

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21681011

研究課題名（和文） もみ殻と炭素繊維端材に由来する軽量高強度なエコ複合材料

研究課題名（英文） Light-weight and High-strength Eco-composite Materials derived from Rice Husks and Carbon-fiber Ends

研究代表者

熊谷 誠治（KUMAGAI SEIJI）

秋田大学・工学資源学研究科・准教授

研究者番号：00363739

研究成果の概要（和文）：特殊な条件での加熱圧縮成形により、添加剤なしで、もみ殻と微切断炭素繊維から軽量高強度なエコ複合材料を製造した。製造条件と力学特性の関係を明確にし、優れた力学特性が得られる製造条件の探索を行った。生のもみ殻に繊維長さ 0.24 mm の炭素繊維を 20 mass% 添加し、熱処理温度が 300℃ である複合材料は、優れた力学特性（かさ密度 1.19 g/cm³、ショア硬さ 76 HS、曲げ強度 41 MPa、圧縮強度 150 MPa、動摩擦係数 0.22、比摩耗量 2.6×10^{-9} mm²/N）を示した。

研究成果の概要（英文）：Light-weight and high-strength eco-composite material was produced from rice husks and chopped carbon-fiber ends by means of a specified hot-pressing molding without using any binders. The relation between the manufacturing conditions and mechanical properties was clarified, and the manufacturing conditions were optimized for attaining the superior mechanical properties. The composite which was produced from raw rice husk powder and 20 mass% chopped carbon fiber ends (average length: 0.24 mm), and was sintered at 300℃ showed the superior mechanical properties of bulk density 1.19 g/cm³, Shore hardness 76 HS, bending strength 41 MPa, compressive strength 150 MPa, kinetic friction coefficient 0.22, and specific wear 2.6×10^{-9} mm²/N.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：バイオマス、複合材料・物性、廃棄物再資源化、もみ殻、炭素繊維

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が、航空機や自動車などの輸送機構造用材料、土木建築構造用材料など最先端工業製品で多く利用されている。CFRPの製造工程において、

繊維長が数 cm と限られた炭素繊維端材が大量に排出される。しかし、それは再利用用途がなく大部分が埋め立て処分される。CFRPの母材である不飽和ポリエステルやフェノールなどの熱硬化性樹脂は、化石資源に由来す

る。母材樹脂を持続生産可能な植物系バイオマスで代替できれば、環境負荷を小さくできる。

植物系バイオマスの中でも、もみ殻は再利用用途に乏しい上、排出量も膨大である。大気汚染の原因として野焼きが制限されている昨今、もみ殻の処分が稲作地域では切実な問題となっている。全国で毎年約 80 万トンの再利用用途のないもみ殻が排出されている。もみ殻は特徴的な材料組成を有している。技術的な創意工夫により、もみ殻から特長ある材料機能を生むことが可能である。もみ殻に有機成分として含有されるリグニンは、加熱されることにより、他の成分と化学的に反応、結合し、硬化する。また、約 20 mass% のシリカがもみ殻に天然に含有される。申請者は、もみ殻粉末と微切断された炭素繊維を混合し、その混合物を加熱しながら圧縮成形すれば、炭素/シリカ/炭素繊維から構成される軽量高強度なエコ複合材料を実現できると着想した。

もみ殻と微切断炭素繊維から、機械的プロセスのみで、炭素・シリカ・炭素繊維複合材料を製造する研究はこれまで見られない。製造されるエコ複合材料は、需要が急激に伸びる炭素繊維の廃棄端材の有効利用につながる。

2. 研究の目的

長さ 5 cm ほどの炭素繊維端材を微切断する。そして、微切断炭素繊維の添加量、加熱圧縮成形条件などの製造条件とエコ複合材料の力学特性（圧縮・曲げ強度、硬さ、摩擦係数、耐摩耗性等）の関係を明らかにする。製造条件の最適化を行うことで、優れた力学特性を実現する。

製造条件の異なるエコ複合材料の表面および内部構造を電子顕微鏡、元素分析および X 線回折で、熱分解および熱収縮などの機械特性変化の挙動を熱重量分析と熱機械分析等で詳細に分析する。特に、炭素繊維ともみ殻に由来する母材の界面状態および破壊・摩耗挙動について注目する。そして、上述の分析結果と力学特性の相関を十分に考察し、エコ複合材料の優れた力学特性の発現機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) エコ複合材料の製造方法

図 1 に複合材料の製造工程を示す。2005 年に秋田県仙北市（旧西木村）で収穫された秋田こまちを脱穀することでもみ殻を得た。遊星式ボールミル (P-6、フリッチュ、ドイツ) を使用し、粉碎容器に SUS304 製の金属球および 105°C のオーブンで乾燥させたもみ殻を入れて、もみ殻を粉碎した。得られたもみ殻粉末の平均粒径をレーザー回折式粒度分布

測定装置 (SALD-200V、(株)島津製作所) で測定した結果、それは 15 μm であった。また、直径 6 μm の PAN 系炭素繊維の端材を 5 mm 程度に粗切断後、遊星型ボールミルを使用して微切断炭素繊維 (以下 CF) を得た。平均繊維長は 0.24 mm の CF を用いた。

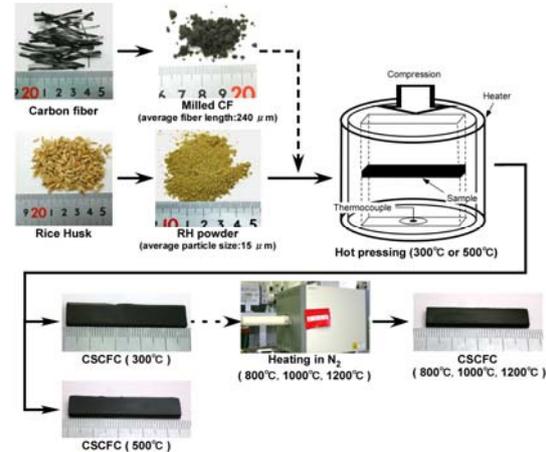


図 1. エコ複合材料 (炭素/シリカ/炭素繊維複合材料、CSCFC) の製造プロセス

CF は繊維がほぐれにくく、塊になりやすいため、もみ殻粉末と均一に混ざりにくかった。そのため、CF に蒸留水を加えながら塊を乳棒の中でほぐした後、それにもみ殻粉末を加えた。もみ殻粉末に質量で 10、20、30 mass% の CF を混合した。その後、105°C に設定したオーブンの中で十分に乾燥し、その乾燥したものを乳棒ですり潰し、粉末化した。CF の添加量はもみ殻粉末に対しての CF の添加量と定義した。従って、製造された複合材料中の CF 量が CF 添加量とならない。

乾燥したもみもみ殻と CF の混合粉体を SUS304 製の金型に充填し、ホットプレスした。図 2 にホットプレスの加熱圧縮工程を示す。5°C/min で 150°C まで昇温させつつ、混合粉体を 30 MPa で圧縮した (一次加圧)。加熱により流動化したもみ殻が、ステンレス丸棒とシリンダの間隙から外部へ漏洩するのを抑制するため、150-290°C ではあえて加圧しなかった。290°C に達した所で、再び圧力を 100 MPa で 10 分間加圧した (二次加圧)。その後、クラック発生を防ぐため除圧し、5°C/min で 300°C または 500°C まで昇温させた。そして、室温まで自然冷却した。上記の方法で成形した複合材料を熱処理温度 300°C または 500°C の複合材料とした。また、電気管状炉を使用して、500°C で熱処理した複合材料を、窒素ガス中で 1000°C まで熱処理をした複合材料も製造した。

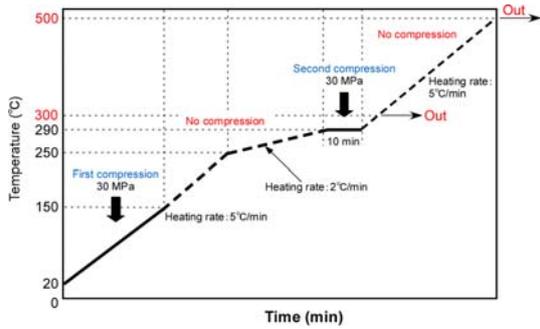


図2. ホットプレスの加熱圧縮条件

(2) 力学特性の評価方法

製造過程で生じる副産物であるバリなどを除去するために、流水中でサンドペーパー(2000番)により複合材料の表面を研磨した。研磨処理後、105°Cのオーブンで十分に乾燥させ、複合材料の質量、直径および厚さを測定し、そのかさ密度を算出した。

万能試験機 (Autograph AG-X、株島津製作所) を使用して、複合材料に対して、曲げおよび圧縮試験を行った。曲げ試験は3点曲げを行い、支点間距離を20 mmとし、荷重は試験片の厚さ方向に1 mm/minで加え、荷重-たわみ曲線を計測した。計測した最大試験力と試験片の幅、厚さ、支点間距離から曲げ強度を求めた。圧縮試験は、板状の試料から正方形角に切り出した試験片の厚さ方向に1 mm/minで荷重を加え、試験力と圧縮変位の関係を計測した。計測した最大試験力を試料の断面積で割ることで圧縮強度を求めた。

複合材料表面の硬さをショア硬さで評価した。硬度試験装置 (ショア式D型、有今井精機) を使用して、JIS-Z-2246に従って測定した。ダイヤモンドハンマを複合材料表面に対して垂直に落下し、その反発高さによりショア硬さを求めた。

複合材料の摩擦係数と比摩耗量は、荷重変動型摩擦摩耗試験システム (HHS2000、新東科学株) を使用して摩擦摩耗試験を行い評価した。相手材である SUS304 ボール圧子を接触させ、大気中無潤滑下で摺動させた。移動速度は10 mm/s、ストロークは10 mm、摩擦繰り返し数 1×10^5 回 (5×10^4 往復) として、合計1000 m摺動させた。本研究で扱う摩擦係数は、動摩擦係数であり、以下簡単に摩擦係数と記す。摩擦係数は、摺動距離における摩擦抵抗力をロードセルにより検出し、その平均値を印加した荷重で除することで求めた。摩擦摩耗試験終了後に、表面粗さ形状測定器 (サーフコム480A、東京精密株) を使用して摩耗痕の断面曲線を5カ所測定し、これをもとに摩耗体積を求めた。

4. 研究成果

もみ粉末に微切断したCFを0、10、20 mass%

添加し、それぞれ300-1200°Cで加熱をすることで、製造工程が異なる複合材料を製造した。CF-0 mass%とは、CFを添加せず樹脂のみで製造した複合材料である。図3に異なるCF添加量で製造した複合材料における加熱温度とかさ密度、ショア硬さの関係を示す。300°Cで加熱した複合材料のかさ密度とショア硬さは、CF添加量の増加に従って増加し、CFを添加せず300°Cで加熱した複合材料と比較して、10-30%高い値を示した。加熱温度500°Cの場合、CF-10 mass%の添加により、かさ密度とショア硬さは向上したが、更に添加量を増加させたCF-20 mass%のかさ密度は、500°Cで加熱した複合材料と同程度の値を示した。CF添加した場合、CF-20 mass%添加し300°Cで加熱した複合材料は、最も高いかさ密度 1.19 g/cm^3 、ショア硬さ76 HSが得られた。

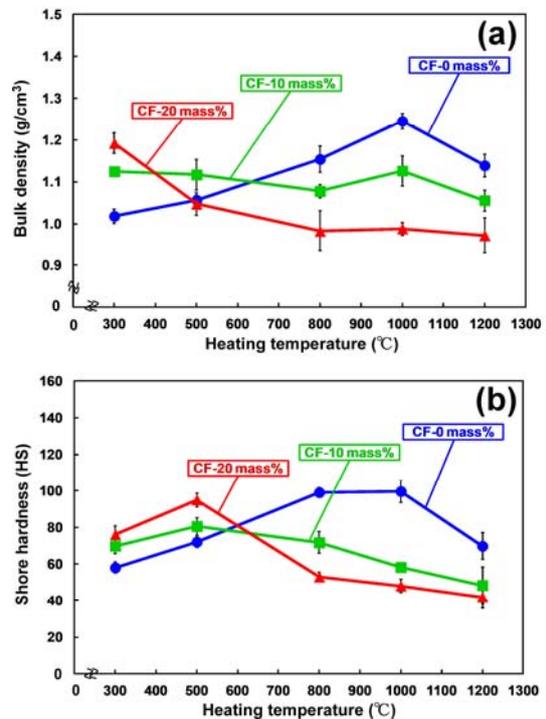


図3. 異なるCF添加量で製造した複合材料における加熱温度と(a)かさ密度、(b)ショア硬さの関係

CF-30 mass%添加し300°Cで加熱した複合材料の製造を試みたが、成形性が著しく低下し、成形体を得ることができなかった。CFを添加することで、かさ密度とショア硬さが向上した要因として、CFの補強効果が推測される。しかし、CFを添加し800-1200°Cで加熱した複合材料は、かさ密度と圧縮強度は著しく低下した。CFを添加した複合材料は、800-1200°Cの高い加熱温度においても寸法の減少が少なかったため、CFが母材である樹脂の熱収縮を阻害してしまい、緻密化が進まな

かったゆえ、かさ密度とショア硬さは低下したと考えられる。

次に、製造工程が異なる複合材料の曲げ強度と圧縮強度を評価した。図4に異なるCF添加量で製造した複合材料における加熱温度と曲げ強度と圧縮強度の関係を示す。曲げ強度と圧縮強度に及ぼす加熱温度の影響は、かさ密度、ショア硬さの場合と同じ傾向を示した。300°Cで加熱した複合材料の曲げ強度と圧縮強度は、CF添加量の増加に従い増加し、CFを添加せず300°Cで加熱した複合材料と比較して、およそ2倍の値を示した。しかしながら、加熱温度500–1200°Cの複合材料の場合、曲げ強度と圧縮強度は向上せず、CF添加の効果は著しく低下した。CF添加した場合、CF-20 mass%添加し300°Cで加熱した複合材料は、最も高い曲げ強度41 MPa、圧縮強度150 MPaを示した。

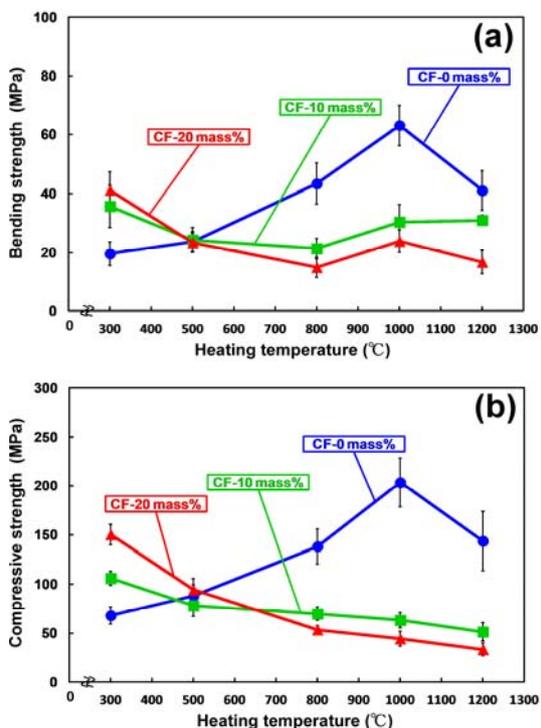


図4. 異なるCF添加量で製造した複合材料における加熱温度と(a)曲げ強度、(b)圧縮強度の関係

複合材料の力学特性は、加熱温度に影響を大きく受けた。低い加熱温度において複合材料は、CFを添加していない複合材料と比較して、優れた力学特性に帰結した。高い加熱温度においては、CF添加の効果は失われ、複合材料に構造欠陥を引き起こす。CF添加量については、CF添加量を増加することで、炭素繊維による補強効果が增大するが、過剰な添加は効果的ではなく、母材とCFの接合性が最大化

するのに最適なCFの添加量が存在する。つまり、加熱温度とCF添加量には相関があり、母材とCFの接合性が最大化するのに最適なCFの添加量および加熱温度が存在することが確認された。

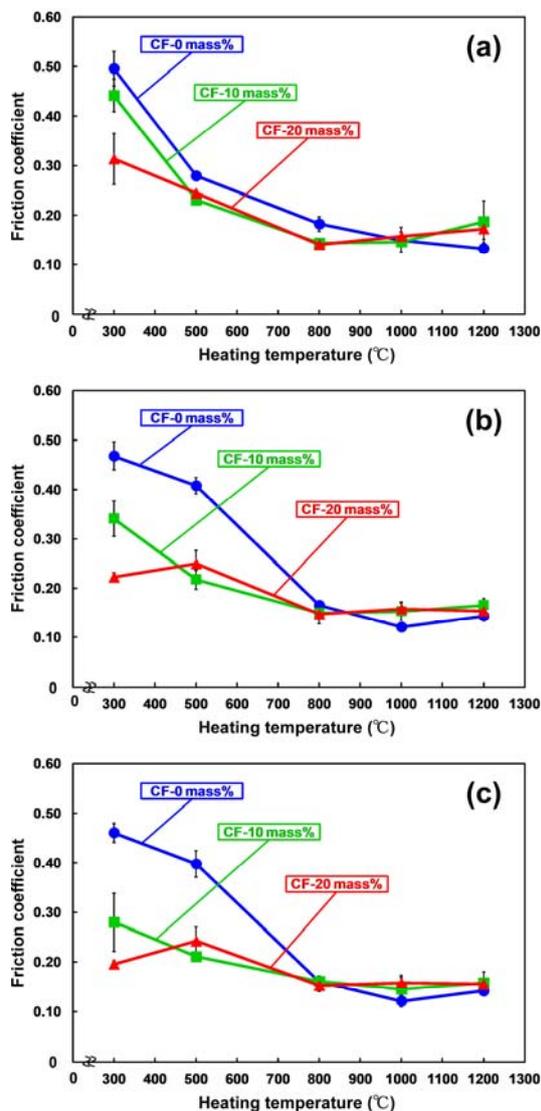


図5. 異なるCF添加量で製造した複合材料における加熱温度と摩擦係数の関係
摺動距離：(a) 0–1 m、(b) 500–550 m、(c) 950–1000 m

図5に異なるCF添加量で製造した複合材料における加熱温度と摩擦係数の関係、図6に比摩耗量を示す。300°Cで加熱した複合材料の動摩擦係数と比摩耗量は、CF添加量の増加に従い低下し、CFを添加せず300°Cで加熱した複合材料と比較して、摩擦係数が30–50%向上し、比摩耗量がおおよそ100倍向上した。加熱温度500°Cの場合、CF-10 mass%の添加により、摩擦係数と比摩耗量は低下したが、更に添加量を増加させたCF-20 mass%は、逆に

高い値を示した。CF 添加した場合、CF-20 mass%添加し 300°Cで加熱した複合材料は、最も優れた摩擦係数 0.22, 比摩耗量 $2.6 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$ を示した。

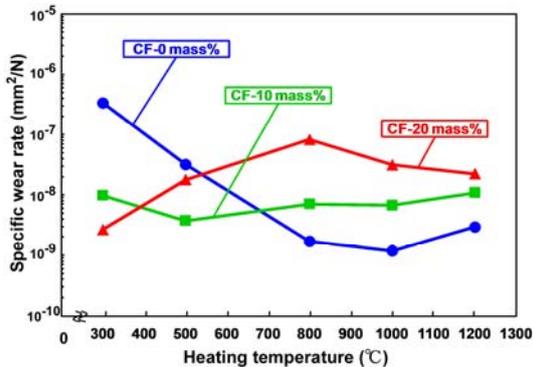


図 6. 異なる CF 添加量で製造した複合材料における加熱温度と比摩耗量の関係

加熱温度 300–500°Cにおける CF を添加することで動摩擦係数と比摩耗量が向上した要因として、図 3 に示すように CF の添加により、複合材料表面の硬さが増加し、低い摩擦係数が得られたと推測される。また、CF の持つ低摩擦性 ($\mu = 0.17$) に起因するとも考えられる。加熱温度 800–1200°C の場合、複合材料の表面硬さが低下するために、比摩耗量が高い値を示したが、摩擦係数は CF の添加量に関わらず、加熱温度の上昇に従い、逆に低下した。これは、CF の持つ低摩擦性 ($\mu = 0.17$) に起因するとも考えられるが、CF 添加による表面組織の変化にも関係していると推測される。

表面および内部構造を電子顕微鏡、元素分析および X 線回折で分析し、また、熱分解および熱収縮などの機械特性変化の挙動を熱重量分析と熱機械分析で行い、最終的に以下の結論を得た。

1. 複合材料の力学特性と摺動特性は、加熱温度に影響を大きく受けた。低い加熱温度においての複合材料は、CF を添加していない場合と比較して、優れた力学特性と摺動特性に帰結した。高い加熱温度においては、CF 添加の効果は失われ、複合材料に構造欠陥を引き起こすことで、力学特性と摺動特性は低下した。
2. CF 添加量を増加させることで、炭素繊維による補強効果が増大したが、過剰な添加は効果的ではなく、母材と CF の接合性が最大化するのに最適な CF の添加量が存在する。
3. 加熱温度と CF 添加量には相関があり、母材と CF の接合性が最大化するのに最適な CF の添加量および加熱温度が存在

する。

4. 本研究の板状試料に最適な製造条件は、CF を 20 mass% を添加し 300°C で加熱する場合であり、それは優れた力学特性 (かさ密度 1.19 g/cm^3 、ショア硬さ 76 HS、曲げ強度 41 MPa、圧縮強度 150 MPa) と摺動特性 (摩擦係数 0.22, 比摩耗量 $2.6 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$) を実現した。300°C で加熱した複合材料には、1000°C で加熱した CF 無添加の複合材料に迫る力学特性と摺動特性が発現し、最高加熱温度を大幅に低下させることができるため、製造の簡略化に寄与した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

①松尾裕矢、鶴田俊、熊谷誠治、初穀に由来する炭素/シリカ複合材料の摺動特性、素材物性学雑誌、査読有、24 巻、2012、1–XX

②松尾裕矢、熊谷誠治、初穀と炭素繊維端材に由来する複合材料のバインダレス製造とその力学特性、素材物性学雑誌、査読有、24 巻、2012、1–XX

③熊谷誠治、熱プロセスを経由するもみ殻の有効利用方法、木質炭化学会誌、査読有、8 巻、2011、10–17

④Yuya Matsu, Seiji Kumagai, Hardness and Friction of Composite from Rice Husk and Carbon Fiber, Proceedings of 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress、査読無、ID 10236、6 ページ

⑤佐々木惇也、熊谷誠治、杉本尚哉、初穀からバインダレスで製造した炭素シリカ複合体の力学特性、素材物性学雑誌、査読有、23 巻、2010、7–12

⑥Seiji Kumagai, Junya Sasaki, Yuta Abe, Masaya Sugimoto, Composite Material Produced from Rice Husk and Chopped Carbon Fiber, Proceedings of International Conference on Material Engineering for Resource、査読無、BP-14、2009、6 ページ

⑦Junya Sasaki, Seiji Kumagai, Yuta Abe, Masaya Sugimoto, Strength and Sliding Properties of Carbon/Silica Composite Produced from Rice Husk without Binder, Proceedings of International Conference on Material Engineering for Resource、査

読無、BP-15、2009、6 ページ

〔学会発表〕(計 17 件)

- ①松尾裕矢、鶴田俊、熊谷誠治、粉殻由来炭素/シリカ複合材料の力学特性と材料物性、日本機械学会 2011 年度年次大会、2011. 9. 14、東京工業大学 (目黒区)
- ②松尾裕矢、鶴田俊、熊谷誠治、粉殻からバインドレスで製造した炭素/シリカ複合材料、日本エネルギー学会第 20 回年次大会、2011. 8. 10、関西大学 (吹田市)
- ③松尾裕矢、鶴田俊、熊谷誠治、粉殻に由来する炭素/シリカ複合材料の摺動特性、平成 23 年度 (第 21 回) 日本素材物性学会年会、2011. 6. 28、秋田ビューホテル (秋田市)
- ④熊谷誠治、熱プロセスを経由するもみ殻の有効利用方法 一吸着剤から、飼料添加剤、バイオプラスチックまで一、第 9 回木質炭化学会研究発表会、2011. 6. 3、秋田ビューホテル (秋田市)
- ⑤松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻と炭素繊維に由来する複合材料の力学特性と摺動特性、第 37 回炭素材料学会年会、2010. 12. 1、姫路市民会館 (姫路市)
- ⑥松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻に由来する複合材料のバインドレス製造とその摺動特性、日本機械学会東北支部第 46 回秋季講演会、2010. 9. 24、秋田大学 (秋田市)
- ⑦松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻と炭素繊維端材に由来する炭素系複合材料の摩擦摩耗特性、日本機械学会 2010 年度年次大会、2010. 9. 7、名古屋工業大学 (名古屋市)
- ⑧松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻と炭素繊維端材に由来する複合材料の摩擦特性、第 20 回環境工学総合シンポジウム 2010、2010. 6. 27、パシフィコ横浜 (横浜市)
- ⑨松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻と炭素繊維端材から製造したエコ摺動材料、平成 22 年度 (第 20 回) 日本素材物性学会年会、2010. 6. 22、秋田ビューホテル (秋田市)
- ⑩松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻に由来する炭素/シリカ/炭素繊維複合材料のバインドレス製造とその摩擦特性および硬度、日本機械学会東北学生会第 40 回卒業研究発表講演会、2010. 3. 5、秋田大学 (秋田市)
- ⑪松尾裕矢、熊谷誠治、粉殻由来の炭素/シリカ/炭素繊維複合体のバインドレス製造と

その力学特性、炭素材料学会第 36 回炭素材料学会年会、2009. 12. 2、仙台市戦災復興記念館 (仙台市)

- ⑫佐々木惇也、熊谷誠治、バインドレスで製造した粉殻由来の炭素/シリカ/炭素繊維複合材料の力学特性、平成 21 年度秋田材料工学懇話会研究発表会、2009. 12. 18、秋田大学 (秋田市)
 - ⑬佐々木惇也、阿部雄太、熊谷誠治、杉本尚哉、粉殻と炭素繊維端材から製造した複合材料、日本機械学会 2009 年度年次大会、2009. 9. 16、岩手大学 (盛岡市)
 - ⑭佐々木惇也、熊谷誠治、杉本尚哉、バインドレスで製造した粉殻由来炭素/シリカ複合体の強度及び摺動特性、第 19 回環境工学総合シンポジウム 2009、2009. 7. 10、財団法人おきなわ女性財団・沖縄県男女共同参画センター (那覇市)
 - ⑮熊谷誠治、阿部雄太、佐々木惇也、杉本尚哉、炭素繊維端材と粉殻に由来する複合材料の圧縮強度、第 19 回環境工学総合シンポジウム 2009、2009. 7. 10、財団法人おきなわ女性財団・沖縄県男女共同参画センター (那覇市)
 - ⑯佐々木惇也、熊谷誠治、杉本尚哉、粉殻由来の炭素/シリカ複合体の力学特性、平成 21 年度 (第 19 回) 日本素材物性学会年会、2009. 6. 16、秋田ビューホテル (秋田市)
 - ⑰熊谷誠治、阿部雄太、佐々木惇也、微切断炭素繊維と粉殻に由来する複合材料のバインドレス製造とその強度特性、平成 21 年度 (第 19 回) 日本素材物性学会年会、2009. 6. 16、秋田ビューホテル (秋田市)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
熊谷 誠治 (KUMAGAI SEIJI)
秋田大学・工学資源学研究科・准教授
研究者番号：00363739
 - (2) 研究分担者
なし
 - (3) 連携研究者
なし