籾殻から作製した改良型多孔質炭素材料の耐水性および力学特性[†]

六戸 道明* 久保 聡* 吉田 圭吾*
高橋 武志** 飯塚 博***

Water Resistance and Mechanical Properties of Modified Porous Carbon Materials Made from Rice Hull

by

Michiaki SHISHIDO*, Satoshi KUBO*, Keigo YOSHIDA*, Takeshi TAKAHASHI** and Hiroshi IIZUKA***

Recently, new porous carbon materials have been developed utilizing the natural porous structures of some plant matters. The carbon materials are manufactured by mixing with a phenol resin, pressure forming, drying, and then carbonizing at 900°C. The authors have been studied the carbon material made from the defatted rice bran (RB carbon). However, the RB carbon includes some deliquescent components, and therefore has large hygroscopic expansion and large reduction of the mechanical strengths under wet and aquatic conditions. The low water resistance is associated with the inorganic components of P and K in the rice bran. In contrast, the rice hull does not contain such inorganic components. In this study, the authors proposed the production of the water-resistant rice-hull silica carbon (RHS carbon) from the rice hull and the correcting methods of the low water resistance for the RB carbon. The RHS carbon has low hygroscopic expansion and no reduction of the compressive strengths under aquatic conditions.

Key words: Porous carbon material, Rice bran, Rice hull, Recycling, Inorganic compounds, Water resistance, Mechanical property, Strength

1 緒 言

炭素材料が利用されてきた歴史は古く、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晶質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。¹⁾最近では、カーボンナノチューブ複合材料の研究等も盛んであり、²⁾炭素材料の用途は益々広がりつつある。

その様な中、炭素材料の多様性のひとつとして、岡部・斉藤らによって開発されたウッドセラミックス³⁾がある。ウッドセラミックスは廃材の再利用にもつながり、資源の有効利用に貢献している。また、この製造法を応用することにより、天然の植物組織の持つ多孔質構造を利用して容易に安価な多孔質炭素材料を製造する技術が確立されている。⁴⁾これらの多孔質炭素材料は、摺動材料や電気材料として、^{5)~7)}実用化に向けた研究がなされている。

著者らを含む研究グループは、国内における年間発生量が90万トンの米糠に着目し、その有効利用について検討してきた。⁸⁾そして、米糠油抽出後に残る脱脂糠を利用し、それにフェノール樹脂を含浸し、炭化焼成して得られる多孔質炭素材料の製造に成功している。

米糠焼成多孔質炭素材料(米糠焼成材)に関しては、これまで摩擦摺動性⁹⁾や基本的な強度特性¹⁰⁾の測定が行

われ、ばらつきの評価や破損の基本的なメカニズム⁸⁾について検討されている。その結果、米糠焼成材が工業材料としてさらに普及するためには、耐水性等の耐環境性や射出成形性の改善等の課題を克服することが不可欠であることが明らかになってきている。また、米糠と同様に籾殻についても、天然の植物組織が持つ多孔質構造を有する炭素材料としての有効利用が期待されている。

そこで本研究では、米糠焼成材および新規に開発する籾殻焼成多孔質炭素材料(RHSカーボン)の耐水性について検討する。さらに、RHSカーボンについて圧縮強度、曲げ強度および破壊靱性値の測定を行い、力学特性を評価する。

2 供試材および実験方法

2・1 供試材

Fig. 1にRHSカーボンの製造工程を示す。米糠焼成材も同様の製造工程により作製される。まず、籾殻あるいは脱脂糠に熱硬化性のフェノール樹脂を25mass%一次含浸させて乾燥後、窒素ガス雰囲気中で3時間焼成する事によって米糠焼成粉体を得る。さらに、これにフェノール樹脂を25mass%二次含浸させて加圧成形または射出成形し、乾燥後、窒素ガス雰囲気中で焼成する。

従来から製造している米糠焼成材では、一次および二次含浸させるフェノール樹脂として、塩基性触媒下で反応させて生成するレゾール型を使用している。このレゾー

† 原稿受理 平成18年6月26日 Received June 26, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 山形大学大学院 〒992-8510 米沢市城南, Graduate Student, Yamagata Univ., Jonan, Yonezawa, 992-8510

** 三和油脂(株) 〒994-0044 天童市一日町, Sanwa-Yushi Co. LTD., Ichinichi-cho, Tendo, 990-0044

*** 山形大学工学部機械システム工学科 〒992-8510 米沢市城南, Dept. of Mech. Eng., Yamagata Univ., Jonan, Yonezawa, 992-8510

Fig. 1 Making process of RHS carbon.

ル型フェノール樹脂には Na を含む溶媒が用いられている。このため、焼成して得られる米糠焼成材には、この Na が Na_2CO_3 や Na_3PO_4 などの潮解性や吸湿性を有する物質として存在する。¹¹⁾

本研究では、米糠焼成材は従来の方法で一次含浸を行い、二次含浸の際に、レゾール型フェノール樹脂を用いて加圧成形した米糠焼成材 (R-CRB) と、Na を含む溶媒を用いないノボラック型フェノール樹脂を用いて加圧成形した米糠焼成材 (N-CRB) の 2 種類を作製した。この他に、水溶性の無機成分除去による耐水性改善効果を確認するため、米糠焼成粉体にクエン酸洗浄処理を施した後に、レゾール型樹脂やノボラック型樹脂を二次含浸し、成形した試料も作製した。RHS カーボンの製造に際しては、フェノール樹脂は一次含浸、二次含浸ともレゾール型フェノール樹脂を用いた。

加圧成形で作製された初殻焼成材 (CRHS)、R-CRB および N-CRB の形状は $150\text{mm} \times 75\text{mm} \times 5\text{mm}$ である。射出成形で作製された成形体 (IRHS) は、最終的に $60\text{mm} \times 12\text{mm} \times 3\text{mm}$ の直方体となる。試験片形状は、膨潤性試験片は $50\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、圧縮試験片は $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 、破壊靱性試験は $5\text{mm} \times 10\text{mm} \times 40\text{mm}$ である。

2・2 実験方法

米糠焼成材および RHS カーボンの耐水性は、膨潤性試験と水中浸漬後の圧縮試験を実施して評価した。Fig. 2 に膨潤性試験の外観を示す。試験片を室温と同じ温度にした純水中に保持し、浸漬時間に伴う試験片の伸びを測定した。変位は長手方向レーザー式変位測定装置で測定した。また、水中浸漬後の圧縮強度は、試験片を純水中に最大 1000 時間浸漬し、取り出して乾燥させた後、最大荷重 5kN の万能試験機を用いて測定した。クロスヘッド速度は 0.5mm/min で一定とし、試験片に生じる変位はレーザー式変位測定装置を用いて測定した。

さらに、RHS カーボンについて組織観察、圧縮試験、曲げ試験および破壊靱性試験を実施した。Fig. 3 に曲げ試験と破壊靱性試験の概要を示す。曲げ試験は日本工業規格 JIS R 1601 を参考にし、4 点曲げ治具を用いて試験を行った。

Fig. 2 Test instrument for hygroscopic expansion.

Fig. 3 Outline of mechanical tests.

破壊靱性試験は JIS R 1607 を参考にして SENB 法に基づいて行った。この試験片への予き裂の導入は、ダイヤモンドカッター（先端曲率半径 0.03mm ）を用いて実施した。

3 実験結果

3・1 組織観察

Fig. 4 に米糠焼成材と RHS カーボンの組織写真を示す。写真の中で、暗い領域は空隙、明るい領域は有機成分や無機成分に対応する。Fig. 4 (a) に R-CRB の組織写真を示す。空隙が均一に分散した組織となっている。小さな空隙は天然の米糠が持つ多孔質構造に由来するもので、大きな空隙は製造時に米糠が収縮してできたものである。Fig. 4 (b) に CRHS を、Fig. 4 (c) に IRHS の組織写真を示す。射出成形して製造した IRHS の組織では、成形時に初殻粉体が破碎されるため、空隙の大きさが小さくなっている。また、IRHS の組織では CRHS に比べ全体的に空隙の均一性が増しているが、稀にやや大きな空隙や、空隙の多い場所と少ない場所が存在する。

3・2 耐水性試験

Fig. 5 に米糠焼成材と RHS カーボンの膨潤性試験の結果を示す。各試料とも浸漬 10 時間以内にひずみは急激に増加し、その後収束する傾向にある。最終的に R-CRB では 0.2%、N-CRB では 0.12%、そして RHSC では 0.08% のひずみに収束した。

Fig. 6 に無機成分除去の洗浄を施した R-CRB と N-CRB

(a) R-CRB

(b) CRHS

(c) IRHS

Fig. 4 Microstructure of RB carbon and RHS carbon.

の膨潤性試験の結果を示す。浸漬後5時間を過ぎると、伸びの速度は低下し、最終的にはR-CRBでは0.14%, N-CRBでは0.07%のひずみに収束した。

Fig. 7にR-CRBおよびRHSカーボンの成分構成を示す。米糠焼成材には米糠に含まれるK, Mg, Pおよびレゾール型フェノール樹脂自体に含まれるNaなどの無機成分が含まれる。これらの成分は、米糠焼成材中に潮解性の K_2CO_3 や Na_2CO_3 、吸湿性の K_3PO_4 や Na_3PO_4 を生成し、それらを含む試料では膨潤性を示すと考えられる。これに対して、籾殻焼成材は30mass%含まれる無機成分中の95mass%が SiO_2 であるために、吸湿性や潮解性を有する化合物は生成されず、膨潤性は低くなる。また、Naを含むR-CRBに対し、これを含まないN-CRBでは膨

Fig. 5 Relationship between immersing time and hygroscopic expansion (R-CRB, N = CRB, CRHS).

Fig. 6 Relationship between immersing time and hygroscopic expansion after clearing treatment (R-CRB, N-CRB).

(a) RB carbon

(b) RHS carbon

Fig. 7 Chemical component of porous carbon material.

潤性が改善され、ひずみを小さく抑えることができる。

さらに、無機成分除去の洗浄処理を施し、予め潮解成分を除去することで膨潤性の大きな改善が見られる。これらの結果から、膨潤性には米糠に含まれる K などによって生成される K_2CO_3 や Na_2CO_3 などの潮解性無機化合物が影響すると考えられる。

Fig. 8 に、米糠焼成材と RHS カーボンの水中浸漬後の相対圧縮強度の関係を示す。R-CRB は浸漬 5 時間後までに急激に強度低下した後、ほぼ一定の強度になる。最終的には、浸漬 1000 時間後において未浸漬のものに比べ 40% の強度低下が生じている。また、含浸させるフェノール樹脂をノボラック型 (N-CRB) に変える事により、強度低下は約 10% に改善する。一方、RHS カーボンは 1000 時間の水中浸漬後も強度の低下はみられない。

Fig. 9 に、無機成分除去の洗浄を施した N-CRB と R-CRB における、水中浸漬後の相対圧縮強度の関係を示す。R-CRB の強度低下は約 15% に改善している。洗浄を

Fig. 8 Relationship between immersing time and compressive strength (CRB, CRHS).

Fig. 9 Relationship between immersing time and compressive strength after clearing treatment (R-CRB, N-CRB).

することによって、水中浸漬後の強度低下を抑えることができると考えられる。N-CRB の場合は、ばらつきはやや大きい、水中浸漬後の強度はほとんど低下していない。以上の結果から、米糠焼成材は含浸させるフェノール樹脂を変え、さらに無機成分除去洗浄処理を施すことにより、耐水性改善が図れることが確認された。

3・3 試験強度

RHS カーボンの圧縮強度の破損確率分布を Fig. 10 (a) と (b) に示す。図中の σ_0 は尺度母数、 m はワイブル係数である。両試料の尺度母数は CRHS で 134.9MPa, IRHS で 213.3MPa である。ワイブル係数は CRHS で 6.1, IRHS で 3.9 である。RHS カーボンの強度は含浸したフェノール樹脂の炭化によって生成されるガラス状炭素により保持されていると考えられる。また、試料内部に発生する応力にはその試料が持つ多孔質の形態が大きく影響すると考えられ、ガラス状炭素の量や空隙の形状・寸法が重要な影響因子になると考えられる。⁸⁾

Fig. 11 に IRHS の曲げ試験結果をワイブル確率紙に示す。尺度母数は $\sigma_0 = 54.1$ MPa, ワイブル係数は $m = 7.92$ である。曲げ強度は圧縮強度のほぼ 1/4 である。また、IRHS の破壊靱性値の尺度母数は $K_{IC} = 0.512$ MPa $m^{0.5}$ である。

Fig. 10 Weibull plots chart of compressive strength of RHS carbon.

Fig. 11 Weibull plots chart of bending strength (IRHS).

4 考 察

RHS カーボンが工業材料として広く普及するためには、機械的特性に対する信頼性の向上が不可欠である。セラミックスの破壊は試料内における最大欠陥から生じると考えられる。本研究で対象としている多孔質炭素材料における欠陥は米糠や粃殻由来の空隙と、製造時に米糠や粃殻粒子間にできる空隙である。とくに、後者のサイズは前者のそれに比べて大きく、形状・寸法のばらつきも大きい。これを把握して制御することは、材料の力学的特性のばらつきを少なくし、材料としての品質向上に有効である。

これまでに、多孔質炭素材料の圧縮強度について、セル構造体を用いた微細組織の解析的検討がなされ⁸⁾以下の関係式が得られている。

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_s} = \frac{1}{3} \left(\frac{L_2}{L_1} \right) \left\{ \frac{1 - \sqrt{1 - (\rho^*/\rho_s)}}{\sqrt{1 - (\rho^*/\rho_s)}} \right\}^2 \quad (1)$$

σ^* は多孔質材料の圧縮強度であり、 ρ^* は多孔質材料の見かけの密度である。 σ_s と ρ_s はセル壁を形成しているガラス状炭素の曲げ強度と密度である。また、 L_1 はセル壁の横方向の長さであり、 L_2 は縦方向の長さである。式 (1) では、圧縮強度 σ_0^* は、アスペクト比 (L_2/L_1) で表される空隙の形状に関する因子と (ρ^*/ρ_s) で表される密度に関する因子より変化することを示している。

そこで、RHS カーボンの試料内における最大空隙を測定した。Fig. 12 に RHS カーボンの空隙率と最大面積との関係を示す。CRHS で空隙率が高く、さらに最大空隙のサイズも大きくなっている。また、CRHS は作製した成形体から切り出す試験片の位置により空隙率の偏りやばらつきが生じており、これは成形体の製造工程に起因していると考えられる。これに対し、IRHS では切り出し位置によるばらつきが小さい。

欠陥として作用する空隙は、式 (1) より大きさの絶対値と併せてその形状の強度に大きく影響すると考えられる。Fig. 13 に RHS カーボンの空隙率測定に用いた組織写真を示す。CRHS、および IRHS とともに成形に伴う異方性は観察されず、(L_1/L_2) はほぼ 1 に近い形状になっている。Table 1 に文献を参照して得たガラス状炭素の力学特

Fig. 12 Relation between porosity and area of maximum pore in RHS carbon.

(a) CRHS

(b) IRHS

Fig. 13 Microstructure of RHS carbon.

Table 1 Mechanical properties of glassy carbon¹⁰⁾ and RHS carbon.

	Density [g/cm ³]	Compressive strength [MPa]	Bending strength [MPa]
Glassy carbon	$\rho_s = 1.5$	$\sigma_c = 250$	$\sigma_s = 150$
RHS carbon	$\rho^* = 1.1 \sim 1.3$	$\sigma^* = 100 \sim 170$	40~70

性値¹²⁾を示す。Fig. 14 に式 (1) と Table 1 から算出した解析結果と実験結果の比較を示す。縦軸はガラス状炭素の圧縮強度 $\sigma_c = 250$ MPa で無次元化している。式 (1) と実験結果の傾向はほぼ一致していることがわかる。

Fig. 14 Effect of relative density on compressive strength in RHS carbon.

5 結 言

脱脂糠を用いて作成した米糠焼成多孔質炭素材料と RHS カーボンの膨潤性および水中浸漬後の圧縮強度を測定して耐水性の評価を行った。また、RHS カーボンの組織観察、圧縮強度、曲げ強度および破壊靱性値力学的強度を測定した。得られた結果の要約を以下に示す。

(1) 米糠焼成材の膨潤性は 0.2% であったのに対し、粉殻焼成材では 0.08% の低い値になった。

(2) RHS カーボンにおいては、水中浸漬後の圧縮強度の低下が殆ど無く、米糠焼成材より耐水性が優れている。

(3) RHS カーボンの組織内における空隙率および最大空隙の分布は、射出成形のほうが圧縮成形に比べて均一な成形体を得られる。射出成形した RHS カーボンの圧縮強度は約 210MPa、曲げ強度は約 54MPa、そして破壊靱性値は約 0.5MPam^{0.5} になった。

(4) Na を含まないノボラック型フェノール樹脂を用いることによって、耐水性の優れた焼成材料を製造することができる。

参 考 文 献

- 1) H. Honda and K. Kobayashi, "Haiteku tanso-zairyou (in Japanese)", p.1 (1987) Kogyo-chosakai, Japan.
- 2) M. Okuyama and T. Tomimura, "Flame Synthesis of Carbon Nanomaterials by Combustion Enhancement Using Radiative Energy Recirculation", Journal of the Combustion Society of Japan, Vol.47, No.142, pp.270-275 (2005).
- 3) T. Okabe, "Woodceramics (in Japanese)", p.84 (1996) Uchida Roukakuho, Japan.
- 4) S. Ishihara, "Wood Charcoal as Functional Carbon Material", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.48, No.5, pp.473-482 (1999).
- 5) H. Iizuka, M. Fushitani, M. Ohtsuka, T. Okabe, K. Saito and K. Hokkirigawa, "Mechanical properties of porous carbon materials i.e. woodceramics", Journal of Materials Science Letters, Vol.15, pp.1770-1772 (1996).
- 6) K. Hokkirigawa, T. Okabe and K. Saito, "Wear Properties of New Porous Carbon Material : Woodceramics", Journal of Porous Materials, Vol.2, pp.237-244 (1996).
- 7) K. Shibata, K. Kasai, T. Okabe and K. Saito, "Development of Porous Carbon Material 'Woodceramics' ", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.44, No.498, pp.284-287 (1995).
- 8) H. Iizuka, G. Kato, K. Igarashi, S. Shikano and T. Takahashi, "New Porous Carbon Material made from Rice Bran", Proceedings of the 3rd International Conference of Material Resources, pp.23-24 (1998).
- 9) K. Hokkirigawa, S. Shikano and T. Takahashi, "Development of Hard Porous Carbon Materials" RB Ceramics "Made of Rice Bran" Proceedings of 3rd International Conference on Ecomaterials, p.37, pp.132-135 (1997).
- 10) H. Iizuka, G. Kato, K. Igarashi, S. Shikano and T. Takahashi, "Mechanical Properties of a Porous Carbon Materials made from Rice Bran", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.49, No.6, pp.625-630 (2000).
- 11) S. Kubo, H. Iizuka, Y. Shibata and S. Shikano, "Improvement of Water Resistance in Porous Carbon Material made from Rice Bran", Proceeding of the 5th International Conference of Material Resources, p.24 (2005).
- 12) H. Iizuka, M. Fushitani, T. Okabe and K. Saito, Journal of Porous Materials, Vol.6, pp.175-184 (1999).