

## 籾殻焼成多孔質炭素材料のかさ密度と疲労強度の関係

本間 賢人 (鶴岡工業高等専門学校 生産システム工学専攻, s160017@edu.tsuruoka-nct.ac.jp)

増山 知也 (鶴岡工業高等専門学校 創造工学科, masu@tsuruoka-nct.ac.jp)

小野寺 良二 (鶴岡工業高等専門学校 創造工学科, r-onodera@tsuruoka-nct.ac.jp)

高橋 武志 (三和油脂株式会社, rbc@sanwa-yushi.co.jp)

飯塚 博 (山形大学 大学院理工学研究科, h-iizuka@yz.yamagata-u.ac.jp)

穴戸 道明 (鶴岡工業高等専門学校 創造工学科, m-shishido@tsuruoka-nct.ac.jp)

### Relationship between bulk density and fatigue strength of porous carbon materials made from rice hull

Kento Honma (Production System Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Japan)

Tomoya Masuyama (Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Japan)

Ryoji Onodera (Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Japan)

Takeshi Takahashi (Sanwa Yushi Co., Ltd, Japan)

Hiroshi Iizuka (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

Michiaki Shishido (Department of Creative Engineering, National Institute of Technology, Tsuruoka College, Japan)

#### 要約

籾殻は日本の農業系廃棄物のひとつであり、再利用の観点から新規的な活用法が求められている。本研究グループは、籾殻由来の天然多孔質構造を活かした多孔質炭素材料 (Rice Hull Silica Carbon: RHSC) を開発した。RHSCの製造工程は籾殻にフェーノール樹脂を混合・含浸させ、加圧成型、乾燥処理の後に高温焼成することで得られる。籾殻は天然の多孔質構造を有しているため、焼成後のRHSCは多孔質炭素材料として製造される。RHSCは低摩擦係数や耐水性などのコア・コンピタンスを確立しており、直動リニアガイドやすべり軸受への応用が期待される。その一方で、RHSCは製造過程で発生する空隙が内部に含まれており、一般に使用される摺動部材に比べて強度の信頼性が低いことが課題とされている。本研究では疲労試験を行い、疲労強度の計測と寸法の大小によって生じる寸法効果について評価を行った。実験結果より、強度はかさ密度に依存する傾向が確認された。また、低サイクル数で破断した試験片の特徴を確認するため、走査型電子顕微鏡を用いて破断面を観察した。試験片の破断面には空隙が確認され、RHSCの疲労強度は材料内部に存在する空隙に影響することが明らかとなった。そのため、RHSCの信頼性は空隙制御により、かさ密度を安定させることで得られると示唆される。

#### キーワード

籾殻, 多孔質炭素材料, 疲労強度, 寸法効果, リサイクル

#### 1. 緒言

国内資源の乏しい日本では、地球環境保護あるいは循環型社会形成の視点から、植物系素材、とくに植物の非食部の再資源化が進められている (迫田他, 2001)。籾殻は日本の主食である水稲栽培により毎年秋に定常的に発生し、年間発生量はおよそ190万トンとなる。このうち65%は堆肥、敷料、燐炭などに再利用される一方で、残りの35%は焼却などで処分されている現状にある。籾殻の成分構成は有機成分80 wt.% (炭素: 98%)、無機成分 (ケイ素: 95%) であり、単純な成分構成となっている。そこで、本研究グループは籾殻焼成多孔質炭素材料 (Rice Hull Silica Carbon: RHSC) を開発した。RHSCは籾殻の植物由来の緻密な多孔質構造を利用した安価でユニークな材料であり、多岐に渡る用途が期待される。また、コア・コンピタンスとして無潤滑・低摩擦・高耐水性を確立しており、摺動部材としての応用が進められている (松尾他, 2012)。

炭素材料は古くから利用されており、工業的には黒鉛電極、発熱体、耐熱材および機械用軸受等に汎用されている。炭素原子は化学結合様式や集合形態の多様性、すなわち結晶性の高い黒鉛から非結晶に近いガラス状炭素等に至る幅広い構造をとり得る。したがって、材料としての特性も多岐に渡って

いる。ほかにも、古くから人為的な処理によって製造された材料のひとつにセラミックスがある。セラミックスは種々の性質、弾性定数、硬度、高温強度、耐食性などの特性において金属材料より優れている。そのため、電子、通信、自動車、医療などの産業基盤を支える重要な材料となっており、その用途は極めて広範囲に及んでいる。

多様な形態を持つセラミックスに多孔質セラミックスがある。多孔質セラミックスは多数の細孔を含有した構造をしており、セラミックスの特性と多孔体の分離、吸着、表面活性を併せ持つ優れた材料である。そのため、フィルターエレメント、触媒担体、吸着剤、断熱材、摺動材料など広範な用途がある (金野, 2008)。一方で、セラミックスは脆性材料であるため、内部に含まれる亀裂や空隙などの欠陥に対する感受性が高く、強度の信頼性が低いという問題がある。そのため、脆性破壊を伴うセラミックスは繰り返し荷重下での疲労は起こらないものだとされていた (堀部, 1997)。しかし、静疲労、繰り返し疲労のどちらの負荷形式においても、材料の強度低下が引き起こされており、その影響は各種セラミックスで大きく異なる。さらに、疲労強度に影響を与える因子のひとつに寸法効果が挙げられる。寸法効果は同じ応力を受けた場合に寸法の大小によって応力勾配が異なり、疲労強度が低下する現象である。しかし、RHSCの疲労現象や強度低下は明らかにされていないため、寸法効果の影響と疲労強度を把握す

る必要がある。

本研究では、脆性材料であるRHSCの破壊強度に対してワイブル分布に基づく信頼性評価を行う。さらに、繰り返し荷重に対するRHSCの疲労挙動を解明する。とくに、RHSCの内部に存在する空隙が強度のばらつきに影響するため、試験片のかさ密度に着目して、最適な評価方法の検討を行う。また、異なる寸法の試験片を用いて、寸法効果をもたらす疲労強度への影響を評価した。

## 2. 供試材

図1にRHSCの製造工程を示す。まず、粉殻（はえぬき、つや姫）75 wt.%に熱硬化性を有するレゾール型フェノール樹脂(DIC株式会社) 25 wt.%を含浸させる。レゾール型フェノール樹脂は熱硬化性樹脂であり、電気的特性、機械的特性が良好である。粉殻の多孔質部にフェノール樹脂を含浸させて炭化することで、フェノール樹脂はガラス状炭素になり強度が上がる。その後、900度の窒素ガス雰囲気中で3時間炭化焼成する。これによって粉殻焼成粉体が得られる。これに再度、粉殻焼成粉体にレゾール型フェノール樹脂25 wt.%を含浸させて加圧成形する。乾燥後に再び窒素ガス雰囲気中で3時間焼成を行う。以上の工程より150 (w) × 75 (d) × 5 (t) mmおよび150 (w) × 75 (d) × 10 (t) mmの成形体 (RHSC) が得られる。寸法効果の影響を評価するため、試験片寸法は70 (w) × 8 (d) × 5 (t) mmと70 (w) × 8 (d) × 10 (t) mmを用いた。

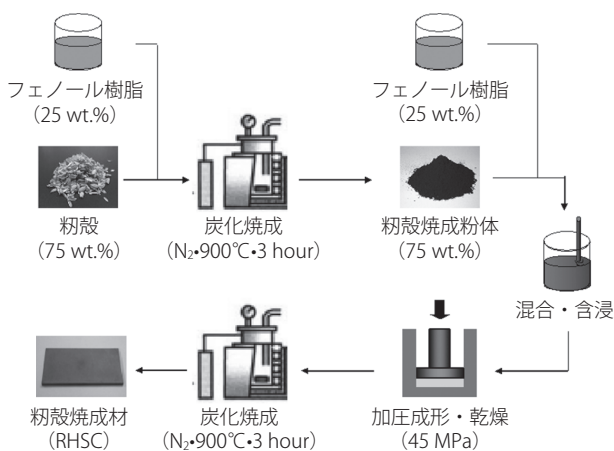


図1：RHSCの製造工程

## 3. 実験方法

### 3.1 曲げ試験

セラミックス材料の強度は、一般に曲げ試験で評価される(David, 1982)。そこで、疲労試験における最大応力の基準値を得るにあたり、曲げ試験によるRHSCの強度測定を行った。曲げ試験は油圧サーボ式強度試験機 (EHV-LV020kl-020, 島津製作所) を用い、JIS-R1664の“ファインセラミックス多孔体の曲げ強さ試験方法”に準拠して、負荷速度を0.5 mm/minで一定、 $n = 20$ として4点曲げ試験にて曲げ強度を測定した。

図2に試験機の支持部および試験片の外観を示す。支持具の内部支点間距離は30 mm、外部支点間距離は60 mmとした。得られたデータから平均曲げ強度の算出およびワイブル分布

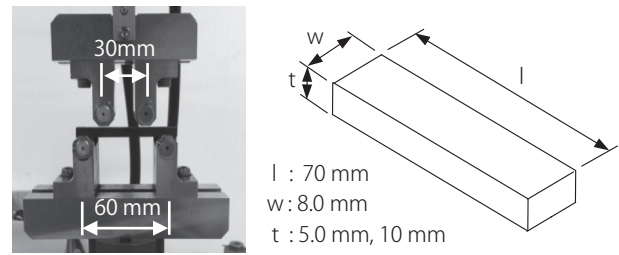


図2：試験片の支持部および試験片の外観

による信頼性評価を行った。曲げ強度は式(1)より算出した。

$$\sigma = \frac{3P(L-l)}{2wt^2} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$ は4点曲げによる曲げ強度、 $P$ は試験片が破壊した時の荷重、 $L$ は外部支点間距離、 $l$ は内部支点間距離、 $w$ は試験片幅、 $t$ は試験片厚さである。

### 3.2 疲労試験

疲労試験は、曲げ試験と同様の試験機および試験片を用い、JIS-R1677の“ファインセラミックス多孔体の室温曲げ疲労試験方法”に準拠して試験条件を設定した。負荷応力波形は周波数40 Hzの正弦波、応力比0.1、 $n = 20$ とした。なお、疲労試験の打ち切り回数は $10^7$ 回とした。また、打ち切り回数内に破壊した試験片の破面観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

### 3.3 信頼性評価

脆性材料の破壊強度に対しては、ワイブル分布に基づく信頼性評価が有効である。このワイブル統計は工学的に用いられ、材料開発や部材設計といった面で重要な評価法である(Weibull, 1951)。これは、脆性材料の破壊が材料内部に存在する欠陥を起点として発生し、強度値が材料の平均的な性質ではなく材料に含まれる最大欠陥によって支配されることに関連している。この方法は最弱リンク理論を基礎としており、均一な応力下において、最悪の欠陥から破壊すると仮定している。なお、ワイブル分布に基づく強度評価は式(2)によって算出される。

$$\ln \ln \left( \frac{1}{S} \right) = \ln \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (2)$$

ここで、 $S$ は生存確率、 $\sigma_0$ は尺度母数、 $m$ はワイブル係数である。尺度母数は材料の平均的な強度であり、ワイブル係数はばらつきの程度を表す。ワイブル係数は、ワイブル確率紙において傾きを表し、ワイブル係数が大きい材料ほど強度のばらつきが小さくなる。

## 4. 実験結果

### 4.1 曲げ試験

図3に各試験片の平均曲げ強度を示す。厚さが5 mmの試験片では23.63 MPa、10 mmでは22.10 MPaという結果が得られた。異なる試験片厚さを元にWelchの $t$ 検定を有意水準5%として行った。 $p > 0.05$ であり平均曲げ強度に有意差はみられな

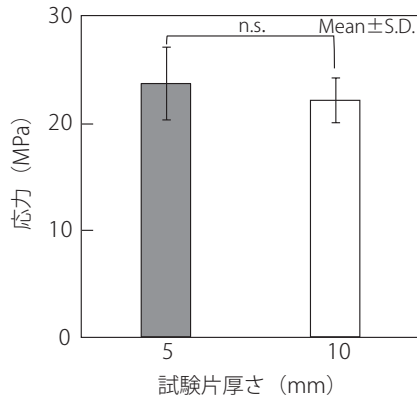


図3：各試験片の平均曲げ強度  
注：n.s.: not a significant

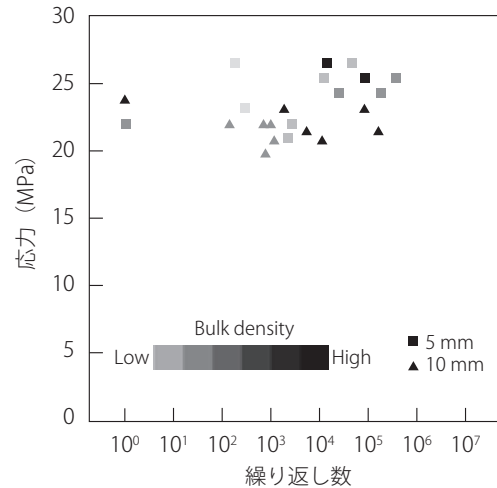


図5：各試験片のかさ密度と疲労強度

かったが、標準偏差はわずかに試験片厚さ5 mmの方が大きい。

図4に曲げ強度のワイブル分布を示す。ワイブル係数は、厚さが5 mmの試験片では7.83、10 mmでは9.85である。ワイブル係数を比較した場合、試験片厚さ10mmのワイブル係数は試験片厚さ5 mmよりも大きい。ワイブル係数の値が大きい材料ほど強度のばらつきが小さいため、試験片厚さ10 mmのばらつきは5 mmに比べて小さい。

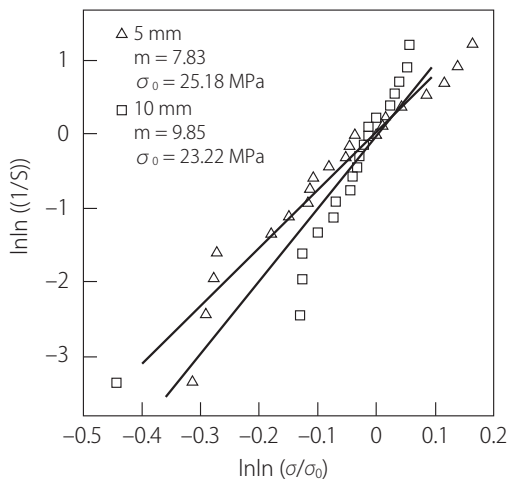


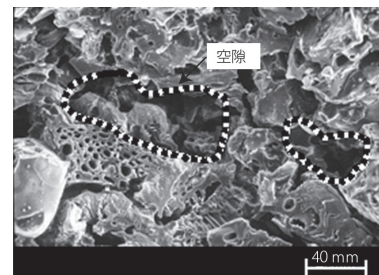
図4：曲げ強度のワイブル分布

#### 4.2 疲労試験

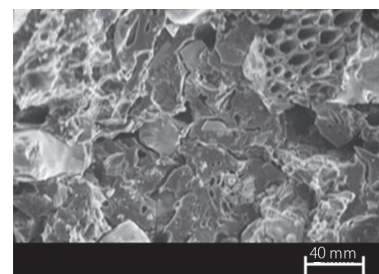
図5に各試験片の疲労強度を示す。プロットした点の濃淡は、かさ密度の大小を表している。また、 $10^7$ 回まで未破断であった試験片を点と矢印で示している。横軸は破断時のサイクル数、縦軸は破断時の応力を示す。ここで、未破断の試験片と低サイクル域 ( $10^0 \sim 10^3$ 回) で破断した試験片を比較すると、かさ密度の大小が破断時のサイクル数に影響している傾向がみられた。また、サイクル数による疲労強度の低下は小さい。しかし、データのばらつきが大きく、同じ荷重を負荷した場合でも、 $10^3$ 回で破断する試験片と $10^7$ 回まで未破断の試験片も確認された。

#### 4.3 組織観察

図6に疲労試験後の破断面の組織写真を示す。(a)は低サイクルで破断したかさ密度の小さい試験片、(b)は高サイクルで破断したかさ密度の大きい試験片の破断面である。(a)と(b)の破断面には大きさの差異が確認され、(a)には最大欠陥に成り得る空隙がみられる。一方で、(b)の破断面には大きな空隙は確認されなかった。



(a)低サイクル数(かさ密度：低)



(b)高サイクル数(かさ密度：高)

図6：疲労試験後の破断面の組織写真

### 5. 考察

#### 5.1 曲げ強度とかさ密度の関係性

厚さが5 mmと10 mmの試験片では平均曲げ強度に大きな差はみられない。また、強度の信頼性評価であるワイブル係数を比較した場合、試験片厚さ10 mmの方が大きい。寸法効果の影響を考慮すれば、寸法が大きい試験片の強度が小さ

くなる。寸法効果による強度低下は、①寸法の違いによる応力分布の違い、②危険にさらされる部分の強度や材質の統計的ばらつきが寸法によって異なることが主要な原因となっている (Murakami, 1993)。しかしながら、多孔質構造を有するRHSCは寸法効果による曲げ強度の低下は確認されなかった。その要因として、材料内部の空隙、すなわちかさ密度が関係していると考えられる。

図7にかさ密度と曲げ強度の関係を示す。かさ密度と曲げ強度は正の直線関係がある。試料内部に発生する応力は多孔質の形態が大きく影響し、空隙の形状や分布が影響因子になる。そのため、試験片厚さ10 mmのワイブル係数が試験片厚さ5 mmに比べて大きな値を示したことは、かさ密度と曲げ強度の相関関係が影響していると考えられる。

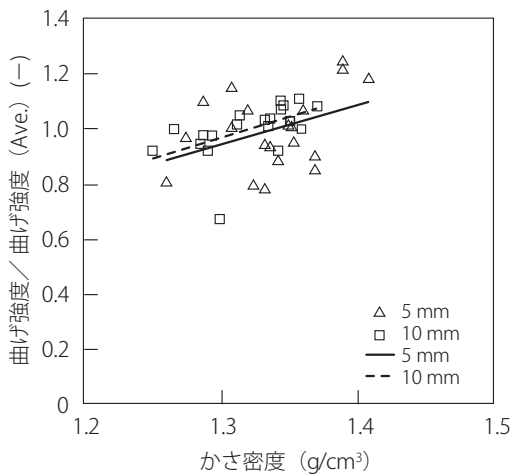


図7：かさ密度の影響を取り除いた疲労強度

## 5.2 疲労強度とかさ密度の関係性

疲労試験において、同じ応力条件の場合でも破断までの回数に差異がみられた。破断時のばらつきは曲げ強度と同様にかさ密度の影響が示唆される。かさ密度が小さい場合は相対的に空隙の占める割合も増加するため、同じ応力条件でも応力集中が引き起こされて破断すると考えられる。実験結果より、寸法の大きい10 mmの試験片が高サイクルの荷重に耐えている。以上の結果から、RHSCにおける寸法効果の最適な評価方法を検討する必要がある。

かさ密度と曲げ強度の関係が明らかになり、線形近似は試験片厚さ5 mmが1.421、10 mmが1.514である。この関係を利用して、疲労試験の結果を近似曲線の数値で除算し、かさ密度の影響を取り除いて疲労強度を評価した。

図8にかさ密度の影響を取り除いた疲労強度の結果を示す。図8では試験片厚さ5 mmと10 mmのプロット点に大きな差異はみられない。そのため、かさ密度の影響を取り除いた5 mmと10 mmの寸法の条件においては寸法効果の影響は確認されない。

## 6. 結言

本研究では疲労試験を実施し、繰り返し荷重に対するRHSCの疲労挙動について評価を行った。得られた結果の要約を以下に示す。

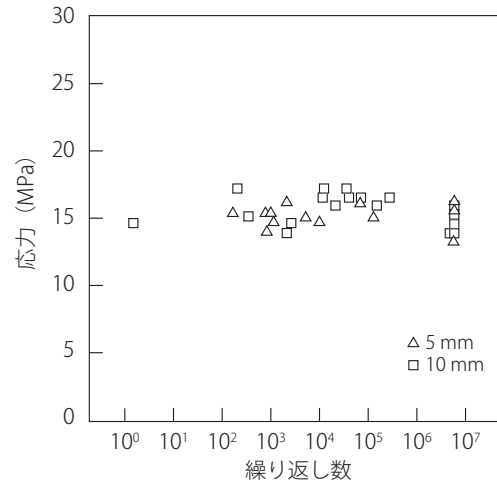


図8：かさ密度の影響を取り除いた疲労強度

- 試験片厚さ5 mmと10 mmの平均曲げ強度はそれぞれ23.63 MPa、22.10 MPaである。ワイブル係数は7.83と9.85である。
- 曲げ強度および疲労強度は、かさ密度と正の直線関係がみられる。かさ密度を低下させる方法としては、製造工程における樹脂含浸工程の改善および焼成温度の制御が挙げられる。
- 試験片厚さ5 mmと10 mmという条件下では疲労強度に大きな差はなく、本研究の条件においては寸法効果の影響はみられない。
- 本研究の実験条件では、疲労強度による強度低下は確認されない。一方で、材料内部の空隙が最大欠陥となり疲労寿命にばらつきが発生する。そのため、材料内部の空隙を制御し、かさ密度を安定させることで信頼性・強度の向上が期待される。

## 引用文献

- David, W. R. (1982). *Modern ceramic engineering properties, processing, and use in design*. CRC Press.
- 堀部進 (1997). セラミック系材料の疲労. まてりあ, Vol. 36, No. 9, 889-891.
- 金野正幸 (2008). 「多孔質ファインセラミックス」の産業技術の系統化. 技術の系統化調査報告, Vol. 12, 170-183.
- 松尾裕矢・鶴田俊・熊谷誠治 (2012). 粉殻由来する炭素/シリカ複合材料の摺動特性. 素材物性学雑誌, Vol. 24, No. 1/2, 31-35.
- Murakami, Y. (1993). *Metal fatigue effects of small defects and nonmetallic inclusions*. Elsevier Science.
- 迫田章義・望月和博・安部郁夫・片山葉子・川井秀一・沢田達郎・棚田成紀・中崎清彦・中村嘉利・藤田晋輔・船岡正光・三浦正勝・吉田孝 (2001). ゼロエミッションのための未利用植物バイオマスの資源化. 環境科学会誌, Vol. 14, No. 4, 383-390.
- Weibull, W. (1951). A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 18, No. 3, 293-297.

(受稿：2017年5月17日 受理：2017年6月3日)