において焼成温度で炭素化することで C/C コンポジットを作製した。BC 繊維含有率が異なる C/C コンポジットや、BC 繊維 1 に対して 1.5 および 8 の配合率で BP を加えた試験片も作製し実験に供した。

摺動試験は、ピンオンドラム型摩擦・摩耗摺動試験機で実施した。試験条件は摺動速度 1.5m/sec, 走行距離 130km, 試験片面圧 1MPa とし、相手材である被摺動材にステンレス鋼 SUS304 製ローター (Ra 0.35μm 以下) を用いた。摩擦係数  $\mu$  は摩擦トルク  $T$  を用いて式 (1) :  $\mu = T / (P \times R)$  で求めることができる。ここで、 $P$ : 荷重 [N],  $R$ : 平均摩擦半径 [mm] である。比摩耗量  $K$  の算出には、式 (2) :  $K = W / (P \times L)$  を用いた。ここで、 $W$ : 摩耗体積 [mm<sup>3</sup>],  $L$ : 走行距離 [mm] である。

各複合材料の平均摩擦係数  $\mu$  の焼成温度  $T_{HT}$  に対する変化、および平均比摩耗量  $K$  と  $T_{HT}$  との関係を図 2 に示す。材料の摩擦係数は焼成温度 900 °C まで低減し、900 °C で最も低い値 0.15 ~ 0.20 を示し、1000 °C において増加する傾向がある。一方、平均比摩耗量が BP 配合率と焼成温度により  $2.16 \times 10^{-10} \sim 1.12 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$  の値を示し、比摩耗量は焼成温度変化と BP 配合率の違いにより異なっている。BP 混合率には最適値が存在し、BC/BP 比 1:5 コンポジットが低い比摩耗量を示し、焼成温度 1000 °C で最も低い値  $2.16 \times 10^{-10} \text{ mm}^2/\text{N}$  を得た。焼成温度が上昇すると複合材の界面接着性が上昇すること、BC 繊維による最適量の BP の均一な分散により耐摩耗性が向上した。

図 3 に焼成温度 1000 °C の BC/BP 比 1:5 コンポジットの試験後の摺動面の SEM 画像および表面元素分析 EDS 解析結果を示す。摺動面が非常に緻密な状態(a)であり、摺動面に 2μm 程度の損傷が発生しているのが観察された。損傷周囲の EDS 分析結果(b)にカーボン(c)とシリコン(d)が多く検出された。シリコン分布解析像から損傷箇所によく検出されていることから、BP の配合により Si が強化材として役割を果たすが、凝集すると材料剥離の一因となることがわかる。

BC/BP 比 1:5 コンポジットの三点曲げ試験後の破断面の SEM 画像を図 4 に示す。材料の内部構造において BC 繊維が BP 粒子どうしの結合を妨げ、また BP のフェノール樹脂への均一な分布と BP を拘束する役割を果たすことがわかる。一方、BP が BC 繊維の 3 次元網目構造を強く保持する役割を果たしているため、BC/BP 比 1:5 コンポジットの構造が BC 繊維と BP の双方から支えられることで強固なものとなり、その結果、摺動時にクラックが発生、進展しにくくなり比摩耗量と摩擦係数が減少したと推定される。

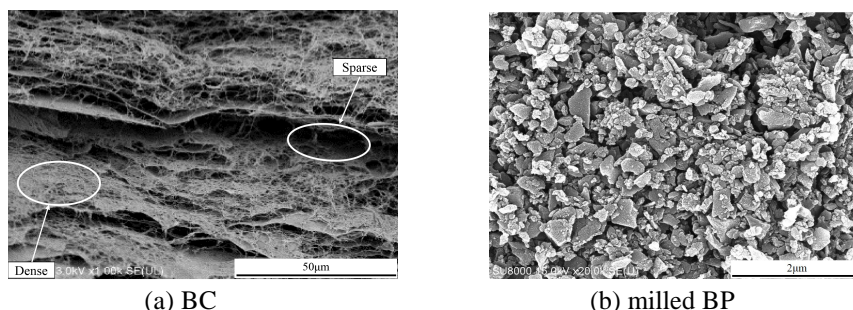


Fig. 1 SEM image of Bacterial Cellulose and milled Bamboo charcoal Particle.

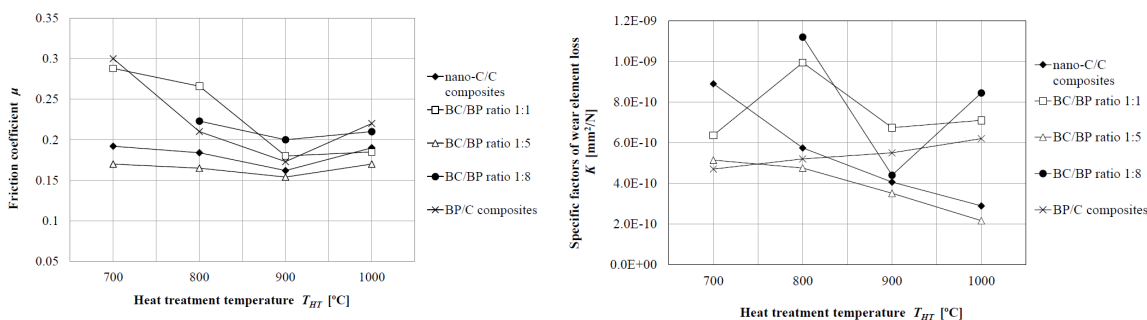


Fig. 2 Friction coefficient and specific factors of wear element loss against heat treatment temperature.

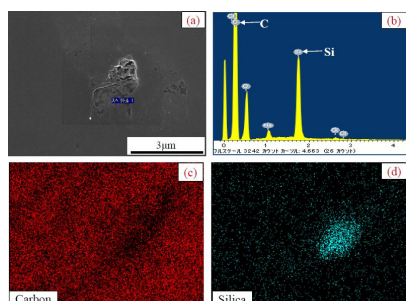


Fig. 3 EDS analysis of worn surface for BC/BP ratio 1:5 composites at 1000°C.

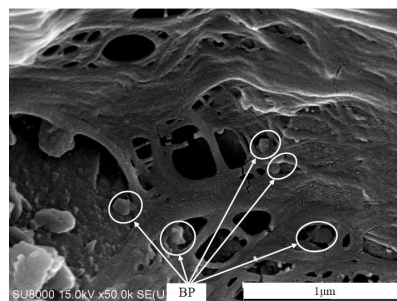


Fig. 4 SEM photograph of fracture surface for BC/BP ratio 1:5 composites at 1000°C.

## (2) 高次構造を有する新規摺動接触面の弾性数理解析

複合材料の微視的・巨視的特性を考慮した複合材料に関する引っかかり試験のシミュレーションのモデルを図5に示した。材料の微視的・巨視的特性を考慮するために、直径  $d$  の球状圧子が複合材料の表面上で最初に接触している点を原点とする巨視的座標系  $x = (x_1, x_2, x_3)$  と材料内部の微視的座標系  $y = (y_1, y_2, y_3)$  とを配置する。球状圧子は押し込み深さ  $\delta$  のもつ  $x_1$  軸方向に移動する複合材料の引っかかり試験を模擬する。計算効率化のために材料のモデルは球状圧子の直下の不均質領域とその周囲には巨視的に均質な領域の組合せで構成する。微視的には繊維と母材の不均質性は周期的な網目構造と仮定し、破線で境界を示す単位セルについて微視的解析を行う。

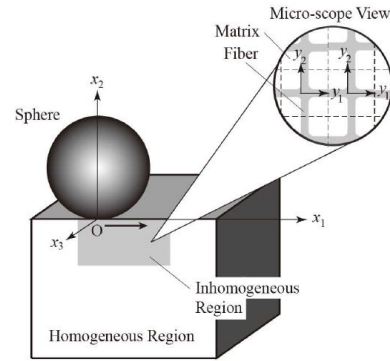


Fig. 5 A model of micro scratching on composite materials.

網目状の繊維網は一辺  $l$  の立方体の単位セル領域に半径  $r_s$  の球状空孔を面心立方に配置した残りの部分を図6のように網目状の周期的繊維ネットワークの単位セルとした。図6は球状空孔の半径  $r_s/l = 0.39$  の場合で、繊維の体積率は0.085に相当する。複合材料の網目状微視構造は空孔の大きさを変えて繊維含有率を変化させることができ、空孔の位置を変えて種々の微視構造をもつ複合材料モデルを作ることができる。

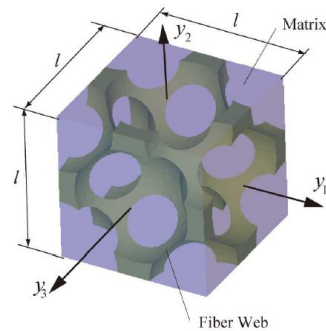


Fig. 6 A cubic unit cell model with face-centered lattice.

複合材料の引っかかり試験を模擬した数値計算には有限要素ソフトのMSC/Marc2010を用いた。球状圧子は直径  $d/l = 2$  の剛体とし、複合材料の繊維と母材は等方性体とし、ヤング率の比は  $E_f/E_m = 10$ 、ポアソン比はそれぞれ0.25と設定した。球状圧子の直下に設定した微視的に不均質構造を持つ領域には図6に示した繊維網を有する弾塑性体の複合構造を配置し、その周囲の巨視的に均質な領域の弾性特性は有効弾性特性を持つ均質な弾性体を配置している。

引っかかり試験を模擬した数値計算により得られた接触表面の複合材料と圧子間の摩擦係数と圧子の移動距離との関係を図7に圧子の押し込み深さを変えて示した。試験に及ぼす押し込み深さ影響として材料の塑性変形領域や圧子と材料との接触面積が増加するので、摩擦係数も押し込み深さとともに増加する。曲線にうねりが生じているが、モデルの微視構造の周期が  $s/l = 1.0$  に対応することから、その周期が反映されている。

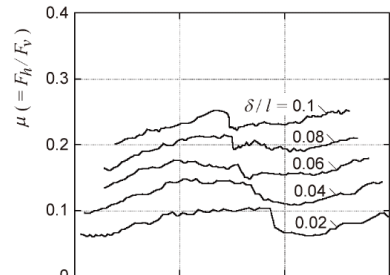


Fig. 7 Coefficient of friction with scratching distance.

圧子の押し込み深さ  $l=0.06$  の場合、圧子の移動距離  $s/l = 0.25, 0.5, 1.0$  について Mises の相当応力分布について (a) 圧子の直下に繊維がある場合、(b) 圧子が繊維を過ぎた場合、(c) 圧子が繊維に達する状態の考察から、圧子の位置と荷重の周期変動の関係が理解できることがわかった。

## (3) 基材表面へのC/C コンポジットのコーティング皮膜形成技術の検討

コーティング皮膜としての実用を目指して CPR(Carbonized Phenol Resin)の母材の表面に mBC-C/C コンポジットコーティング皮膜積層 (図8)を形成した。その改良材について摺動試験を行うことで、比摩耗量について、先行研究でのこれまでの手法による摺動材料と、基材表面に形成した mBC-C/C コンポジットコーティング皮膜積層の摩擦摩耗特性を比較検討した。

摺動材料の耐久性を示す PV 値は、標準面圧  $P$  [MPa]と表面の移動速度  $V$  [m/s]で表され、摺動材料の使用限界を示す指標とすることができる。試験機はビンオンドラム型摩擦摩耗試験機を使用し、作用する荷重を経時的に変化させた。試験材料はフェノール樹脂に対してそれぞれ 2wt%、4wt%、6wt% の mBC を配合させた mBC-C/C コンポジットと、フェノール樹脂単体を加熱硬化した CPR (Carbonized Phenol Resin)とした。試験片寸法は  $3.5 \times 3.5 \times 2.0$  [mm]とし、試験条件は無潤滑下で摺動速度 2.0[m/s]、荷重ステップを 13[N]で開始し1時間ごとに 4.9 [N]増加させていく。比摩耗率  $w$  [mm<sup>2</sup>]は、式(3):  $w = W/L$  より算出する。

各材料6回の試験を行い、図9にその結果を示す。縦軸に摩耗率、横軸に荷重を示すが、本研究では摩耗率急上昇点を明確にするためにこの両軸を対数変換で表し、2直線近似法を提案した。これにより現象が異なることによる傾き  $n$  の変化がわかりやすくなり、異なる現象へと変化した点を傾きの変化点として見つけやすくなる。限界 PV 値は 4.05 MPa·m/s であった。

900 で焼成した mBC 2 wt% の mBC-C/C コンポジットの皮膜を有する CPR の負荷荷重における各試験片の摩耗率の変化を示す。いずれの試験片においてもアーチャードの法則に則って荷重の増加に伴い摩耗率が上昇していることがわかる。

BC 含有率 1wt%、2wt%、3wt% の試験片を用いて同じ条件で摺動させ、BC 含有率がコーティング皮膜の特性に及ぼす影響を詳細に検討した。Table 1 に示す BC 1wt%、BC 2wt%、BC 3wt% とした皮膜材料の比摩耗量と動摩擦係数の結果を踏まえると、注型成形法を用いて mBC-C/C コンポジットのコーティング皮膜を作ること成功し、BC 含有率が高いほど動摩擦係数が

少なくなり、材料は摩耗しにくい特性を持つことが示された。

Table 1 Tribology properties of thin coating film of C/C composites.

	Specific factor of wear element loss [mm <sup>2</sup> /N]	Coefficient of friction
BC 1 wt%	1.62×10 <sup>-9</sup>	0.212
BC 2 wt%	2.50×10 <sup>-9</sup>	0.134
BC 3 wt%	1.65×10 <sup>-9</sup>	0.131
Previous work	2.51×10 <sup>-9</sup>	0.150

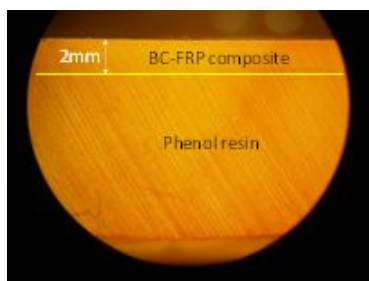


Fig. 8 Optical microscopy view of thin film coating FRP specimen.

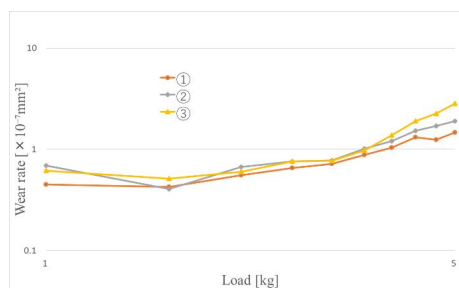


Fig. 9 Change of wear rate against load with log-log scale.

#### < 引用文献 >

Gama, P. Gatenholm & D. Klemm: Bacterial Nano Cellulose, A Sophisticated Multifunctional Material, Boca Raton, New York, 2012, 109-112.

井出勇, 石原茂久, 樋口尚登, 西川昌信: 竹炭からの機能性炭素複合材料素材の開発とその応用, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol. 43, 485, 1994, 152-157.

W. Hu, S. Chen, J. Yang, Z. Li & H. Wang: Functionalized Bacterial Cellulose Derivatives and Nanocomposites, Carbohydrate Polymers, vol.101, 2014, 1043-1060.

Trovatti, E., Oliveira, L., Freire, C. D.R., Silvestre, A. J.D. and Neto, C.P., Novel Bacteria Cellulose-Acrylic Resin Nanocomposites, Composites Science and Technology, Vol. 70, 2010, 1148.

#### 5 . 主な発表論文等

##### [ 雑誌論文 ] ( 計 6 件 )

Y. Ozawa, T. Kikuchi, Y. Asano, K. Takasawa, Wear Properties of C/C Composites with Bacterial Cellulose and Thin Coating Films, Proceedings of The 10th International Conference on Green Composites ICGC-10, 査読有, November 7-9, 2018, 1-5, 2018.

ルハガワスレンウーガンスレン, 小沢喜仁, 菊地時雄, “バクテリア・セルロースおよび竹炭由来 Si を含んだ BC/BP コンポジットの開発と摩擦・摩耗特性,” 日本複合材料学会誌, 査読有, 43(1), 2017, pp. 9-17.

Lkhagvasuren Uugansuren, Yoshihito Ozawa and Tokio Kikuchi, "Wear and friction properties of BP/C/C composites with Bamboo charcoal particles and Bacterial Cellulose," Mechanical Engineering Journal (JSME), 査読有, Vol. 3, No.3, Apr. 2016, [DOI: 10.1299/mej.15-00743].

Y. Shibuya and Y. Ozawa, "Modeling of Natural Fiber Reinforced Composites with Interface Debonding under Indentation Loading," Proceedings of Asian Conference on mechanics of Functional Materials and Structures, 査読有, 2016, pp.210-213.

Y. Shibuya, "Viscoelastic Homogenization Approach for Creep Compliance of Carbon Fiber Reinforced Composites Using Fractional Calculus," Proceedings of the National Science and Technology Conference on Mechanical Transportation Engineering, 査読有, 2016, pp. 292-295.

Lkhagvasuren Uugansuren, Yoshihito Ozawa and Tokio Kikuchi, "Development of Nano-C/C Composites with Bacterial Cellulose and Tribological Properties," Journal of the Society of Material Science Japan (JSMS), 査読有, December 2015, Vol. 64, No. 12, pp. 1041~1046.

##### [ 学会発表 ] ( 計 21 件 ) 最近 2 年間の 6 件を記載

小沢喜仁, ファムディン・トアイ, 天然繊維由来 C/C コンポジットコーティング皮膜摺動特性評価, 日本機械学会東北支部 東北学生会第 49 回卒業研究発表講演会, pp.1-2, 2019.3, 秋田工業高等専門学校 (秋田市).

渋谷 嗣, 小沢喜仁, 微視的繊維網を有する機能性材料のジュール発熱を伴う接触挙動の解析, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス, pp.1-2, 2018.12, 福井大学工学部 (福井市).

Y. Ozawa, T. Kikuchi, Y. Asano, K. Takasawa, Wear Properties of C/C Composites with Bacterial Cellulose and Thin Coating Films, The 10th International Conference on Green Composites , pp.1-5, 2018.11, Quanzhou Normal University, Quanzhou, China.

Y. Ozawa, Y. Asano, Wear properties of Si-C/C composites with bacterial cellulose and bamboo charcoal powder , The Sixth Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures ACMFMS 2018 , pp.1-4, 2018.10, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.

大内 等, 小沢喜仁, 高澤啓太, 天然繊維由来 C/C コンポジットを用いた PV 試験と耐久性に関する研究, 強化プラスチック協会 FRP-CON-EX2017, pp.1-3, 2017.11, コラッセふくしま(福島市).

渋谷 嗣, 小沢喜仁, 網目状の繊維で強化した複合材料表面の微小引っかかり特性の数値評価, 日本機械学会 M&M2017 材料力学カンファレンス, pp.1-4, 2017.10, 北海道大学工学部(札幌市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 1 件)

名称: 炭素繊維強化炭素材料の製造方法 (本研究に係わる基本特許)

発明者: 小沢喜仁, 高橋隆行, 菊地時雄

権利者: 福島大学・福島県

種類: 特許

番号: 第 5276378 号

取得年: 2013 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

(1) 招待講演: Y. Shibuya, Invited Lecture "Fractional Derivative Model of Polymer Matrix for Evaluation of Effective Creep Properties," Proceedings of the 12th China-Japan Joint Conference on Composite Materials, 査読有, September 16, 2016, 2E-01, pp.1-2.

(2) 依頼執筆: 小沢喜仁, "天然素材のナノ構造を利用した新規摺動材料の開発<バクテリア・セルロースの工業材料としての可能性>," プラスチックス, 日刊工業出版, 査読有, 2016, 第 67 巻 7 号, pp.40-44.

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 渋谷 嗣

ローマ字氏名: SHIBUYA, Yotsugi

所属研究機関名: 秋田大学

部局名: 理工学研究科

職名: 教授

研究者番号(8桁): 00154261

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 菊地 時雄

ローマ字氏名: KIKUCHI, Tokio

所属研究機関名: 福島県ハイテクプラザ

科研費による研究は, 研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため, 研究の実施や研究成果の公表等については, 国の要請等に基づくものではなく, その研究成果に関する見解や責任は, 研究者個人に帰属されます。