

# 北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL  
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第59号

平成5年3月

特別研究終了報告書

ファインセラミックス原料の省エネルギー的  
製造技術に関する研究

工業技術院

北海道工業開発試験所

## 特別研究報告書

# ファインセラミックス原料の省エネルギー的 製造技術に関する研究

研究期間

昭和63年度～平成4年度

研究担当者

河端 淳一, 植田 芳信, 下川 勝義

鈴木 良和, 本間 専治, 武田 詔平

佐山 惣吾,

# 目 次

はじめに

## 第 1 章 靱殻の利用及び炭化物の性状

- 第 1 節 靱殻の利用とその経緯 ..... (1)
- 第 2 節 靱殻及びその炭化物の性状 ..... (5)
- 第 3 節 靱殻炭化物の調製 ..... (13)

## 第 2 章 振動流動層

- 第 4 節 振動流動層のコールドモデル実験 ..... (22)
- 第 5 節 振動流動層の試作及び改造 ..... (26)

## 第 3 章 ファインセラミックスの合成と焼結試験

- 第 6 節 SiC 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の合成 ..... (33)
- 第 7 節 焼結試験とその物性 ..... (48)

ま と め ..... (56)

研 究 成 果 ..... (59)

英 文 概 要 ..... (61)

## はじめに

ファインセラミックスの技術開発は、科学技術会議の第12号答申において新素材の重要な研究開発分野として強く指摘され、また、北海道の地域振興政策として、セラミックス関連のニーズに対する基礎技術の必要性が求められた。これを背景として当所では、昭和60年度より62年度まで特別研究「農産廃棄物の工業原料化に関する研究」を実施し、粃殻中に活性なシリカが多く含まれていることに注目し、これの有効利用について検討を行った。

本研究はそれらが発展して、昭和63年度より平成4年度までの5年間、指定研究「ファインセラミックス原料の省エネルギー的製造技術に関する研究」と題して、粃殻に含まれる活性なシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）を用い、炭化ケイ素・窒化ケイ素等のファインセラミックス原料を製造する技術の確立を目的として研究を行った。具体的には、1550℃で運転可能な振動流動層反応装置を開発すること、並びにファインセラミックス原料及び焼結体を省エネルギー的に製造することを目標として研究を行った。

本報告は、これらの研究成果を3章7節の構成でまとめたものである。

# 第1章 籾殻の利用及び炭化物の性状

## 第1節 籾殻の利用とその経緯

下川 勝義, 関口 逸馬

ケイ素を多く含む植物の中には、籾殻の他に同じ稲科の多年草で水辺に自生する葦が知られている。葦は全世界に広く分布しており、中国には広大な葦の群生地がある。しかし、これを工業原料として、いつまでも栽培する事には疑問がある。それは、現在すでに広大な土地から得られている副産物である籾殻に対して、新しく葦を主栽培する事を目的にすると環境や自然界の調和を乱す事となるためと、すでに自然を破壊しない程度の小規模な利用、例えばスタレ等に利用されているからである。

米は全世界の1/3の人間が主食としており、この人達がいる限り、毎年必ず生産され、さらに、副産物として籾殻も又毎年必ず産出することになる。このことは、籾殻を工業原料として利用できる可能性を示している。また、この籾殻は太陽によって毎年得られるクリーンなバイオエネルギー型資源であり、地中に眠る枯渇型資源と異なり、再生産型資源として見る事ができる。まず、世界の籾米 (paddy) 生産量は約4億7000万トンといわれ、このうち、籾殻は (Rice Husk) は9400万トン生産 (品種によっても異なるが、玄米生産量の約18~20%と仮定) されている。特に、日本、インド、中国を初めとするアジア諸国だけで、世界の90%を生産、消費されていると言われている。表1に日本の米収穫量を示したが、全国では毎年約1000万トン (籾殻200万トン)、北海道では毎年約80万トン (籾殻16万トン) 生産されている。

籾殻の組成分析の代表例を表2に示した。この籾殻成分値は、気候、地理的条件等により、また、研究者によつて、かなりの幅があるが、この籾殻の中には、未利用の炭化水素化合物が有機資源として、全国の籾殻産出量の約65%に当たる130万トンのセルロース、ヘミセルロースが含まれている。一方、無機資源としても米の品種あるいは地

表1 日本の米収穫量

年次	北海道	全国
	米収穫量 (t)	米収穫量 (1000t)
昭和56	598.300	10.259
57	726.500	10.270
58	522.000	10.366
59	852.900	11.878
60	815.100	11.662
61	832.100	11.647
62	708.100	10.627
63	763.100	9.935
平成元年	779.500	10.347
2	789.700	10.499

(北海道年鑑 1992年版)

表2 籾殻の組成分析値

組成分析値	
リグニン	20%~34%
セルロース	24%~39%
ヘミセルロース	17%~26%
シリカ (SiO <sub>2</sub> )	13%~29%
構成糖の分析	
ペントース	~25%
ガラクトース他	~6%
脂肪分及びワックス類 (エタノール可溶分)	~2%

理的条件等によりケイ素含有量は異なるが、粃殻中の約13~29%が灰分として含まれ、さらに、この灰分中には約87~97%以上の二酸化ケイ素（シリカ； $\text{SiO}_2$ ）が含まれている。また、このシリカは、粃殻の外表皮であるクチクラ層と内表皮の内部に多く含まれており、炭素とケイ素とが原子、分子オーダーで結合していると考えられる。このことは炭化ケイ素、窒化ケイ素合成に有利に動くことが考えられる。

粃殻のおもな利用について大きく分けると、(1)生の粃殻を利用する方法、(2) 燃焼して熱と灰（ $\text{SiO}_2$ ）を利用する方法、(3) 粃殻炭化物として利用する方法がある。まず、粃殻の性質として、他の有機物に比べて腐食しにくく、耐久性が高く粃殻の形状を長期間保持するため、いつまでも透水性を保つ性質がある。また、価格が安く毎年大量に入手できる（ライスセンターからの引き取り価格は30円/ $\text{m}^3$ と予測されている）。などの理由から、暗渠等の資材として利用されていた。このことは逆に腐食（2~3年かかる）しにくいため、堆肥としての利用は低かった。

しかし、前述のごとく、未利用の炭水化物資源

あるいは無機物質（ $\text{SiO}_2$ ）資源として毎年莫大な量が生産されている。現在、高純度（太陽電池等）のシリカ源として利用あるいは輸入されているケイ素量は約12万トン前後と言われており、もし、粃殻中のケイ素を利用すれば国内だけの粃殻で十分足り得るものと考えられる。

一方、現在の産業が望む、資源に対するニーズは、セラミックス産業の高度化に伴い、高品質化の追求、新しい原料資源の開発へと向かい、さらに、円高による輸入の拡大等、原料資源をめぐる状況は大きく変化しつつある。これらのことから、従来の枯渇型資源とは異なる再生可能型資源として、粃殻が利用されるための条件は、その特徴をいかに評価し、利用技術に結び付けていくかが、今後の、工業原料として、伸びていくための大きな課題である。

図1では、粃殻がどのように利用され得るか、または、どのような研究が進められているかなど、その代表例について示した。生の粃殻の利用については、粃殻に約39%も含まれているセルロースを酵素によって分解し、グルコース等を得る方法がある。グルコースシラップは微生物によるタン

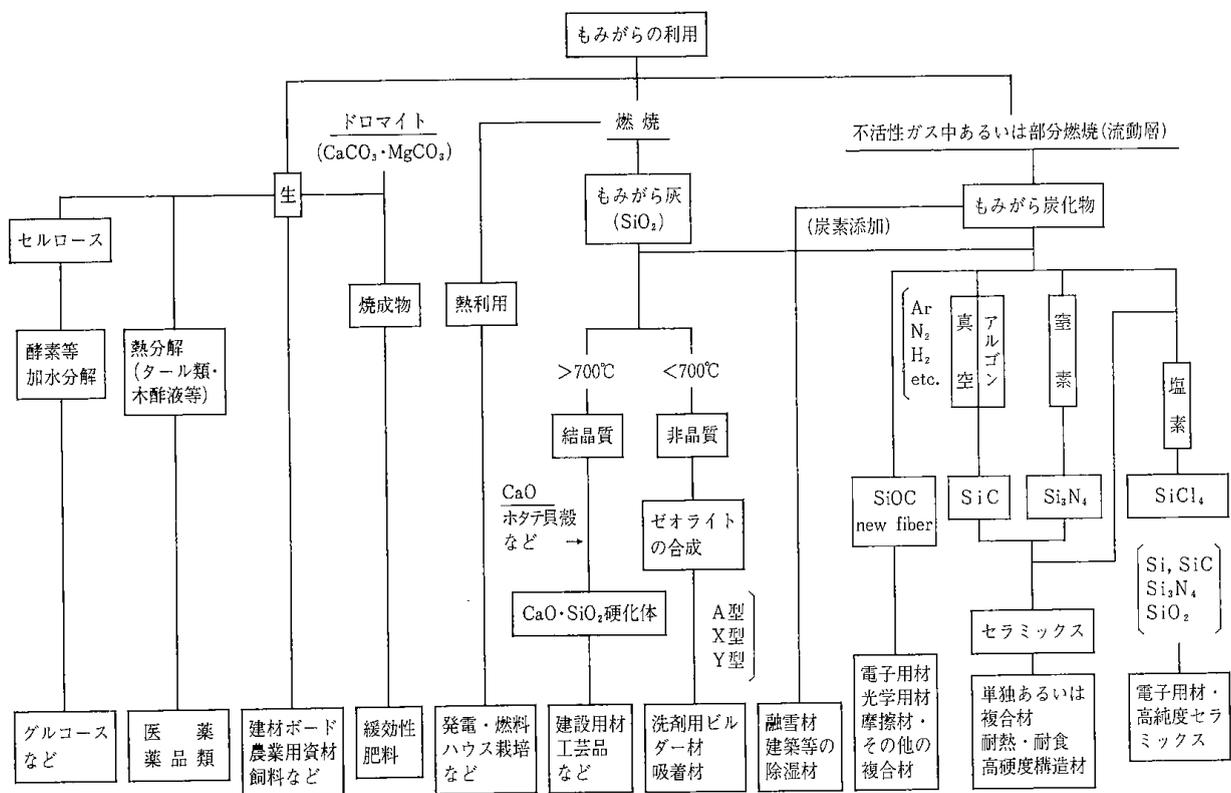


図1 粃殻の利用

バク質の生産、フラクトースの生産、エタノール、アミノ酸、抗生物質等の発酵原料として利用でき、また、熱分解によって得られたタール類及び木酢液と同等物質からは、医薬品や薬品類が得られる。さらに、生の籾殻をそのまま、あるいは微粉碎したものをプレスして建材用ボード、または暗渠や畜舎敷料あるいは家畜の飼料として用いられている。ある会社では、この生の籾殻を10~20%ケーキに加え試食会をした所、通常のケーキと遜色が無かったという報告もある。さらに、ドロマイトや炭酸カリウムを添加し、1000℃以下で焼成することによって、緩効性ケイ酸質肥料として利用することもできる。

籾殻を燃焼させる場合は、熱あるいは籾殻灰( $\text{SiO}_2$ )が回収される。熱利用では、2800~3500 Kcal/kgの発熱量があるため、専用の燃焼器による発電、あるいは燃料として暖房やハウス栽培等に利用されている。籾殻灰( $\text{SiO}_2$ )は、焼成温度や焼成時間によって異なるが、約700℃以上では $\alpha$ -クリストバライト、トリジマイト及び石英として結晶化してくる。

これらは、Ca源であるホタテ貝殻やCaOとのケイ酸カルシウム硬化体を調製し、建設用材や工芸品等に利用することが出来る。また、700℃以下の低温焼成では非晶質の $\text{SiO}_2$ が生成される。これは、反応性に富むためゼオライトの合成等に用いられ、洗剤用ビルダー材や吸着材として利用されている。さらに、一度焼成して得た $\text{SiO}_2$ から、例えばSiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等を合成する方法も考えられるが、新たに炭素源を添加しなければならないし、粉碎、混合等の余分な工程が加わる事と、籾殻炭化物(RHCとする)に比べると反応性が低下するため、好ましくない。そこで、RHCを原料として、SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 及び新しいセラミックス繊維であるSiOCの合成、さらに、高純度化を目的とする塩素化法などの研究が進められてきた。RHCをそのまま利用する場合は、融雪材として、あるいは家屋の湿気を防ぐため床下の除湿材として用いられている。また、適当な賦活を行う事によって極めて高品質の活性炭ができることが最近分かった。

一方、SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスでは、籾殻中に約5wt%程度含まれている不純物を焼結助材として利用できる。この素材は、耐熱、耐食性高硬度

構造材あるいは、熱交換器など強度的に強く、かつ高純度を必要としなくとも良い素材の部分に利用出来る。また、太陽電池に用いる $\alpha$ -Si(非晶質)あるいは電子基板等、高純度を必要とする電子用材には、塩素化法等によって効率良く得られる研究も進められている。また、これらの研究過程の中で新しく、開発された無機繊維であるSiOC化合物も得られており、これは電子用材、光学用材、バイオマスの菌体固定用担体及び触媒等、非常に興味ある物質として現在研究がなされている。

籾殻中のSiからSiCなどを合成する研究は、1975年にCutler氏らによって手掛けられ、その後、米国のShamaらによって研究が進められてきた。その後、籾殻からSiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ウイスキアの合成を軸に数多くの研究がなされてきた。しかし、籾殻及び炭化物の嵩密度が約0.1~0.5 g/mlと非常に小さいため、得られる反応生成物の量が少なく、そのために、反応装置が非常に大きなものにならなければならない、あるいは、RHC原料の粒径が小さいと、粉体生成物の中にウイスキー(約40~60%生成)が生成する。この混合物の状態で焼結体を得ると、粉体とウイスキーが十分に焼結せず、焼結体の欠陥であるクラックの原因となる。これを防ぐために、粉体とウイスキーの分離あるいは微粉碎にするための工程が必要になる。また、固定床において、多量の原料を反応させると、試料層高の低部では試料と反応ガスとが十分に接触せず、反応率が低下したり、あるいは、純度の悪いものが得られたりする。そこで、流動層装置を用いて行う反応も検討された。この装置によるセラミックスを短時間で多量に合成するには、約1600℃以上の反応装置が必要となる。また、通常の流動層装置を用いる場合、ガス流速は、約20~30 l/minの多量の反応ガスを流さなければ流動しないため、高温中での熱のロスが大きく熱容量の大きな超高温用電気炉が必要になるため、実用化には適さない。そこで、検討されたのが振動流動層である。嵩密度の小さい物質を用いても流動化が可能である事から、本研究では密閉型で約1700℃に耐え得る振動流動層装置の開発と、RHCから均質で且つ結晶化度の高いSiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの合成が可能であるか否かについて検討した。

以上籾殻の利用について述べたが、本報で述べ

られていることは、籾殻及び籾殻炭化物の性状を初め、振動流動層装置の試作と改造並びに、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の合成とこれらの焼結体の諸性質についての研究成果をまとめたものである。

#### 文 献

- 1) 北海道年鑑 1992 (平成4年) 版, 北海道新聞社
- 2) もみがら・灰工業利用技術研究会予稿集 日本産業技術振興協会 (1989)
- 3) 下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和, 植田芳信, セラミックス論文誌99, 757-62 (1991)

## 第2節 籾殻及びその炭化物の性状

下川 勝義, 武田 詔平, 本間 専治, 鈴木 良和, 植田 芳信, 関口 逸馬

### 1. 緒 言

籾殻から純度の高い SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を効率よく合成するためには, 籾殻の諸性質を十分に把握する必要がある。そのためには反応装置の試作上の問題点, 合成上の問題点を明かにし, 反応生成物の性状あるいはコスト面への波及を知ることが重要である。本研究では籾殻及びその炭化物の代表的な性質を調べ省エネルギー的にセラミックス製品を合成する指針を得ることを目的として検討した。

### 2. 試料及び実験方法

原料である籾殻を洗浄後, 乾燥粉碎して各実験の供試料とした。籾殻 (RH) を粉碎する場合は振動ミル (VIBRATING Sample Mill TI-100, HEIKO 製) を用い, 籾殻炭化物 (RHC) の場合はトップグラインダーによって粉碎し, フルイによって各粒径に紛級したものを供試料とした。

籾殻炭化物 (RHC) は3つの方法で調整されたものを供試料とした。一つはクン炭で350~400℃でむし焼き状態で調整された市販品である。また, 流動炭化物とは, 第3節で示した方法で調整されたものである。窒素処理による炭化物は以下の方法で調整された。籾殻炭化物 (RHC) を製造するための炭化装置の略図を図1に示した。容器は, 直径8.5cm長さ25cmの深型セパラブルフラスコで, 攪拌器, 熱電対を組み込んだガス導入管, 及び飛散粉末を捕集するエアークонденサーなどを備えている。また, 水分やタール状物質はメタノールドライアイストラップにて捕集した。RHCは, あらかじめ振動ミルで微粉碎した生の籾殻500(g)を前記装置に入れ, N<sub>2</sub>ガスをキャリアーガスとして, 100 ml/min 流し, 電気炉内で加熱処理して得た。この場合の昇温速度は400℃までは, 3℃/min とし, それ以上の温度域では8℃/min の速度で昇温した。また所定の温度で1時間保持した後, 得られた生成物をセラミックス合成用の試料とした。性状を調べるための酸化処理試料作成の場合は, マッフル炉で空气中,

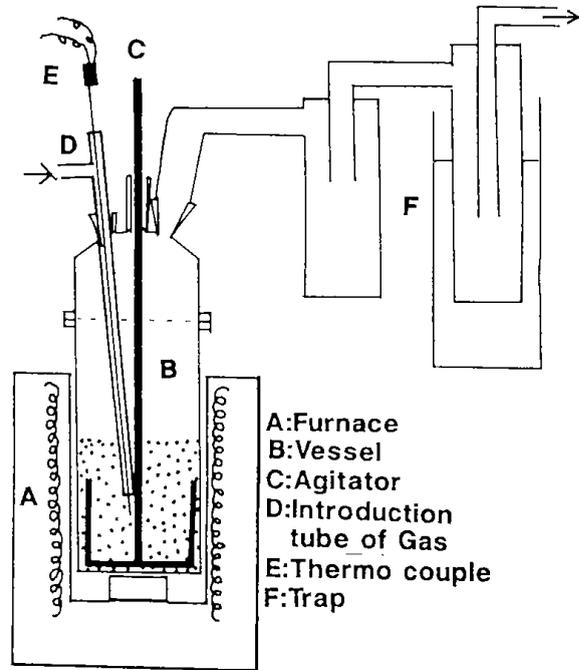


Fig. 1 Schematic arrangement of the apparatus for the carbonization of Rice Husk

650℃-2h 保持して調整した。

籾殻の元素分析値は CH コーダ (柳本製 MT 500 HC), N コーダ (MTN 500) 及び O コーダ (MO 10) によって求め, 籾殻中の二酸化ケイ素値は工業分析 (JIS M8812) によって求めた。各粒径の高密度の値は, 300ml メスシリンダーを用い, 振動を加えてから容積を計り, その後, 重量を測定してから得た値である。熱分析は, 示差熱天秤 (DTA-TG, 理学電気製) を用い, 昇温速度 5℃/min で測定した。X線回折 (理学電気製 MJ 型) では, CuK $\alpha$  線を用い, X線粉末法によって生成物などの結晶構造の変化を解析し同定した。分子構造の解析には赤外線吸収スペクトル (I.R, JASCO, A-702及び日本バイオ・ラッドポラトリーズ K・K 製, FTS-65 DF) を用いて分析し, KBr 錠剤法で測定した。さらに, 微量元素の分析には, 高周波プラズマ発光分光分析装置 (I.C.P, GVM-1000型, 島津製) を用いて測定

Table. 1 Ultimate analysis values of RH and RHC

Sample	Elements (%)				Elements total	Dry Ash (SiO <sub>2</sub> )	TOTAL
	C	H	O	N			
A. Rice Husk	40.57	4.97	33.03	6.08	84.65	14.30	98.95
B. Fluidized Carbide(400°C)	52.70	2.54	8.47	0.60	64.66	32.68	97.34
C. Commercial RHC(350~400°C)	56.63	1.82	7.47	0.45	66.37	32.61	98.98
D. N <sub>2</sub> Process(400°C)	51.43	2.78	9.49	0.69	64.39	34.69	99.08
E. N <sub>2</sub> Process(900°C)	52.57	0.37	1.19	0.66	54.79	44.31	99.10

※Dry Ash: Its silicon dioxide content was determined by the proximate analysis

した。この場合、試料の溶解には、試料0.5gに濃硝酸0.25ml、濃塩酸0.5ml、沸化水素酸の原液1.0mlを加え、耐加圧用テフロン容器に入れ、120°C-1h熱処理して分析用の試料とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 籾殻及び籾殻炭化物の元素分析

表1に籾殻(RH)及び籾殻炭化物(RHC)の代表的な元素分析値を示した。Aの籾殻の場合、炭素は約40.57%を占め、酸素は約33.03%と多く、水素は4.97%、窒素は6.08%であった。この酸素は、熱分解時に、水、木酢液、タール状物質等として分解する。また、この時の灰分は14.30%であった。炭化物では、3つの方法で調製したものの元素分析値を示した。B, C, Dのいずれの炭化物も炭素とSiO<sub>2</sub>量は増加し、そのC/SiO<sub>2</sub>比は約6モル程度である。また、400°C付近の熱処理では、酸素がいずれも7.47%~9.49%残っており、N<sub>2</sub>処理の900°Cでも1.19%含まれている。さらに、水素、窒素もかなりの量が残存している事が分かった。加えて、炭化物中の灰分は、ここでは32.61%~44.31%の値が得られたが処理温度あるいは処理条件によって異なってくる。籾殻中のケイ素はポリサッカライドと結合しているといわれており、この温度では、まだ、生形態での結合が完全に分解されずに残っているものと考えられ、これらのH, O, Nが反応に寄与する可能性を示している。これらについては、後の項で

述べるが、例えば、赤外線吸収スペクトル(I-R)では、C-Hに関する吸収スペクトルが得られ、また、SiC合成でのガス分析の結果では、1550°Cで30分間経過してもH<sub>2</sub>あるいはCH<sub>4</sub>が確認されている<sup>1)</sup>。これは、原子あるいは分子オーダーでの配列や微量元素による触媒作用などが考えられ、これらが反応を活性にする可能性を示唆している。

#### 3.2 RH及びRHCの粒径に対する嵩密度及び灰分含有量の影響

次に、RH及びRHCの粒径による嵩密度及びRHCの灰分含有量の影響について表2に示した。原形の籾殻の嵩密度は0.1g/ccと非常に小さく、セラミックス合成反応を初め、運搬や貯蔵するには非常に不利な条件である。これを粉砕し

Table. 2 Effects of particle diameter for bulk density and ash contents of RH and RHC

		Bulk density (g/cc)		
mesh(μm)		RH(dry)	RHC(dry) (350~400°C)	Ash contents(wt%) (air650°C-2hrs)
1	Original form	0.1	0.115	40.13
2	18~65 (80~231)		0.246	45.82
3	65~100 (231~150)		0.390	45.98
4	100~200 (150~75)		0.459	46.90
5	200 under (-75 μm)	0.25	0.535	50.90

て75  $\mu\text{m}$  以下にしたとしても約0.25g/cc 程度である。また、原形の籾殻は粉碎されにくく、雷カイ機では殆ど無理である。トップグラインダー、振動ミル等の方法もあるが、試料の装置への付着や処理量が少ないなど好ましくない。処理量の大きな圧縮押し出し方式もあるが、これは、籾殻を粉碎するというよりも、籾殻をそのまま押しつぶす方法すなわち、縮小させる方法で、装置の破損が頻繁に起きる。

一方、炭化物にすると、粉碎性は極端に良くなり、殆どの装置で簡単に微粉碎する事が出来る。RHC の嵩密度を示したが、粒径が小さくなるに従い嵩密度が大きくなり、75  $\mu\text{m}$  以下では0.535g/cc の値を示した。さらに、RHC の粒径による灰分含有量では、粒径が小さくなるに従い増加する傾向を示している。

これは、Si 含有量と、嵩密度が大きくなる傾向は、運搬あるいは利用目的に適合する場合などには好ましいが、75  $\mu\text{m}$  以下の粒子になると、2次粒子になる傾向が強くなり、この粒子と粒子が離れると大気中に浮遊するような軽い粒子になり、取扱いが難しくなる。これを防ぐためには75  $\mu\text{m}$  以上の粒径にする必要があるが、この粒径に制御するには、収率(例えば、75~150  $\mu\text{m}$  の粒径のものでは、25~30%程度である)が下がるため、粒径の範囲が広くても、反応などに影響を与えないような反応条件を検討する必要がある。輸送を目的にする場合は、原形の炭化物を軽く圧縮するだけで、容積は約1/3程度になるため、この方法も有効と考えられる。

### 3.3 籾殻灰の性質

次に、籾殻を空气中で燃焼させ籾殻灰 (RHA) を得る場合、白色の  $\text{SiO}_2$  が得られず着色する場合がある。これは、焼成温度あるいは空気量によって未燃炭素あるいは含有していた微量元素が、籾殻灰中の  $\text{SiO}_2$  に付着あるいは反応して黒色、灰色、ピンク色等の様に色が付くことがある。

図2に実体接写による代表的な写真を示した。(a)の黒色や灰色の場合は、空気量が不足すると起こり、未燃の炭素が  $\text{SiO}_2$  の中にとじこめられている様子がわかる。すなわち残存した未燃の炭素の表面に  $\text{SiO}_2$  の膜が生成し、炭素を包み込むように覆っている。この場合再燃焼させても初期の

Table. 3 Analytic values of the trace elements in RHC by ICP analysis

Si(oxide %)	92.51	Mn( $\mu\text{g/g}$ )	1840.0
Al( // )	0.35	Cu( // )	62.6
Fe( // )	0.20	Zn( // )	153.4
Mg( // )	0.48	V( // )	36.3
Ca( // )	0.58	Cd( // )	66.2
K( // )	2.36	Be( // )	2.4
Na( // )	0.89	Cr( // )	157.4
Ti( // )	0.02	Ni( // )	0.0
ig. loss (%)	2.60		
Total(%)		99.99	

\* : Calcination at 650°C-3h

燃焼温度より、さらに高温で燃焼させても、得られる  $\text{SiO}_2$  が非晶質の800°C以下では完全に未燃炭素を取り除くことは難しくなり、黒っぽい灰色あるいは灰色の製品が得られる。また、図2の(b), (c), (d)に着色した燃焼灰の代表例を示したが、これらの  $\text{SiO}_2$  には、赤、ダイダイ、ピンク、黄、茶、青、緑及び灰色など、多彩な色が確認された。これは、籾殻中に含まれている微量元素によるものと考えられ、初期から燃焼温度を高くするか、あるいは低温でも空気量を多くすると、これらの傾向が少なくなるが、微量元素が試料中から消失した訳ではない。そこで、RHC中のICPによる微量元素の分析値を表3に示した。これによると、約15以上の元素が含まれており、特にこの試料では、Kは2.36%も含有している。さらに資料によると、籾殻の中にはUが60ppb、Thが260ppb含まれているという報告もある。

図3には、籾殻およびその焼成試料のX線回折結果を示した。生のモミガラでは、非晶質または微結晶な回折パターンを示している。窒素気流中で処理した試料は、いずれも非晶質である。空気焼成の場合、750°Cでも非晶質である。800°C以上から徐々に結晶化が始まり900°Cでは  $\alpha$ -クリストパライトまたは  $\alpha$ -トリジマイトが生成した。この場合、反応温度と反応時間には密接な相関関係があり、800°C、2h焼成すると  $\alpha$ -クリストパライトが生成してくるが、逆に800°Cでも短時間(1h)であれば、結晶化は起こらない。このように、窒素気流中では900°Cまで、空気中では750°Cまでは非晶質であることが分かった。

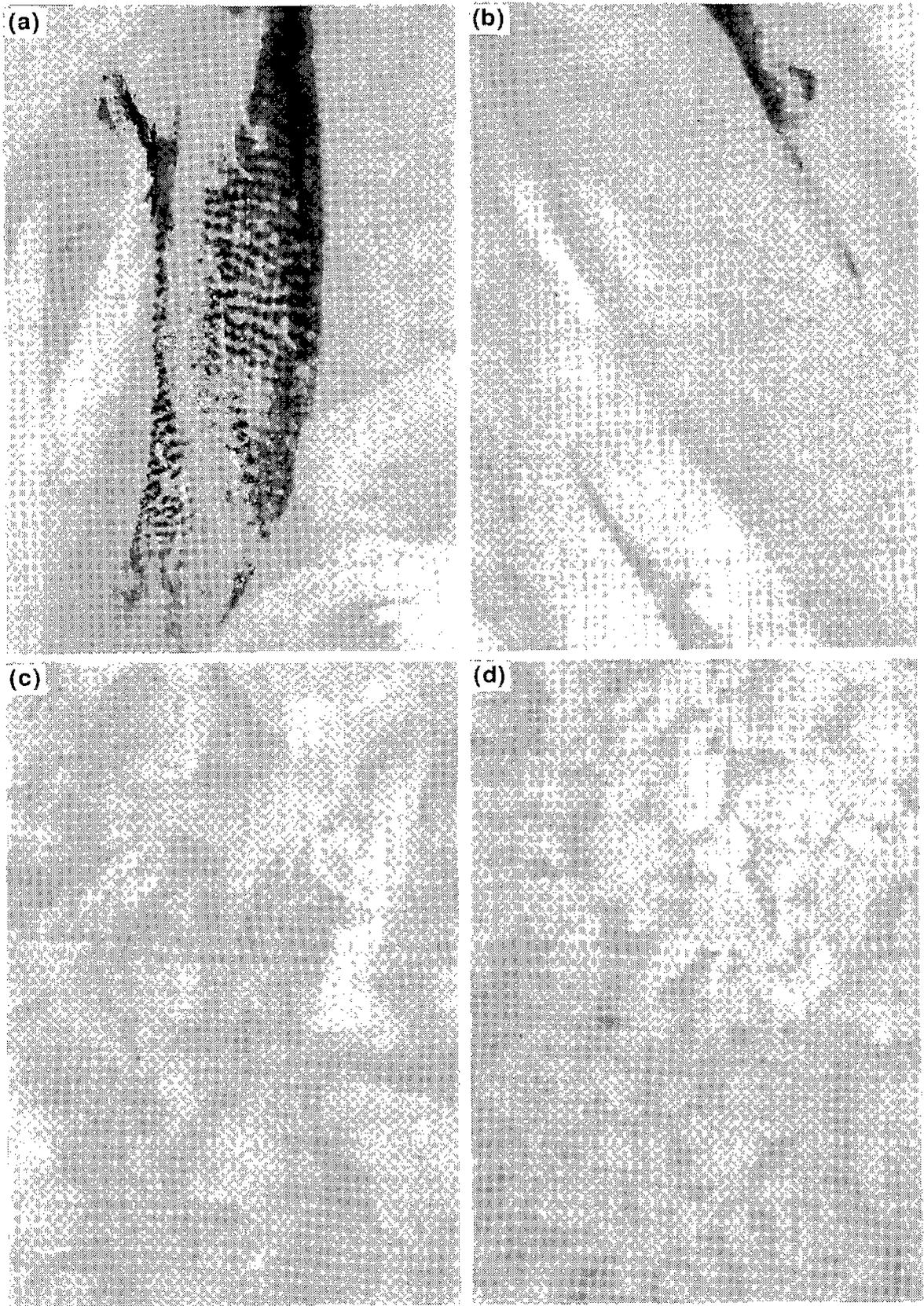


Fig. 2 Macroscopic of RHA

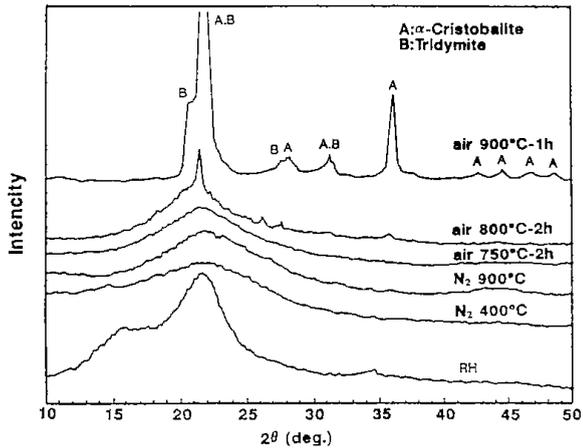


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of the RH and its calcinated sample

### 3.4 低温灰化による籾殻の性質

籾殻の繊維組織のケイ素がどのような形で存在するのかを知るために、低温灰化法によって、炭素のみを燃焼させた。籾殻の低温灰化後のXRDパターンを図4に示した。その結果、その殆どは、

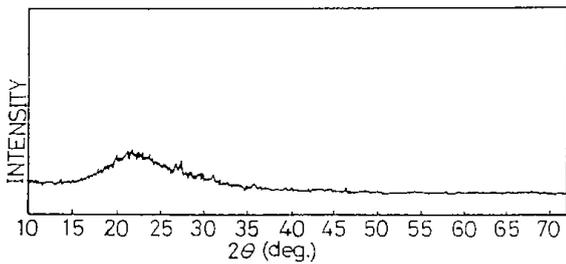


Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of the Rice Husk after the treatment of the low Temperature burning

非晶質な二酸化ケイ素( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ )である。他に微小なピークが現れているが、これは、籾殻中の微量成分によるものと考えられる。また、この試料のSEM像を図5(a), (b), (c)に示した。図5(a)では、完全に灰化した部分で、繊維組織がそのまま $\text{SiO}_2$ になっていることが分かった。また、図5(b)では、灰化した籾殻の全体図を示したものであるが、籾殻がその形状を残したまま灰化していることが、また図5(c)の拡大図では、籾殻が個々の繊維組織を保つままの状態では灰化していることが分かった。図5(c)中の(1)では、繊維組織の肉厚の部分に未焼成炭素が残っていると考えられる部分、(2)では、完全に炭素が燃焼したと考えられる試料について、EPMAによる元素分析を行

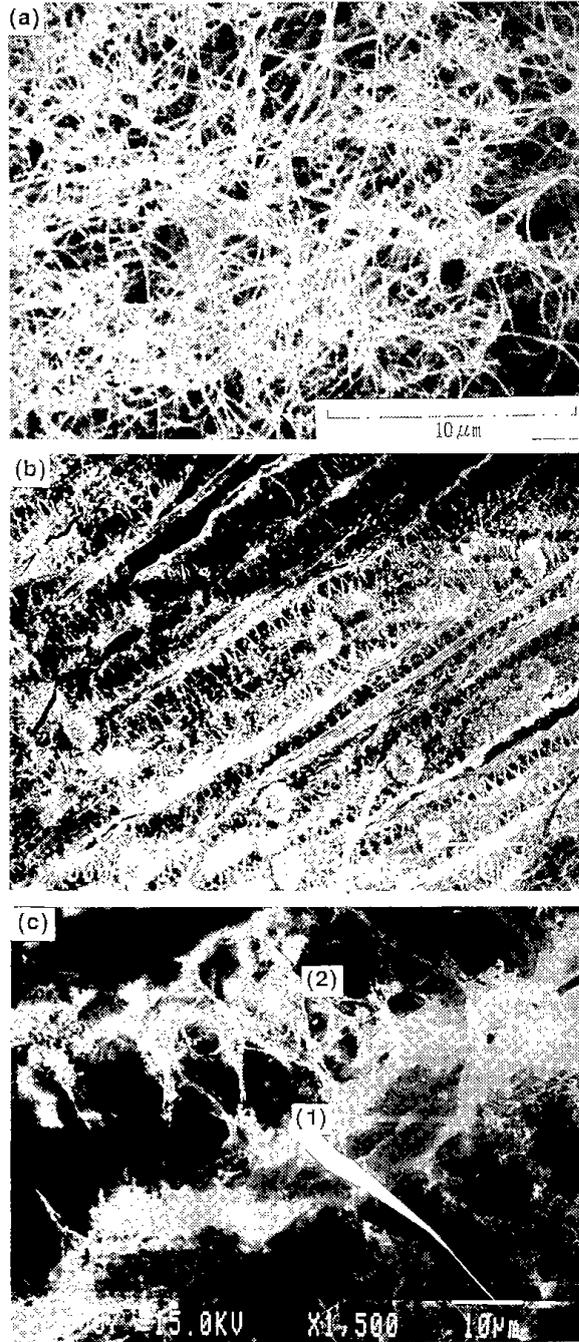


Fig. 5 SEM images of the Rice Husk after the treatment of the low temperature burning

った。その代表例(1)についての結果を図6に示した。さらに、未処理の籾殻と窒素気流中、 $900^\circ\text{C}$  1時間熱処理した籾殻炭化物のケイ光X線による元素分析の結果も合わせて表4に示した。これらの結果によると、未処理あるいは処理後の試料も、表に示したような微量元素が含まれていることが分かった。また、図3(c)の(1)では、未焼成の炭素が検出されたが、(2)では炭素は、検出されな

Table. 4 Analytical results of the Trace elements of RH, RHC and the its sample after the treatment of the low temperature burning

Content elements		
Sampl		
	Main elements	Trace elements
Rice Husk	* Si (O.C.N)	Ca - Ti - Fe Zn Mn Mg Ni - S Cl P Rb Ge
RHC (N <sub>2</sub> 900°C-1hr)	* Si (O.C.N)	Ca K Ti Cu Fe Zn Mn Mg Ni Al S Cl P Rb Ge
low Temperature burning (200°C-24hrs)	** Si. O.C	Ca K Ti Cu Fe Zn Mn Mg - - S Cl P - -

\*:X-ray Fluorescence spectroscopy.  
 \*\*:EPMA analysis.  
 ( ):Chemical analysis.

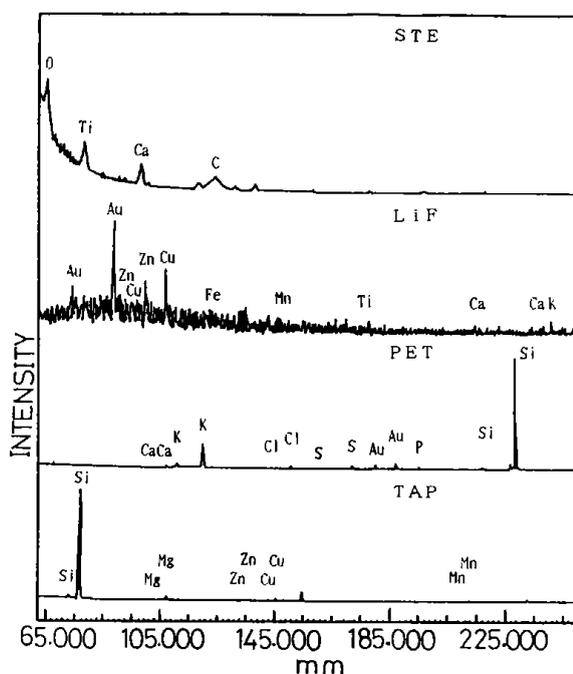


Fig. 6 Analytical results of the elements by EPMA analysis

かったことから、繊維の組織から炭素が消失すると、そのままの構造でケイ素分が残っていることが分かった。このことは、非晶質な二酸化ケイ素が、反応され易い活性な状態にあることを示している。

これらのことは、原形籾殻の炭化物を最適な反応条件で反応させることにより、ケイ素化合物のウイスキーとして容易に合成できる可能性を示唆している。

### 3.5 籾殻の示差熱分析

図7に籾殻の空气中および窒素気流中における示差熱分析結果を示した。空气中では、250°C付近から燃焼による重量減少を示し、350°Cから400°C付近では、タール状物質の燃焼と考えられる発熱反応による重量減少が認められる。その後、1300°C付近まで変化なく、最終的には85wt%の重量減少を示した。窒素気流中では複雑な熱変化を示した。例えば、285°Cでは発熱反応で46.1%減少、320°Cでは発熱反応で5.6%減少、383°Cでは発熱反応で6.1%減少などの結果が得られた。この付近の反応は分解・脱水・脱酸素・炭化などの反応が起こっている領域と考えられる。その後も、重量は漸減しており、~500°Cまででは58.5%減少し、~900°Cまででは66.0%減少した。以上の結果から、試験の供試料とするには、400°Cではまだ揮発性留分が残っており、熱変化の少なくなる500°C以上で処理したものが適当と考えられる。

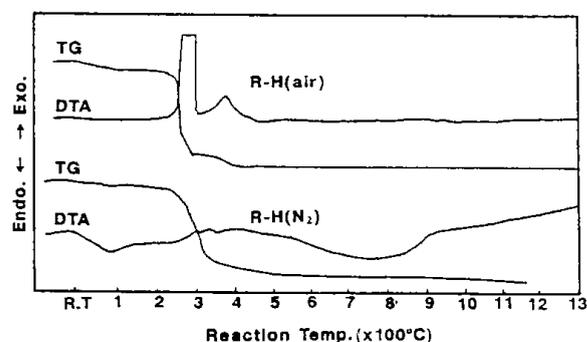


Fig. 7 DTA-TG curves of RH under the atmosphere air or N<sub>2</sub> gas

### 3.6 籾殻の赤外線吸収スペクトル分析

図8と図9には、RH、RHC (N<sub>2</sub>中で炭化したもの) 及びRHAの赤外線吸収スペクトル分析結果を示した。また、比較のために標準物質として、Aerogil Silicaの赤外線吸収スペクトルも示した。第8図では、Aerogil SiliCa (SiO<sub>2</sub>)に、特有な1100, 800, 480cm<sup>-1</sup>の吸収スペクトルが得られた。1100cm<sup>-1</sup>のピークはSi-Oによる伸縮振動, 800cm<sup>-1</sup>はSiO<sub>2</sub>による変角振動, 480cm<sup>-1</sup>はSi-O-Si変角モードに帰属される<sup>2)</sup>。また、1060~1065cm<sup>-1</sup>と1190~1200cm<sup>-1</sup>のブロードな吸収は、SiO<sub>2</sub>の3次元網目構造に帰属される。このように生の籾殻の吸収スペクトルはSiO<sub>2</sub>に非常に良く似ていることが分かる。また、図9の窒素気流中で処理した炭化物も、十分な透過率は得られていないが、標準物質に類似したスペクトルが得られている<sup>3), 4)</sup>。

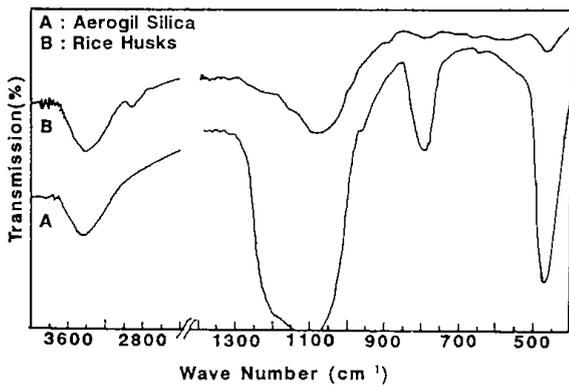


Fig. 8 Analytical results of the infrared absorption spectral patterns of RH and SiO<sub>2</sub>

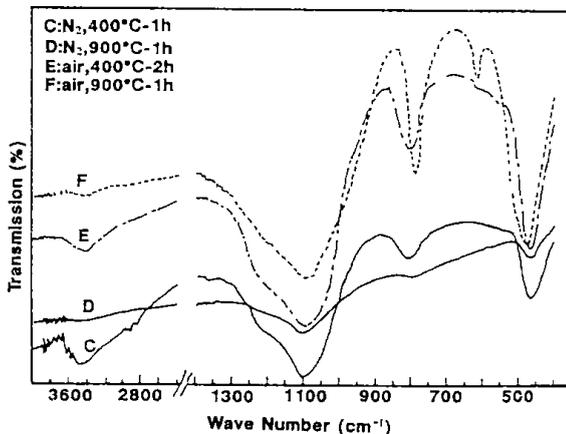


Fig. 9 Analytical results of the infrared absorption spectral patterns of RHC and RHA

生の籾殻とN<sub>2</sub>気流中400℃処理の試料では、SiO<sub>2</sub>特有な吸収の他に2900cm<sup>-1</sup>付近にCH-, CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-振動に関する吸収スペクトルが認められた<sup>5)</sup>。ここで、SiC及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の吸収があるとすれば、SiCでは、900cm<sup>-1</sup>~950cm<sup>-1</sup>(結晶化する程高波数側にシフトする)に大きなブロードな吸収があり、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では、950cm<sup>-1</sup>を初め、1040cm<sup>-1</sup>と580cm<sup>-1</sup>(β-タイプ)が、α-タイプでも他に900cm<sup>-1</sup>と850cm<sup>-1</sup>付近に大きなブロードな吸収が得られる。しかし、ここでは、SiO<sub>2</sub>の変角振動である800cm<sup>-1</sup>の吸収があるがSiO<sub>2</sub>のSi-O伸縮振動である1100cm<sup>-1</sup>との強度比から考えると、SiCあるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の結合は現れていないものと考えられる。これらの結果から、いずれの場合も熱処理による炭化物中にはSi-C, Si-Nなどの結合は確認できなかったことから、炭化温度の条件ではまだ、Si-C, Si-Nの結合は起きていないものと推察される。

### 4. ま と め

籾殻からSiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のセラミックスを合成するために、籾殻及び炭化物の基礎的な性状について検討した。その結果を以下に示す。

(1) 各種の方法で調製したいずれの炭化物もC/SiC<sub>2</sub>の比は約6モル程度である。400℃付近で熱処理した炭化物には、酸素が7.47~9.49%, H<sub>2</sub>では1.82~2.78%含まれており、900℃処理でも酸素1.19%, 水素0.37%含まれていることが分かった。また、窒素は処理温度に関係なくほぼ一定の値を示している。また、400℃処理の試料中に含まれる灰分は、約32~35%程度であるが、熱処理温度が高くなると、さらに、灰分含有量が多くなることが分かった。

(2) 乾燥した原形の籾殻の嵩密度は約0.1g/ccで、75μm以下に粉碎したもので0.25g/ccである、炭化物では0.115~0.535g/ccと粒径が小さくなるに従い、嵩密度が上昇した。粒径の違いによる灰分含有量は、粒径が小さくなるに従い増加する傾向を示すことが分かった。

(3) 籾殻灰は、焼成条件(温度, 空気量)によって、金属元素, 炭素などの影響により、各種の着色した生成物の得られることが分かった。また、熱処理による籾殻中のSiO<sub>2</sub>は、N<sub>2</sub>気流中では900℃, 空気中では750℃までは、非晶質であるこ

とが分かった。

(4) 粃殻の低温灰化実験により、粃殻の繊維組織がそのまま $0.1\mu\text{m}$ 以下の非晶質な $\text{SiO}_2$ 繊維になっていることが分かった。また、この時の灰化試料は真白であったが、粃殻中に含まれている微量金属元素がそのまま含有していることが分かった。

(5) 赤外線吸収スペクトルによる炭化物の分子構造の解析結果からは、 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{N}$ などの結合は確認できなかった。

## 文 献

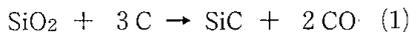
- 1) 下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和, 植田芳信, セラミックス論文誌, 100, 1127-1134(1992)
- 2) 奥村清人, 炭化ケイ素材料 —新しい合成法と応用—, CMC
- 3) 菅原義之, 窯業協会誌, 95,117-127(1987)
- 4) E.C.Freemann and W paul, phys. Rev. B18, 4288(1978)
- 5) 中西香爾, P.H.Solomón, 古館信生, 赤外線吸収スペクトル —定性と演習—, 南江堂

### 第3節 籾殻炭化物の調製

本間 専治, 下川 勝義

#### 1. はじめに

籾殻に含まれている反応性の高いケイ素と炭素を利用して、炭化ケイ素 (SiC) を製造できることは Cutler ら<sup>1)</sup>によって報告されている。彼らは、次の反応式により SiC が生成することを明らかにした。



以来、多くの研究<sup>2)</sup>が行われてきている。

一方、その原料となる籾殻炭化物の製造法については、農業用土壌改良材や製鉄工業などへの利用を目的とした報告はあるが、SiC 原料の製造を目的とした研究は少ない<sup>3)</sup>。

SiC 合成の原料として、工業規模で籾殻炭化物を製造する場合には、炭化物中のけい素と炭素の割合を一定の割合に容易に制御できること<sup>4)</sup>品質の安定した炭化物を再現性良く、効率的に製造できることなどが求められる。

本研究では、その製造方法として攪拌式流動炭化炉を応用することを試み、装置特性、操作条件と籾殻炭化物中の C/SiO<sub>2</sub> の関係について調べた。また、得られた炭化物を原料として SiC を合成し、炭化物の評価を行い、最適炭化条件の検討を行った。それらの結果について以下に報告する。

#### 2. 実験装置および方法

##### 2.1 流動炭化

炭化実験に使用した装置の概要を Fig. 1 に示す。流動炭化炉は内径0.083m、高さは1.1mのステンレス鋼製で、外壁にはスタートアップ用の外熱ヒーターを巻いてある。ガス分散板としては、孔径1mm、開孔比0.5%の多孔板を使用した。本装置では、分散板上を攪拌羽根で攪拌して不動粒子の滞留を防止し、流動化を促進させた。羽根は、粒子をかき上げるように攪拌軸に45°の角度で取り付け、回転数11rpmで攪拌した。流動化ガスは、純空気あるいは空気に窒素を混合し、所定の酸素濃度に調整して使用した。原料の籾殻は、分散板から30mmの高さに取り付けられたスクリーフィー

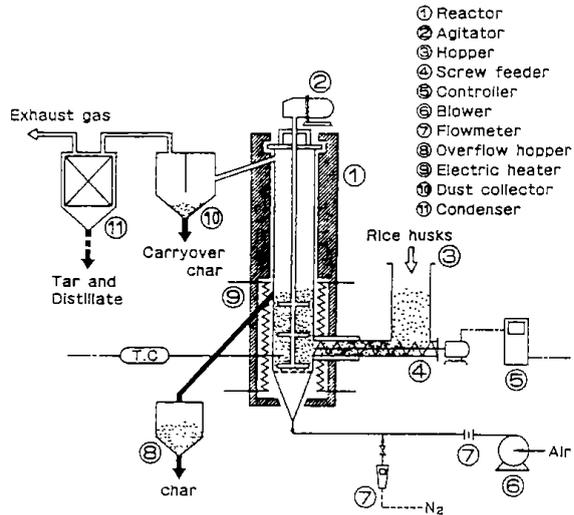


Fig. 1 Schematic diagram of experimental fluidized bed carbonizer.

ダーで、流動層内に供給した。炭化に要する熱は、流動化ガス中の酸素で籾殻を部分燃焼させた熱によって与えた。流動層の温度は、籾殻の供給速度を増減して制御した。すなわち、設定温度より高くなると籾殻供給速度を大きくして炉内を冷却し、設定温度より低い時には籾殻供給速度を小さくした。これらの操作は、流動層温度を熱電対で検出し、制御器よりスクリーフィーダーのモーターの回転数を自動調節することによって行った。炭化物は、分散板から200mmの高さの溢流管から連続的に取り出した。炭化炉の排ガスに伴って炉から飛び出した粒子は、集塵器で捕集して計量した。炭化炉の層内粒子重量は、実験終了後に取り出して計量した。排ガス中の熱分解による留出液とタール分は、水冷式熱交換器で凝縮して回収した。ガス分析は、ガスクロマトグラフ (島津 GC-8A型, GC-6型) によって行った。ガスのサンプリングを、溢流管からの高さ100mmの位置に取り付けたノズルから行った。炭化炉からの排ガス量は、ガス分析による窒素バランスから求めた。留出液に含まれる成分の定性的ピークパターンの分析は、FID 昇温ガスクロマトグラフ (島

津 GC-9A) で行った。

装置の放熱量は次のように測定した。ケイ砂(平均粒径0.48mm)を流動化粒子として用い、流動炭化炉に流動層を形成する。その流動層中に電気ヒーターを埋設し、ヒーターの発生熱で流動層を所定の温度に加熱保持する。流動層の温度及び流動化ガス量が定常になった後に、所要電力量を測定する。その電力量から流動層への加熱熱量  $Q_f$  [MJ/h] = 電力量 [kWh] × 3.6 [MJ/kWh] を得る。

このときの熱収支を次のように考える。入熱として、流動化空気の持ち込む熱量  $Ha_1$  [MJ/h]、流動層への加熱熱量  $Q_f$  [MJ/h]、出熱として、流動化空気の持ち出す熱量  $Ha_2$  [MJ/h]、装置の放熱量  $H_1$  [MJ/h] とすると、熱収支は  $Ha_1 + Q_f = Ha_2 + H_1$  となる。したがって、装置の放熱量  $H_1$  [MJ/h] は次のように求めることができる。

$$H_1 = Ha_1 + Q_f - Ha_2$$

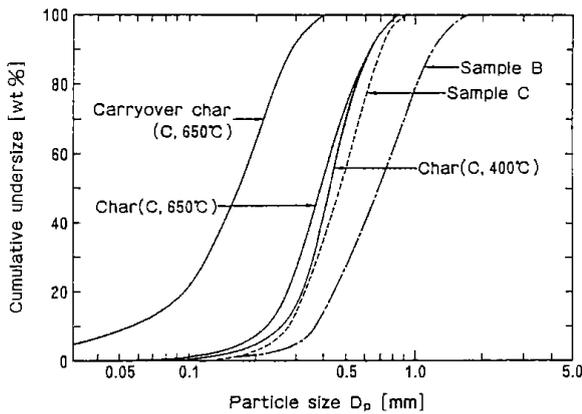


Fig. 2 Size distribution of Rice Husks and their char (bed material).

実験の原料は、原形の籾殻と粉碎籾殻を使用した。粉碎籾殻は、檜崎産業製ハスクマシンHS-62型を使用して原形の籾殻を粉碎後、ふるいで粒度をそろえて調製した。実験に使用した籾殻の粒径分布を Fig. 2 に示した。籾殻の工業分析値、理論酸素量、高発熱量、かさ密度、最小流動化速度および籾殻灰の分析値を Table. 1 に示した。また、主な実験条件を、Table. 2 に示した。

Table. 1 Analyses of Rice Husks.

Sample	A*	B*	C*	D**
Proximate analyses				
Moisture [wt%]	6.0	7.4		10.9
Volatile matter [wt%]	67.4	64.2		62.1
Fixed carbon [wt%]	15.5	15.3		14.7
Ash [wt%]	11.1	13.1		12.3
Theoretical quantity of oxygen [Nm <sup>3</sup> /kg]				
	0.889	0.901		0.879
High heating value [MJ/kg]				
	17.07	15.99		14.78
Particle size [mm]	-1.68	-1.68	-1.00	-
Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]	0.34	0.27	0.30	0.10
Minimum fluidization velocity [m/s]				
	0.33	0.30	0.22	-
Chemical composition				
SiO <sub>2</sub> [wt%]	87.44	89.18		88.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	0.42	0.55		0.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]	0.61	0.16		0.80
CaO [wt%]	0.82	0.50		0.66
MgO [wt%]	0.79	0.46		0.71
Na <sub>2</sub> O [wt%]	0.80	0.71		0.50
K <sub>2</sub> O [wt%]	0.62	2.93		0.59
MnO <sub>2</sub> [wt%]	0.37	0.25		0.14

\* Crushed rice husks.

\*\* Uncrushed rice husks.

Table. 2 Experimental conditions.

Rice husks	A,B	C	D
Reaction temperature [°C]	400~500	400~750	650~700
Fluidizing gas velocity [m/s]	0.36~0.42	0.2~0.41	0.30~0.32
Oxygen concentration [%]	7~14	10~21	21

## 2.2 炭化ケイ素合成用の実験装置

炭化ケイ素合成に使用した実験装置は、横型管状シリコニット電気炉の炉心に、内径60mm、長さ1mのアルミナセラミックス製の反応管を取り付けたものである。アルゴンガスの雰囲気中で反応させるため、反応管内にマスフローメーターで一定流量のアルゴンガスを流通する構造となっている。

実験方法は、籾殻炭化物約5gを、幅40mm、長さ100mmのグラファイト製ポートに充填して、反応管中心部の均熱帯に置き、系内をアルゴンガスにて十分に置換する。その後、一定流量(1 l/min)

のアルゴンガスを流通しながら、1200℃までは10℃/min、1200℃からは3.4℃/minで昇温した。反応条件は、植田らの方法<sup>5)</sup>を参考にして反応温度1570℃、反応保持時間は3時間に決めて行った。反応生成物は、微量のアルゴンガスを流通させながら室温まで冷却した後に、系外に取り出した。この後、遊離炭素、遊離SiO<sub>2</sub>などの不純物を除去して精製した。遊離炭素は、マッフル炉を使用して650℃で3時間、空気雰囲気の下で燃焼させて除いた。この減量分を遊離炭素量とした。遊離SiO<sub>2</sub>は、7%ふっ化水素酸溶液中、室温で24時間処理し、テフロン濾紙でろ過後、蒸留水で十分水洗した。このようにして得られた物を、合成されたSiC製品として重量を求めた。

靱殻、炭化物および生成物中の成分分析は、高周波プラズマ発光分析装置（ICP、島津製作所製GVM-1000型）と粉末X線回折分析装置（CuK $\alpha$ 線、理学電気製）を使用して行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 装置の運転操作

##### (1) 粉碎靱殻Cの場合

原形の靱殻を、粉碎することによって、扱いやすい形状になったことや、かさ密度が原形の靱殻の約3倍になったことにより、靱殻供給のホッパー、スクリーフィーダーでのトラブルは殆どなかった。

実験の運転操作は容易であった。炭化温度 $t_b$ が400℃～500℃の範囲では、攪拌機の補助により、流動化ガス流速 $U_0$ が0.3m/s～0.40m/sの条件において安定に運転することができた。層内温度は設定値の±10℃程度に制御できた。しかし、 $U_0$ が0.36m/sを超える条件では、飛び出し粒子量が著しく増大した。したがって、 $U_0$ は0.35m/s以下にすべきである。 $t_b$ が600℃以上では、 $U_0$ が0.2m/sでも運転が可能であった。これは、Fig. 2の流動層内粒子の粒度分布からも分かるように、炭化温度650℃の層内粒子は、400℃の層内粒子に比べて、炭化が進行して粒径が小さくなったために、低い流動化速度でも運転が可能になったと考えられる。

炭化物や飛び出し粒子の取り出しは、溢流管および集塵器に至る配管の、保温が不完全な場合に、配管内にタールと粒子が付着して、配管の閉塞な

どが発生した。しかし、保温を完備してからのトラブルはなかった。

##### (2) 粉碎靱殻AおよびBの場合

原料の供給、炭化物や飛び出し粒子の取出しについては、粉碎靱殻Cと同様に扱うことができた。しかし、安定な運転状態を形成するためには、 $t_b$ が400℃～500℃において、0.35m/s以上の $U_0$ が必要であった。一方、 $U_0$ が0.42m/sを超える条件では、流動状態が乱れて安定運転が困難であった。これは、装置が小型であるために、スラッキングに類似した現象が発生したためと考えられる。

##### (3) 原形の靱殻の場合

原形の靱殻は、層内で強い偏流が生じるために、そのままでは流動化できない。その理由としては、形状が扁平なことと、その表面に密生している毛によって、粒子間の摩擦が大きくなることが考えられる。ただし、原形の靱殻も炭化され、表面の繊毛がなくなり、流動化が可能になる。

原形の靱殻を原料とした運転では、嵩密度が極めて小さいため、体積基準の供給量は大きくなる。そのために、流動層内の靱殻の供給口付近には、原形靱殻の偏析が発生しやすく、その部分の流動化が困難となる。したがって、靱殻の供給速度が比較的小さい範囲では粒子の混合が良く、安定な運転が可能となる。

本実験では、炭化温度が高いほど供給速度が小さくなるので、炭化温度が650℃～700℃で $U_0$ が0.3m/sの操作範囲で安定な運転ができた。

そのほかの運転操作は粉碎靱殻の場合とほとんど同様であったが、靱殻の供給ホッパー内では、弱い棚釣り現象が間欠的に発生した。これの対策は、装置の安定な運転のためには重要なことである。

### 3.2 流動炭化試験

#### (1) 靱殻処理量

炭化実験における反応酸素量 $G_0$  [kg-O<sub>2</sub>/h]と靱殻の供給速度 $F_m$  [kg/h]との関係をFig. 3に示す。靱殻の供給速度は反応酸素量に比例して増加している。しかし、温度、流動化ガス量、靱殻の発熱量などによって変化しており単純ではない。そこで、次のように余剰熱量を定義して、靱殻の供給速度との関係を整理した。

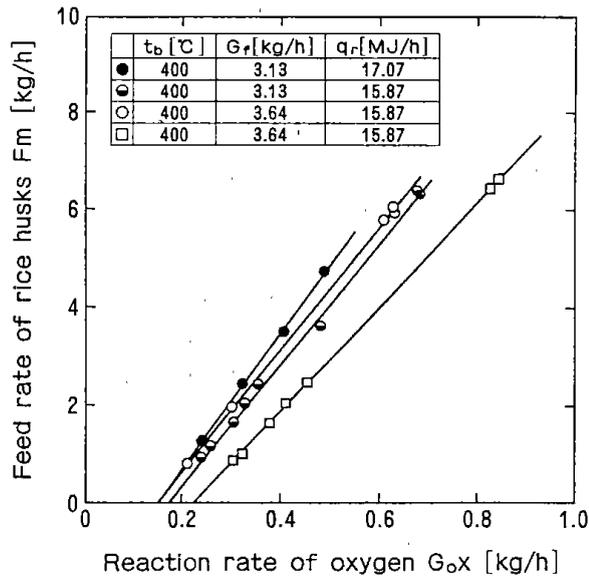


Fig. 3 Relationship between feed rate of Rice Husks and reaction rate of oxygen.

籾殻の部分燃焼熱量を  $H_r$ , 流動化ガスの顕熱を  $H_g$ , 籾殻の顕熱および籾殻の熱分解熱などを包含した余剰熱量を  $H_s$  [MJ/h], 装置からの放熱量を  $H_l$  [MJ/h] とすると, 本実験の熱収支は, 概略次のように表せる。

$$H_r = H_s + H_g + H_l \quad (2)$$

したがって, 余剰熱量は, 次式により求められる。

$$H_s = H_r - (H_g + H_l) \quad (3)$$

ここで, 籾殻の部分燃焼熱量  $H_r$  は, 次式により求められる。

$$H_r = G_o X q_r / A_o \quad [MJ/h] \quad (4)$$

$G_o$ : 供給酸素量 [kg/h]

$X$ : 酸素の反応率 [-]

$q_r$ : 籾殻の発熱量 [MJ/kg]

$A_o$ : 理論酸素量 [kg-O<sub>2</sub>/kg]

また, 流動化ガスを炭化温度まで加熱するに要する顕熱  $H_g$  は, 次式により求められる。

$$H_g = G_f C_{pf} (t_b - t_0) \quad [MJ/h] \quad (5)$$

$G_f$ : 流動化ガス流量 [Kg/h]

$C_{pf}$ : ガスの比熱 [MJ/kg°C]

$t_b, t_0$ : 流動層温度及び室温 [°C]

余剰熱量を求めるにあたり, 装置の放熱量は Fig. 4 に示した実測値を使用した。600°C 以上では, 実測値を外挿して使用した。流動化ガス中の酸素の反応率と炭化温度の関係を Fig. 5 に示した。反応率は, 500°C 以上ではほぼ一定であり, 約

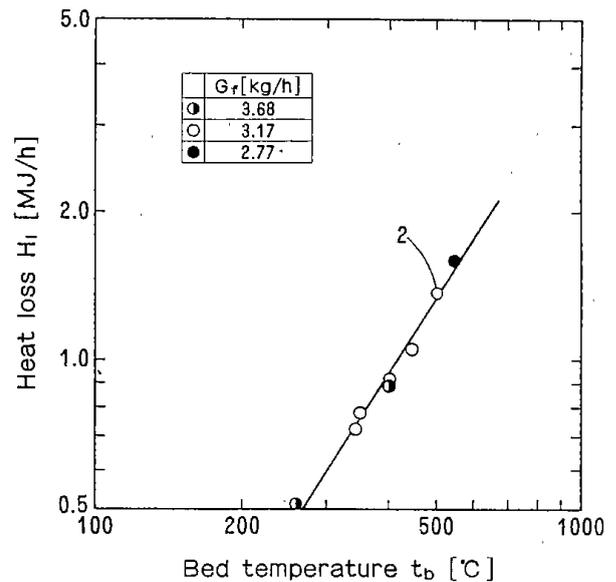


Fig. 4 Heat loss from experimental carbonizer.

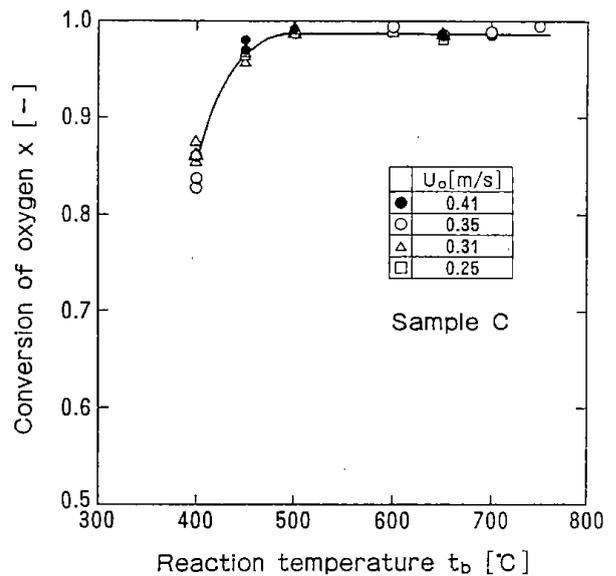


Fig. 5 Conversion of oxygen.

98%以上の値を示した。また, 操作範囲内では, ガス流速による顕著な影響は見られない。

実験から求めた余剰熱量と籾殻の供給速度との関係を Fig. 6 に示す。この図から, 籾殻の供給速度は余剰熱量によって整理でき, 余剰熱量に比例して決まることが分かる。

炭化炉の設計を考える場合, 籾殻を流動化できるガス流速および反応酸素量などが決まれば, 部分燃焼熱量  $H_r$  と流動化ガスの顕熱  $H_g$  を容易に求めることができる。大規模な装置では, 他の熱

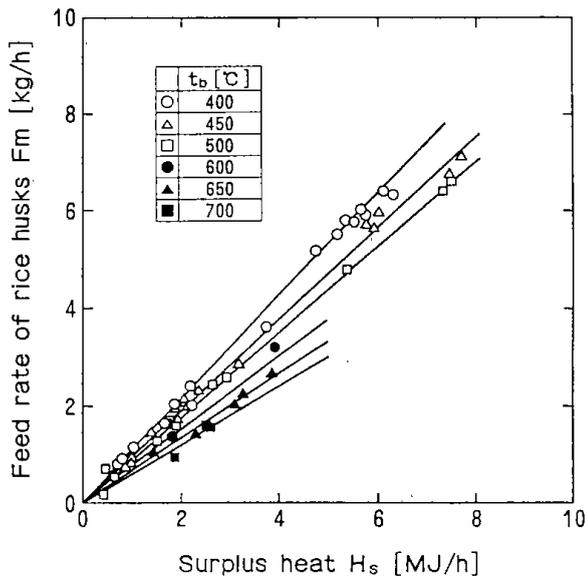


Fig. 6 Relationship between feed rate of Rice Husks and surplus heat.

量に比較して  $H_1$  の値は、無視できる。また、小規模な装置の  $H_1$  は実験装置による値から推算できる。これらの値から余剰熱量  $H_s$  を求めることができるので、Fig. 6 から籾殻の処理量を推定できる。このように、余剰熱量と処理量との関係は、炭化炉のスケールアップに有用な基本的知見となる。

(2) 原料粒子の層内平均滞留時間  
余剰熱量  $H_s$  と原料粒子の流動層内における平

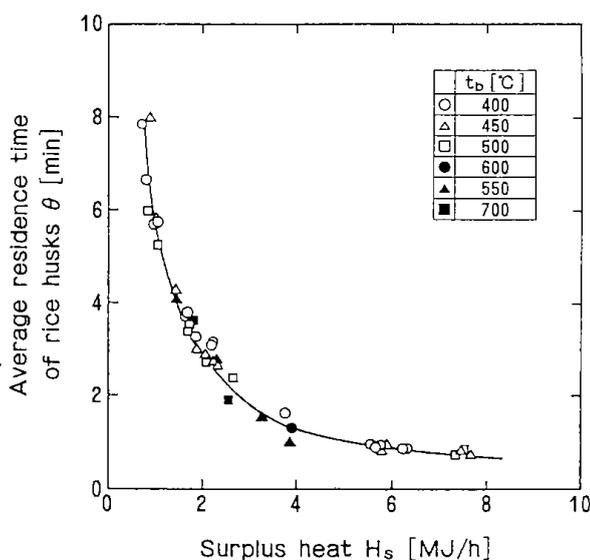


Fig. 7 Relationship between average residence time of Rice Husks and surplus heat.

均滞留時間  $\theta$  [min] の関係を Fig. 7 に示した。ここで、粒子の平均滞留時間は

$$\theta = 60 \times \frac{\text{流動層内粒子重量 } W \text{ [kg]} / \text{ 籾殻供給量 } F_m \text{ [kg/h]}}{}$$

によって求めた。炭化温度を原料の供給速度で制御する場合は、この図のように  $\theta$  は  $H_s$  に反比例して決まるので、粒子の平均滞留時間  $\theta$  を  $H_s$  の値により選択できることが分かる。なお、流動層高が変化しても  $\theta$  と  $H_s$  との反比例の関係は成り立つので、 $H_s$  によって  $\theta$  を決めることができる。

(3) 炭化物中の固定炭素とケイ素の割合

籾殻を原料とする炭化ケイ素の合成反応は、約 1500°C 以上の高温下で炭素とケイ素の固相反応により進行する。籾殻炭化物の揮発分は、反応温度までに脱揮発し、揮発分中の炭素は合成反応に関与せず、固定炭素分だけがケイ素と反応する。炭化物中の固定炭素とケイ素の割合は、炭化温度と原料粒子の層内滞留時間  $\theta$  によって決まると考えられる。 $\theta$  を変化させた場合の炭化物中の固定炭素 (F.C) とケイ素の割合 (F.C/SiO<sub>2</sub> モル比) を調べた結果を、Fig. 8 に示す。また、 $\theta$  が約 3min のときの炭化温度と溢流炭化物の揮発分 (V.M), 固定炭素 (F.C), Ash および F.C/SiO<sub>2</sub> モル比の関係を Fig. 9 に示す。これらの図から、炭化温度と粒子の滞留時間を調節することにより、

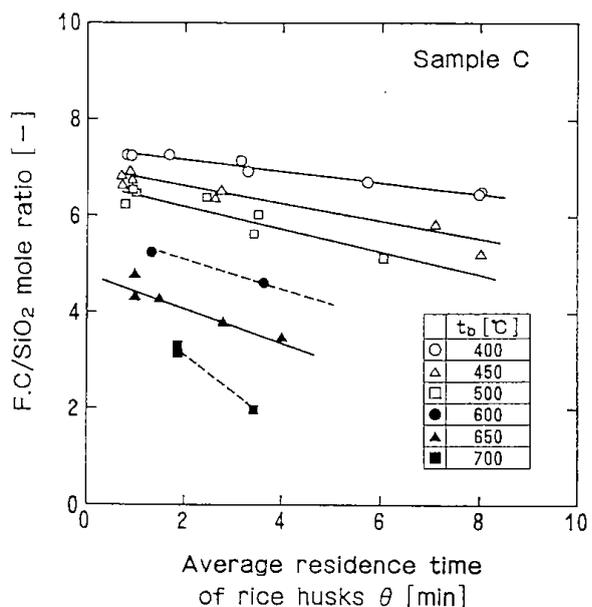


Fig. 8 Effect of average residence time of Rice Husks on F.C/SiO<sub>2</sub> ratio.

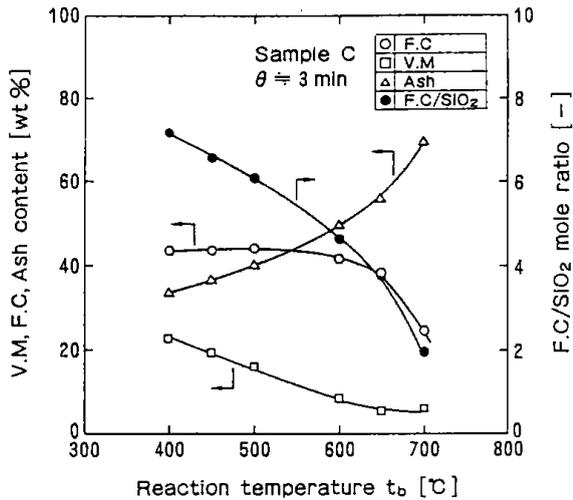


Fig. 9 Effects of reaction temperature on volatile matter, fixed carbon, ash and F.C./SiO<sub>2</sub> mole ratio.

F.C./SiO<sub>2</sub> モル比を1.9~7の広い範囲でコントロールが可能であることが分かる。

また、600℃以下では、V.M.の熱分解が主体であるためF.C./SiO<sub>2</sub>の変化は小さい。一方、600℃以上ではF.C.の反応が進行するためにF.C./SiO<sub>2</sub>の変化は大きくなる。それ故、操作条件がF.C./SiO<sub>2</sub> モル比におよぼす影響は、滞留時間よりも、炭化温度の変化による方が大きいことが分かる。

#### (4) 炭化物および熱分解生成物の収率

炭化温度に対する溢流炭化物と飛び出し粒子の収率、およびF.C./SiO<sub>2</sub> モル比の関係を Fig.10に示す。この場合の操作条件は、流動化空気流速  $U_0 = 0.31\text{m/sec}$ ,  $0.25\text{m/s}$ , 反応酸素量  $0.66 \sim 0.51\text{kg/h}$  である。溢流炭化物の収率の減少は  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  で大きい。これは、主に籾殻の脱揮発によるものである。また  $500^\circ\text{C}$  以上では、収率がほぼ一定の割合で減少した。飛び出し粒子の収率は、流動化速度  $U_0$  が一定でも、炭化温度が高いほど増加している。これは、Fig. 2 の層内粒子の粒径分布から分かるように、炭化の進行とともに粒径がやや細くなるためである。一方、炭化温度が一定で  $U_0$  が小さい場合、飛び出し粒子の収率は減少するが、溢流炭化物収率の変化は、 $\theta$  の効果により複雑である。

飛び出し粒子は、合成原料として使用が可能である。しかし、溢流炭化物に比べて、F.C./SiO<sub>2</sub>

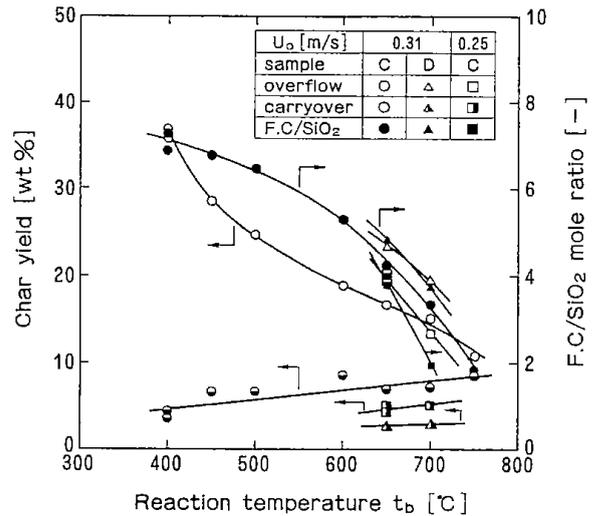


Fig. 10 Effects of reaction temperature on char yield and F.C./SiO<sub>2</sub> mole ratio.

モル比の値が0.2~1程度大きいことと、その値のコントロールが困難なことから、飛び出し粒子は少ないことが望ましい。本実験では、炭化ケイ素合成反応の量論値であるF.C./SiO<sub>2</sub> モル比3程度の炭化物を目標とする場合には、籾殻Cによる溢流炭化物の収率は  $U_0 = 0.3\text{m/s}$  で約14%,  $U_0 = 0.25\text{m/s}$  で約17%であった。

原形の籾殻の炭化では、粉碎籾殻に比べて粒子が大きいため、操作条件が同じでも飛び出し粒子量は少ない。飛び出し粒子の減少分だけ溢流炭化物の収率は多くなった。F.C./SiO<sub>2</sub> モル比は、粉碎籾殻に比べてわずかに大きくなったが、粉碎籾殻とほぼ同様の結果が得られることが分かった。

熱分解による生成ガスの収率は、炭化温度の上昇と共に増加し、 $400^\circ\text{C}$  で11%,  $600^\circ\text{C}$  で25%,  $650^\circ\text{C}$  で30%であった。炭化炉の排ガス(流動化ガス+生成ガス)の発熱量  $q_g$  [MJ/Nm<sup>3</sup>] を Fig. 11に示す。生成ガス中の主な可燃成分はCOとCH<sub>4</sub>である。実験範囲では、籾殻の供給量  $F_m$  が大きいほど、また炭化温度が高いほど、熱分解による生成ガス量が増加して、排ガス中の生成ガスの割合が大きくなり、 $H_q$  は高くなる。本炭化法では、熱分解で生成したガスが流動化ガスの窒素分によって希釈されるため、 $4.2\text{MJ/Nm}^3$  以下の低い発熱量であった。発熱量  $H_q$  が  $4.0\text{MJ/Nm}^3$  以上の排ガスは自燃することを確認した。

タール分は、熱交換器の凝縮分離が不十分なため、全量を回収することはできなかったが、回収したタールの収率は6~8%であった。また、得ら

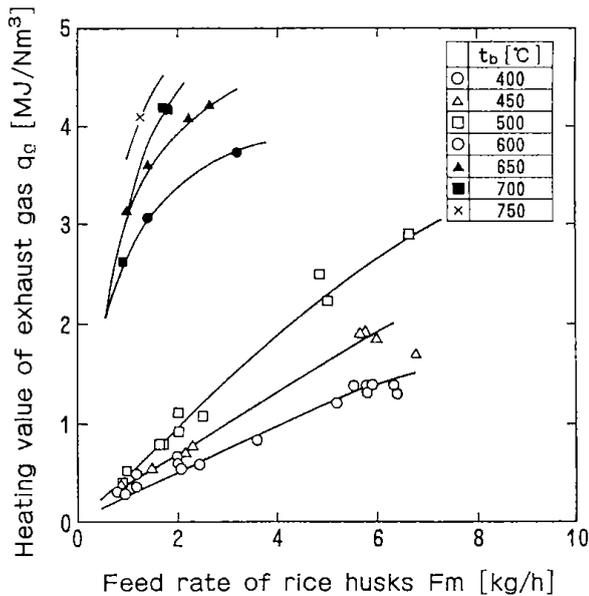


Fig. 11 Relationship between heating value of exhaust gas and feed rate of Rice Husks

れたタールの低位発熱量は、炭化温度の高いほど大きく、400°Cで22.6MJ/kg、500°Cで24.4MJ/kg、600°Cでは26.2MJ/kgであった。

留出液の収率は約30~37%であった。得られた留出液は、比重1.01~1.02、酸濃度4.2%、PH2.5であった。これは木炭製造<sup>6)</sup>で得られる木酢液(比重1.02、酸濃度3~7%)と同様である。また、ガスクロマトグラムによりピークパターンを分析し、広葉樹木酢液と比較してみた。主要成分である酢酸、アルコール、クレゾール、ベラトールなど、比較的含有量の多い14のピークが一致した。このことから、もみから留出液は、木酢液

と同様に有効利用することが考えられる。

### 3.3 炭化ケイ素の合成試験

#### (1) 炭化物の評価

一般に、シリカの反応性は、石英、クリストバライト、トリジマイトなど結晶質シリカに比べて、非晶質シリカが最も反応性が高いといわれている<sup>2)</sup>。そこで、今回の実験(炭化温度400°C~750°C)で得られた籾殻炭化物の結晶状態をX線回折分析で調べた。その結果、全ての炭化物が、炭化ケイ素合成に適した反応性の高い、非晶質のSiO<sub>2</sub>であることが分かった。

#### (2) 合成炭化ケイ素

各炭化物について、横型管状電気炉を用いて、炭化けい素(SiC)の合成実験を行い、炭化物の検討を行った。得られた合成反応物の、遊離炭素を燃焼除去した後、7%フッ化水素酸(HF酸)で洗浄した。その試料について、X線回折分析によりSiCが合成されているかを調べた。そのX線回折図をFig.12に示す。β-SiCを主体に、少量のα-SiCのピークが認められる。このようにして、本実験で得られた籾殻炭化物を原料として、SiCが合成できることが確認できた。合成されたSiCに、ウィスカーの生成も観察できた。また、合成されたSiC中の不純物の含有率をICP分析で調べた結果を、Table.3に示した。不純物の合計は約1.8~1.3%であり、籾殻からのSiCとしては、一般的な値である。

Table. 3 ICP Analyses of impurities in synthesized silicon carbide.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
F.C/SiO <sub>2</sub>	1.85	1.97	3.17	4.33	5.27	6.44	6.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	1.78	1.13	1.17	1.29	1.39	1.23	1.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0.14	0.28	0.14	0.08	0.12	0.13	0.07
MgO [%]	0.15	0.14	0.16	0.15	0.14	0.13	0.13
CaO [%]	0.13	0.17	0.11	0.26	0.37	0.50	0.42
K <sub>2</sub> O [%]	0.02	-	0.11	0.02	0.06	0.10	-
Na <sub>2</sub> O [%]	0.16	0.01	0.02	0.01	0.02	0.06	-
TiO <sub>2</sub> [%]	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	0.02	-	0.08	0.02	0.06	0.06	0.08
MnO <sub>2</sub> [%]	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
S [%]	0.01	-	0.04	0.01	0.03	0.02	0.01

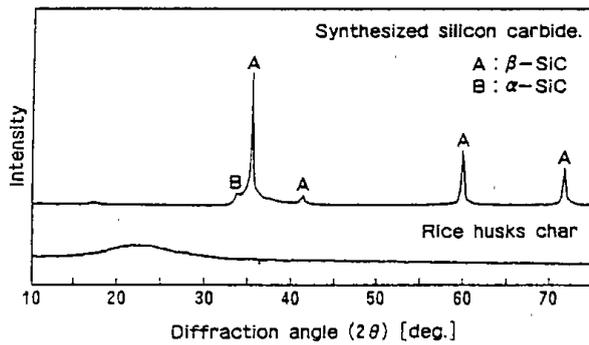


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of synthesized silicon carbide.

### (3) 炭化ケイ素の合成収率

炭化物中の F.C/SiO<sub>2</sub> と SiC 合成収率との関係を Fig.13 に示す。ここで、SiC 合成収率は、次式によって求めた。

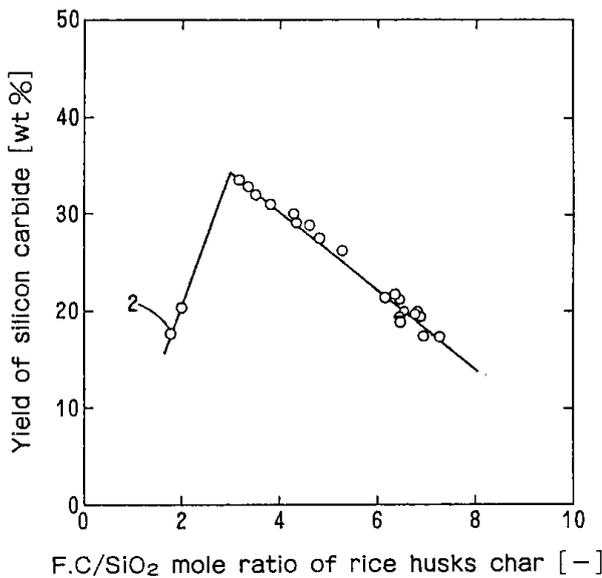


Fig. 13 Relationship between yield of silicon carbide and F. C/SiO<sub>2</sub> mole ratio of Rice Husks char.

SiC 合成収率 = 合成 SiC の量 / 籾殻炭化物の量 × 100 [wt%] なお、合成 SiC の重量は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, などの不純物を含む値である。

F.C/SiO<sub>2</sub> モル比が SiC の合成反応式<sup>1)</sup> における量論値である 3 のときに、最も多くの SiC が合成され、その収率は 35% であった。炭素量が量論値よりも不足する領域では、合成収率は、急激に減少することが分かる。

### (4) シリカの反応率

SiC 合成における、F.C/SiO<sub>2</sub> モル比と炭化物中の SiO<sub>2</sub> の反応率との関係を Fig.14 に示した。ここで、SiO<sub>2</sub> の反応率 X<sub>Si</sub> は、次のように求めた。

$$X_{Si} = \frac{\text{SiC 中の Si を SiO}_2 \text{ に換算した重量}}{\text{炭化物中の SiO}_2 \text{ 含有量}} \times 100 [\text{wt}\%]$$

この場合の SiC 重量は、Table. 3 の不純物を除いた値である。

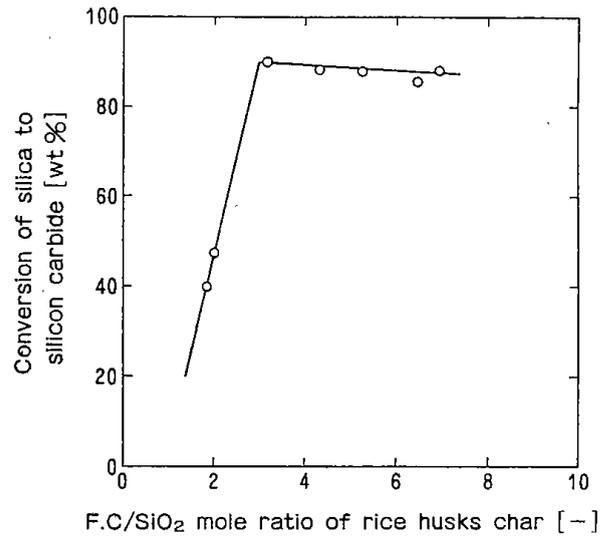


Fig. 14 Relationship between conversion of silica to silicon carbide and F. C/SiO<sub>2</sub> mole ratio.

本研究における SiC の合成条件においては、量論値より炭素が過剰な、F.C/SiO<sub>2</sub> モル比が 3 以上の領域では、SiO<sub>2</sub> の反応率は、ほぼ一定で、反応率は約 90% であった。しかし、量論値より炭素が不足する領域では、反応率は急激に減少した。

これらの結果から、籾殻炭化物の SiC 合成においては、量論値より過剰な炭素を必要としないことが分かった。SiC 合成は、1500℃ 以上の温度を要する高熱型の反応であり、反応に不必要な炭素を加熱するための熱は大きい。また、過剰な炭素は不純物となるため、燃焼除去する必要がある。その場合、燃焼する炭素量が多いほど、燃焼温度のコントロールが困難となる。さらに、SiC の酸化による SiO<sub>2</sub> 生成の増加が考えられる。したがって、合成収率、熱効率、および後処理から考えて、籾殻炭化物中の F.C/SiO<sub>2</sub> モル比は 3 に調整することが、最適であると言える。

#### 4. ま と め

炭化ケイ素合成原料の製造を目的として、攪拌式流動炭化炉を使用して、炭化温度400℃～750℃の範囲で、粉碎粃殻および原形の粃殻の流動炭化実験を行った。その結果、次の知見を得た。

(1) 炭化炉の操作は容易であり、安定した運転で炭化物を製造することができた。原形の粃殻では、安定運転のためには、炭化温度650℃、流動化空気速度0.3m/s以上を要する。

(2) 粃殻の供給速度は、余剰熱量を定義して整理することができ、余剰熱量に比例して決まることが分かった。

(3) 炭化温度と粒子の滞留時間を調節することにより、炭化物のF.C/SiO<sub>2</sub>モル比を1.9～7の範囲でコントロールすることができた。

(4) 本実験で得られた炭化物中のSiO<sub>2</sub>は、全て非晶質であり、合成実験によりβ-SiCを主体とする炭化ケイ素を合成できた。

(5) 合成収率、熱効率およびSiC合成の後処理の観点から、粃殻炭化物中のF.C/SiO<sub>2</sub>モル比は3に調整することが最適である。

#### 引 用 文 献

- 1) J. G. Lee, I. B. Cutler : Amer. Ceram. Soc. Bull, 54, 195 (1975)
- 2) 奥谷猛 : ファインセラミックス, 第7巻, P.24 (1986)
- 3) 長廣仁蔵, 樋口健 : 農業機械学会誌, 49(6), 527 (1987)
- 4) 小松將博 : もみがら・灰工業利用技術研究会予稿集, P.40 (1989)
- 5) 植田芳信, 下川勝義, 関口逸馬, 佐山惣吾, 河端淳一, S. Taunghodhitham : 北海道工業開発試験所報告, 第47号, P.26 (1989)
- 6) 林業試験所編, 木材工学ハンドブック, P.838 (1958)

#### 謝 辞

本研究の実施にあたり、ICPによる成分分析については、当所、応用化学部分析化学課緒方敏夫主任研究官に、また、FID昇温ガスクロマトグラムによる分析については、応用化学部生物学課三浦正勝主任研究官に、さらに、実験装置の制御系の構成には、総務部技術職員三浦健一氏にご協力いただいた。ここに感謝の意を表します。

## 第2章 振動流動層

### 第4節 振動流動層のコールドモデル実験

植田 芳信、本間 専治、下川 勝義

#### 1. 緒言

高温振動流動層の運転条件を決めるためには、コールドモデルの振動流動層を用いて、流動層内の粒子の挙動を調べる必要がある。

本実験では、室温で $N_2$ ガスを用いて籾殻炭化物の流動化開始速度 ( $U_{mf}$ ) の測定を行った。さらに、一定の流速 ( $U_0$ ) で流動化させて、一定時間毎に飛び出す粒子の量とその粒度分布を測定し、振動流動層の反応条件などについて検討した。

#### 2. 試料及び実験方法

供試料である籾殻炭化物は、市販の薫炭 (クン炭) を粉砕し、65~100mesh 及び100mesh under に分級したもの、さらに、100mesh under の試料を100~200mesh 及び200mesh under に分級したものである。

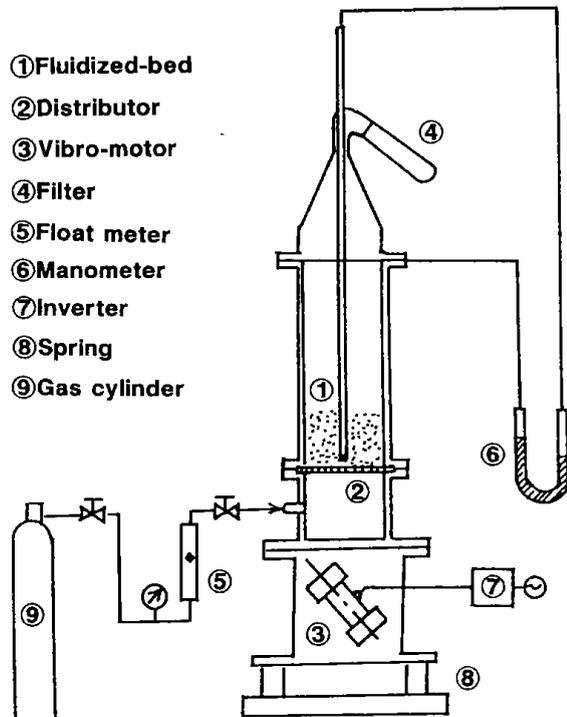


Fig. 1 Cold model apparatus of vibro fluidized - bed type

使用したコールドモデル装置の概略図を図1に示した。流動層は内径105mm、高さ500mmの透明なアクリル樹脂製円筒で、流動状態が容易に観察できるようになっている。内面には静電気の発生を防止するためにセロテープが貼り付けてある。分散板としては、孔径 $50\mu m$ のステンレス製金網を数枚重ねて調製されたものを使用した。流動層本体はスプリングで保持した振動架台上に固定され、振動架台には2台の振動モーターが対向側面に交差する形で取り付けられている。振動モーターの取り付け角度は45度で、この場合の振動方向は、斜め方向のツイスト振動が付加される。流動化には、 $N_2$ ガスを使用した。

$U_{mf}$  の測定は、まず、50 Hz の振動を加えながらガス流速 ( $U_0$ ) を一度完全に流動化する状態まで上昇させ、それから徐々に減少させていき、各流速 ( $U_0$ ) における圧力損出 ( $\Delta p$ ) を測定した。 $U_{mf}$  は、 $U_0$  と  $\Delta p$  のプロットにおけるグラフの屈折点から求めた。 $\Delta p$  の測定は、先端に多孔質セラミックスを張り付けた細管を差込み、分散板真上の層内圧力と、流動層表面より上方の空間における圧力との差を水柱マンメータにより測定した。また、振動を加えない状態で同様の実験を行った。

粒子の飛び出しの測定は、50 Hz の振動を加えながら、流速 ( $U_0$ ) を一定に保ち流動化させて、一定時間毎に流動層頂部に取り付けられているフィルター (内径40mm、長さ150mmの円筒口紙) で捕集した粒子の量を測定した。流速 ( $U_0$ ) は、2.1~6.2cm/s の範囲で変化させて、それぞれ行った。

粒度分布は、セイシン工業(株)製の SK LASER MICRON SIZER PRO-700 を用い測定したが、65mesh より粗いものについては削除した。

#### 3. 結果と考察

##### 3.1 流動化開始速度 ( $U_{mf}$ )

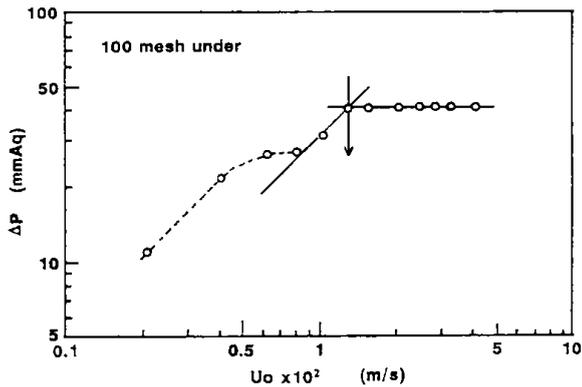


Fig. 2 Umf of rice husk char

図2にUmfの測定結果を示した。籾殻炭化物100mesh under 試料366gを用い、50 Hzの振動を加えながら、流動化状態の目視観察とUmfの値から、1.24cm/sで流動化しているのが認められたが、実際の反応では、Umfの約1.5倍付近で反応を行うのが常とされている。このことから、実際の反応には完全に流動化している  $U_o = 2.0\text{cm/s}$  が必要と考えられる。また低流速の固定層領域で $\Delta p$ 対 $U_o$ の勾配が直線的に変化せず高めに変位したが、これは固定層領域では、振動の付加により粒子層が圧縮され充填密度が高く変化したためと考えられる。また、振動を加えない場

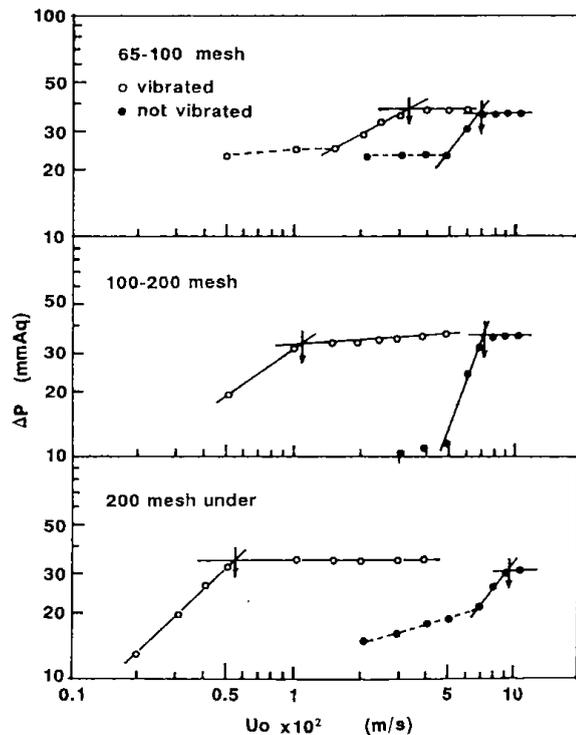


Fig. 3 Umf of rice husk char

合には、 $U_o = 5.16\text{cm/s}$  (25NI/min)でも流動化しなかった。

つぎに、ガス流速を  $U_o = 10.40\text{cm/s}$  (50 NI/min)にし、65~100mesh, 100~200mesh及び200mesh underの粒形の試料を用いて測定した結果を図3に示した。100~200meshの試料では、1.2cm/sから流動化しているのが認められグラフから求めたUmf1.1cm/sと一致したが、完全流動化のためには $U_o$ を2.0cm/s以上にする必要があると考えられる。また、65~100mesh及び200mesh underの試料では、それぞれUmfが3.2cm/s, 0.5cm/sで流動化が始まった。このように、粒径が細くなるほど、流動化ガス流速は小さくなった。

これに対して、振動を加えない場合の65~100mesh, 100~200mesh及び200mesh underの試料では、それぞれ6.8cm/s, 7.2cm/s及び9.5cm/sの値が得られ、流動化させるためのガス量は増加していることが分かる。

以上のことは、籾殻炭化物のように軽くて細かい粒子は、振動を伴わないような通常の流動層を用いて流動化する場合、二次粒子を作って見かけ粒子が大きくなるため、流動化が困難になることを示している。一次粒子が細くなるほどこの傾向は強かった。

### 3.2 粒子の飛び出し量

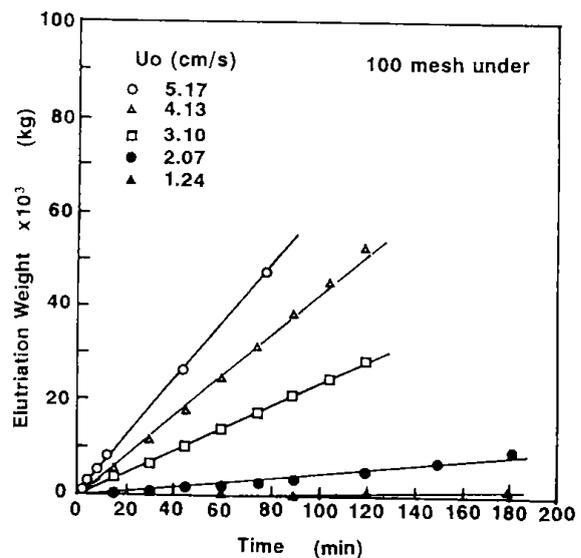


Fig. 4 Cumulative elutriation weight of rice husk char

100mesh under の試料350g を用い、50 Hz の振動を加えながら、一定の流速 ( $U_0$ ) で流動化させ、一定時間毎に飛び出し量を測定した。その一例として100mesh under の試料について図4に示した。流動化が始まる1.24cm/s 及び完全に流動化している2.07cm/s でも飛び出し量は少なく、流速を上げていくと、飛び出し量が多くなる傾向を示した。しかし、実際に高温振動流動層での反応は長時間を要するので、適当な流速で行う必要がある。

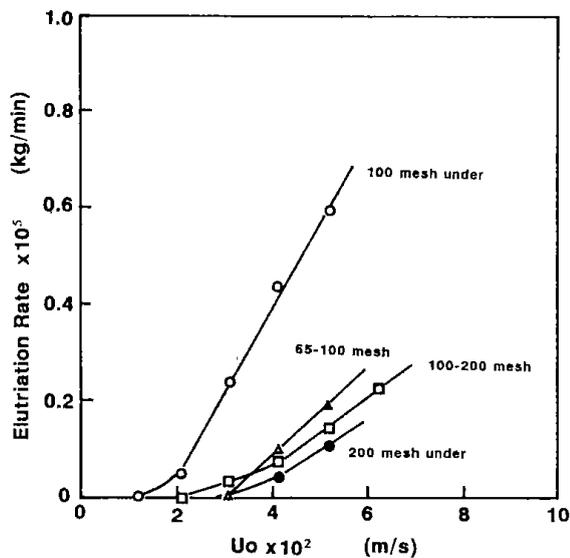


Fig. 5 Relation between elutriation rate and flow rate

図5に  $U_0$  と飛び出し量の関係を示した。65~100, 100~200, 200mesh under の試料の中で200mesh under の試料の飛び出しが一番少ないが、これは振動を付加することによって、微細粒子の飛び出し量を抑制しつつ流動化できたためと考えられる。また、100mesh under 試料の飛び出し量が多いのは、粒径範囲が広いためと考えられる。

つぎに、飛び出した試料の粒径分布測定を行った。その一例として100mesh under の試料の30,60,90min について図6に示した。100mesh under の試料の50%平均粒径は $30.7 \mu\text{m}$  であるが、飛び出し試料の平均粒径は $9.4 \mu\text{m}$  程度で大きな差は見られなかった。 $U_0$  が1.24~5.17cm/s の試料についても測定したが、図6に示した結果と大きな差はなかった。

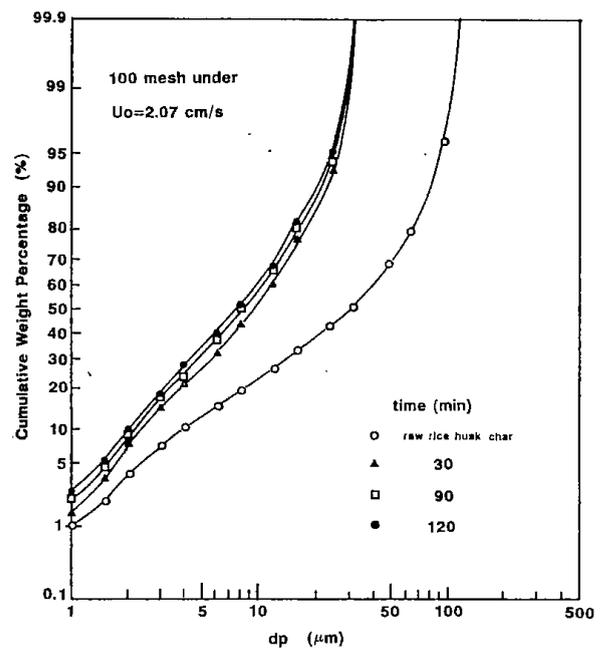


Fig. 6 Effect of treated time on particle size distribution

図7には、200mesh under 試料について各  $U_0$  における60min 後の粒径分布を示した。この場合も、平均 $14.2 \mu\text{m}$  の試料を用いたが、 $2.10 \text{ cm/s}$  を除いては、各試料とも $8.8 \mu\text{m}$  程度で大きな差はなかった。

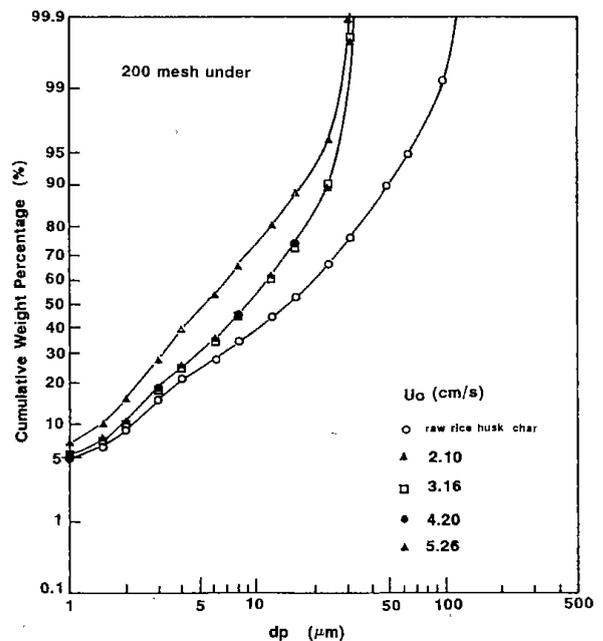


Fig. 7 Effect of flow rate on particle size distribution

つぎに、とびだし量と粒径分布の測定データを用い飛び出し速度定数 $K^*$  ( $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ )を求めた。速度定数は次式により求めた<sup>1)</sup>。

$$W_{ei} = A t K^* (d_{pi}) X_{pi}$$

ここで、 $W_{ei}$ は区間*i*の粒子の飛び出し速度 ( $\text{kg}/\text{s}$ )、 $X_{pi}$ は層内における区間*i*の粒子の質量分率、 $A t$ は層断面積である。

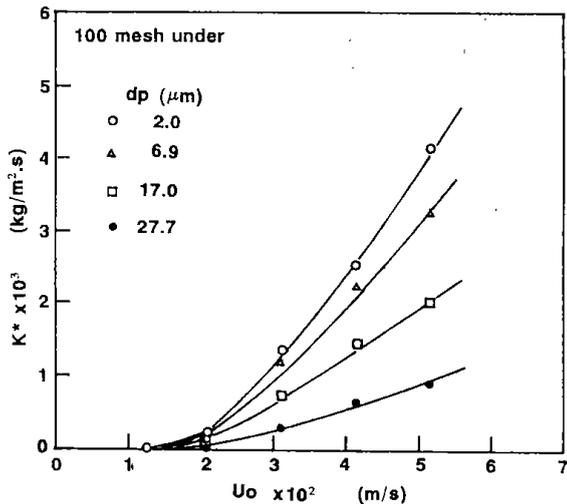


Fig. 8 Elutriation rate constant (sample : 100 mesh under)

図8に100mesh underの試料について示した。2.0 $\mu\text{m}$ の粒子はガス流速の増大とともに急激に上昇するが、27.7 $\mu\text{m}$ の粒子は大きなガス流速においても、飛び出し量は少ないことが分かる。

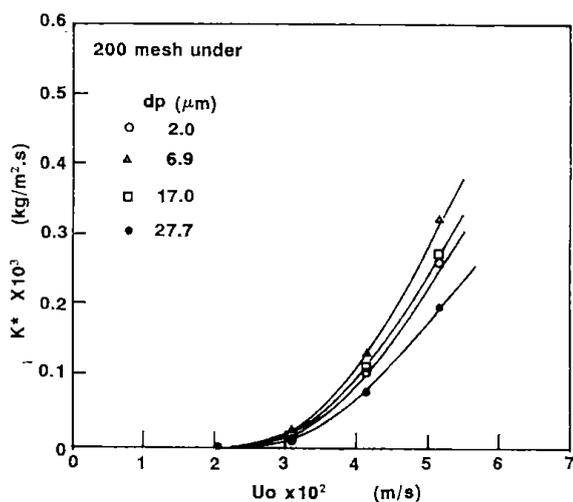


Fig. 9 Elutriation rate constant (sample : 200 mesh under)

図9に200mesh underの試量について示した。この場合は、100mesh underの試量に比べて飛び出し量は少なく、各粒径による大きな差は見られなかった。

#### 4. ま と め

流動層のコールドモデルにより解析した結果、その詳細は次のとおりである。

(1) 流動層に振動を加えることにより、流動させるためのガス流量を減少させることができ、極めて良好に微粒子の流動化が起こることが分かった。

(2) 飛び出し量を測定した結果、流動化が始まるガス流速 $U_{mf}$ での飛び出し量は殆どなく、それ以上のガス流速により完全に流動化している場合の流速においてもわずかしこ認められなかった。

(3) 飛び出し試料の粒径分布を測定した結果、ガス流速を変えても飛び出す粒子の粒径分布には大きな差は認められなかった。

#### 文 献

- 1) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾 正鞠: 流動層の反応工学, 培風館, p.138.

## 第5節 振動流動層装置の試作及び改造

下川 勝義, 植田 芳信, 本間 専治,  
鈴木 良和, 武田 詔平, 佐山 惣吾, 河端 淳一

### 1. 緒言

これまで、靱殻炭化物を用いて、1~20g程度の処理能力を持つ小型電気炉で、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などのセラミックス合成を行ってきた。しかし、小型装置（特に固定床）の結果をもとに、スケールアップを試みたが、試料量が多いと層高に対して拡散速度などの影響が現れ、均質な生成物が得られなかったり、結晶化度の低い生成物になる場合がみられた。また、一回の反応で粉体試料の特性、焼結試料の性能評価などを調べるためには、その試料量の確保と、さらには、短時間で均質な試料を多量に合成する方法を確立させる必要がある。そこで、流動層を用いる方法などが検討されたが、靱殻炭化物のような軽い微粒子では流動化が困難なことから反応ガスが多量に必要となることから熱エネルギーのロスが非常に大きな問題になる。本研究では、流動層<sup>1),2)</sup>に40~60Hzの微振動を与える振動流動層装置を用い、高温中で多量の試料を少ないガス量で流動化を可能にさせることによって、均質な生成物を一度に多量に合成する方法について検討した。

本報告では、窒化ケイ素・炭化ケイ素等のファインセラミックス原料の合成に必要な1,500℃以上で運転可能な高温型振動流動層装置の開発を目標にして、本装置製作の過程で発生した問題点とその対策について報告する。

### 2. 実験装置の概要と実験方法

#### 2.1 高温振動流動層装置の概要

図1及び表1 (No.3) に現在セラミックス合成に用いている振動流動層装置の概略とその構成について示した。流動層(反応容器)①はカーボン製(外径130mmφ, 内径100mmφ, 長さは分散板②の上500mm)で振動架台③(中央化工機kk製)に取り付けられている。振動架台の両側に2台の振動モーター④を取り付け、斜上方に楕円状の特殊な振動を加える構造になっている。また、これらの振動部分をゴム製のクッション⑤によってささえ

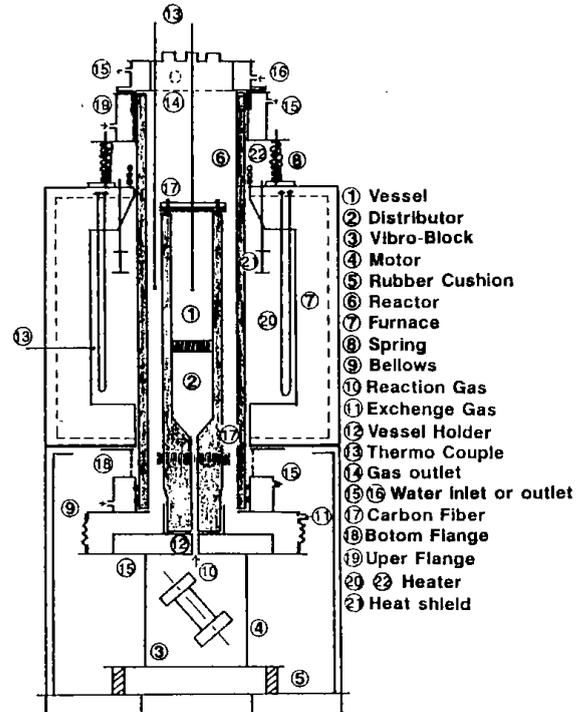


Fig. 1 Vibro - Fluidized Bed Reactor (No.3)

Table. 1 The Improvement of Reactor

Apparatus No.	Reactor	Vessel	Furnace
	Material Size (ID×ODmmφ)	Material Size (ID×ODmmφ)	Heater (MAX. Temp. °C)
1	Shamot	Carbon	Siliconit
	210×180	150×100	1600
2	Mullite	Carbon	Siliconit
	200×186	150×100	1800
3	Mullite (Alumina)	Carbon	Kanthal Super
	160×148	130×100	1800

られている。⑫の部分は、反応容器を振動部分に固定している部分であるため、反応容器からの伝熱と放射熱による過熱を防ぐために水冷されてい

る。電気炉⑦（博屋商工 kk製）は、空気層（ファン）で冷却されるように二重構造になっており、発熱体は1800℃用のカンタルスーパー12本と炉内の温度分布をコントロールするシャヘイ板などから構成されている。また、空気を遮断するための下部フランジとゴム製ジャバラ⑨によって、固定部分（電気炉）と振動部分（振動架台）を連結させ反応管⑥はムライト製（外径160mmφ,内径148mmφ,長さ1300mm）で、電気炉底部に取り付けた下部水冷ジャケットと上部水冷ジャケットにオーリングで固定した。⑧のスプリングは温度上昇とともに反応管が熱膨張を起こすため、この反応管を上方に押し上げて、反応管の破損を防止する役目をしている。反応ガスは振動架台の下部⑩から、置換ガス⑪は反応容器と反応管の間を流れるようにそれぞれ、2個のマスフローコントローラにより供給した。また、マスフローコントローラは、Umfを常に一定に保つために、熱電対の指示により一定流量のガスを流すための演算機を備えている。反応後のガスは上部水冷ジャケットの出口より大気中に放出した。振動架台、下部水冷ジャケット、上部水冷ジャケットを通った冷却水はフロースイッチ（FS）を通る。このFSは断水の場合ただちに電気炉の電源が停止するようになっている。試料の出し入れは、ゴム製ジャバラをゆるめた後、上部のワイヤーにより電気炉及び反応管を釣り上げることによって行った。

## 2.2 実験方法

実験方法は、反応容器に靱殻炭化物（RHC）を装入し、試料の流動状態を目視後反応管その他を取り付け、ガスが漏れていないことを確認した。運転時には装置内の空気をN<sub>2</sub>又はArガスで置換するために、昇温開始3時間前に反応容器及び反応管の2ヶ所に、これらのガスを流した。昇温は1,200℃までは4時間、1,200℃から所定の温度（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では1,480℃、SiCでは1,530℃）までいずれも3時間の昇温速度で行った。所定の温度で所定時間保持した後、800℃までは2時間で降温し、その後は室温まで自然冷却した。冷却水は安全スイッチと連動しているため昇温開始10分前に流した。さらに、冷却用ファンと振動は昇温と同時に始動させた。ガス、冷却水、ファン、振動、昇温は5個のタイマーにより自動的にコントロールさ

れている。反応後の試料は電気掃除機で取り出し、マッフル炉で空气中650℃で2時間焼成し、未反応のカーボンを取り除いた。

温度分布の測定には、電気炉を一定温度に保持し、反応容器側にN<sub>2</sub>ガスを毎分3ℓ、置換用に毎分0.5ℓ流した。反応容器中心温度と反応管内側壁の温度には、それぞれアルミナ保護管の付いた1mのB熱電対とR熱電対を用い、電気炉上部の低温側から高温側（分散板）に向けて、25mmづつ移動させ、温度が一定になってから測温した。

## 3. 実験遂行中に生じた問題点と対策処置

### 3.1 電気炉

図2は表1に示した初期(No.1)の構成で試作した電気炉の概略図である。なお表1には装置を構成する反応管、反応容器及び電気炉の変遷が分

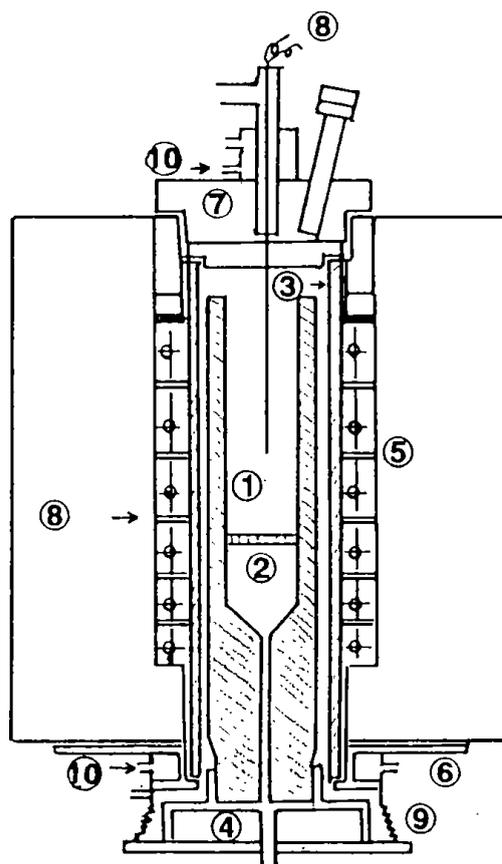


Fig. 2 Vibro - Fluidized Bed Reactor (No.1)

- ① Vessel ② Distributor ③ Reactor
- ④ Vibro - Block ⑤ Furnace
- ⑥ Botom Flange ⑦ Uper Flange
- ⑧ Thermo couple ⑨ Bellows ⑩ Water

かるように示した。この電気炉は、最高温度1,600℃まで加熱できる長さ約400mmの加熱範囲を持ったシリコニット発熱体24本を格子状に取り付けており、反応管はシャモット製(外径210mmφ,内径180mmφ)を用いた。この装置で実際に1,500℃で運転すると、反応容器内の温度は1,330℃以上には上がらず、コントロール温度と反応容器の中心部とは170℃の温度差が生じた。この装置では、昇温速度を遅くしても、コントロール温度は追従せず、むりにコントロール温度を上げると発熱体の消耗が激しく、セラミックスの合成に必要な温度が得られなかった。温度が上昇しない原因として、シャモット管(厚さ15mm)は熱伝導性が悪く、また、気孔率が大きく気密性が悪い。また、機密性を保つための、オーリングが電気炉に近いために破損することと、微振動しているゴム製ジャバラの振幅により、空気の入りが容易になることから、空気によるSiO<sub>2</sub>の生成が見られた。

そこで、表1に示したように装置No.2, No.3と改良していった。まず、空気を遮断するために反応管の材質は、1,600℃以上の高温強度に耐え、熱膨張率が小さく、表面がなめらかで気孔率が小さく、熱ショックにも耐え得る材料を選定した。しかし、市販のもので、安価で大口径(210mmφ)な材質のものは殆どなかった。そこで上記に近い材質として、ムライト質及びアルミナ質のものを選定した<sup>3)</sup>。さらに、炉の内壁には、厚さ20mmの断熱材を張り付け、保温を良くするとともに、1,800℃に耐え得る加熱断面積の大きなラセン状で加熱範囲の長さが約500mmのシリコニット発熱体と交換した。この結果、コントロール温度と反応容器の温度差は100℃以内にコントロールすることが可能となった。

さらに、3.2で述べる反応管に対する対応をしていく過程で、最終的には、空気層を持つ二重構造の電気炉とし、発熱体をカンタルスーパー(1800℃)に交換した。その結果コントロール温度と流動層内の中心温度との差を約50℃以下にすることが出来た。

### 3.2 反応管への対応策

反応管の目的は反応管内部の反応ガス中に外部からの空気の混入を防ぐことであるが、反応過程

で機械的、熱的に破壊するのを防ぐことが主である。しかし、SiCの合成には1550℃の反応温度が必要であり、発熱部ではこれ以上の高温が必要になる。すなわち、反応管と電気炉とが相互関係にあるため、この関係を十分考慮して解決しなければならない。その大きな問題として、反応管の熱ショックによる破損と機密性を保持しているオーリングの熱疲労を防ぐ事である。これらを防止するために次のことを考慮して装置の改良を行った。

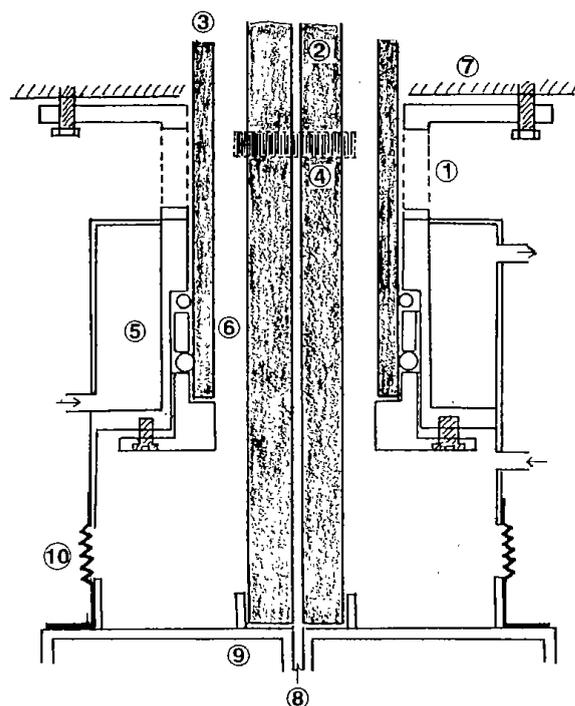


Fig. 3 Schematic Diagram of Bottom Flange

- ① Bottom Flange ② Vessel ③ Reactor
- ④ Heat Shield ⑤ Water ⑥ O - Ring
- ⑦ Furnace ⑧ Gas Inlet ⑨ Vibro - Block
- ⑩ Bellows

図3に下部水冷ジャケットの略図を示した。初期には反応管が下部水冷ジャケットの位置でしばしば破損した。そこで、下部水冷ジャケットと電気炉の間に、空冷部分(1)をつくり急激な熱変化を起こさないようにすることである。しかし、この部分は、振動部分と固定部分を接続している部分でもあり、あまり大きな空冷部分を取ることはできなかった。これには、反応管及び反応容器の長さ、電気炉などとの相互関係があったためである。逆にあまり短い空冷部分では、オーリングが熱疲労を受けるため、最低でも10cm以上必要と考え

られたため、最大10cmの空冷部分を得る構造とした。同時に放射熱を防ぐために、空冷部分の所に炭素繊維を巻き付け、急激な温度公配が出来ないように調節した。これによって下部フランジ側の反応管の破損はまったく見られなくなった。図4に上部フランジと電気炉の略図を示した。同様に、上部フランジでは高温のガスあるいは放射熱など直接熱の影響を受けるため、電気炉本体上部より30~40cm以上離れていることが必要である。実際に20cmでは、反応管壁の温度が400℃以上にも達し、オーリングが破損してしまった。このため、電気炉本体から上部ジャケットまでの距離を40cmとした。さらに、上部水冷ジャケットの重量と、反応管の自重によって、最高温度時(1,650~1,700℃と仮定)に反応管が破損する可能性があった。実際には1,500℃で数mmの体積膨張が認められたため、水冷ジャケットを持ち上げるスプリング(5kg×4本)を取り付け、それを吸収させる構造にした。

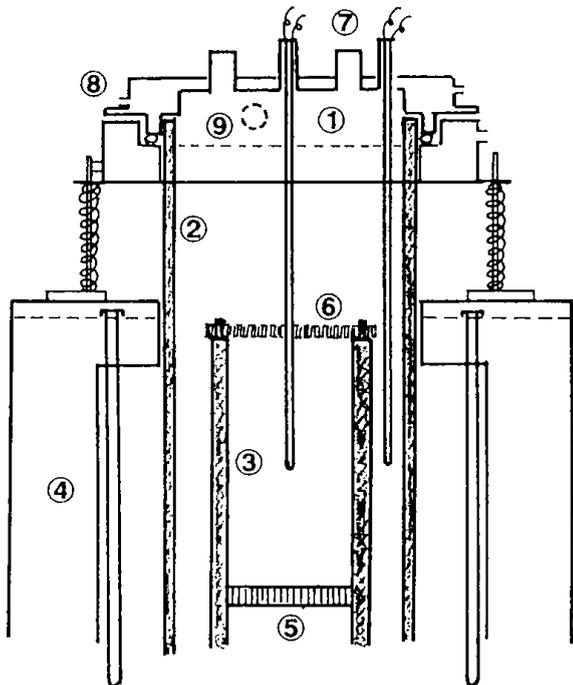


Fig. 4 Schematic Diagram of Top Flange and Electric Furnace  
 ① Upper Flange ② Reactor ③ Vessel  
 ④ Furnace ⑤ Distributor ⑥ Spring  
 ⑦ Thermocouple ⑧ Water ⑨ Gas Outlet

また、ムライト反応管の外径寸法は約200mmであるが、大きいところでは203mm、小さいところ

で197mmと変形しており、水冷ジャケットを取り付けた場合、部分的に間隙が狭く、わずかなゆがみで機械的に破損した。これを防ぐために、ムライト管のいちじるしく変形している部分を砥石で研磨し、できるだけゆがみを取り除き設置した。また、200mmφの反応管では、多量の高熱ガスと放射熱のため、電気炉上部と上部フランジの間では十分に冷却されず、上部フランジ付近で反応管の破損が見られた。そこで、反応管の径を160mmφ、反応容器130×100mmφに改造した。さらに、反応管内の熱の対流防止と、放射熱の防止及び反応管の急激な熱変化を緩和するために、反応容器の上部にカーボン繊維の布で上部を塞ぐことによって解決した。

加えて、電気炉上部の反応管の項で後述するが、3.3の図8に示したような、外部加熱(500~600℃)と電気炉上部断熱材の部分のスカーフ状にして、急激な冷却を防ぐことによって、反応管内部と外部(室温)との温度差を大幅に改良することができた。

### 3.3 反応管内温度分布の測定

図5に反応装置 No.2 (反応管200mmφ)の反応管内温度分布図を示した。A, B, Cはコントロール温度がそれぞれ1570℃, 1500℃, 1100℃に保持し、放射熱などの熱拡散防止処置を施さなかった場合の温度分布図の結果である。A, B, Cの均熱帯は、いずれも約10cm程度しか得られず、その領域は非常に狭いことが分かった。このことは、材料が流動化状態にあったとしても、流動層高が

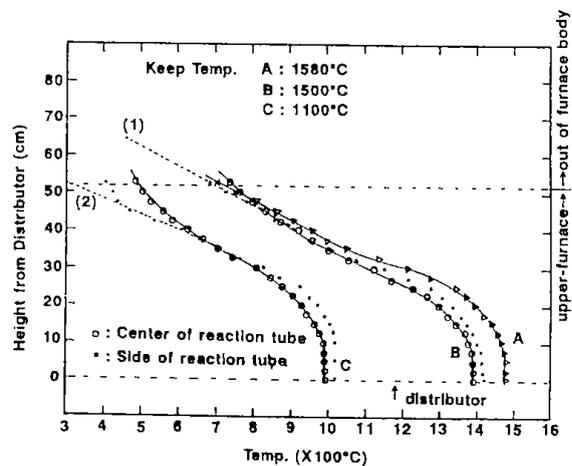


Fig. 5 Temperatur Profile of No.2 Reactor

反応容器の管径に対し、約1.5倍以上になるため、反応容器の径（10cm）や試料量から考えて不十分である。また、この時の中心温度とコントロール温度との差はいずれも約110℃以上であった。また、温度が高温になっても、炉内の温度公配はあまり変化せず、そのまま炉外に熱が放出されていることが分かる。このため、点線(1)で示したように、上部フランジ付近の反応管表面温度は450℃近くにもなるため、オーリングの破損が見られ、さらに、わずかな反応条件の変化で、上部フランジに近い位置で反応管の破損が見られた。しかし、Cの条件では、400~500℃付近で炉外にでるため、反応管の破損はまったく見られなかった。さらに、(2)に示したように、炉外数cmの位置の反応管表面温度は250℃以下になるため、オーリングの熱疲労も見られなかった。すなわち、1500℃以上の高温状態から、炉外に出る時は、Cのような条件を作ることが必要であることを示唆している。

そこで、反応管装置 No.3を試作し、反応管径を小さくすることによってムライト反応管の歪などもできるだけ小さくするようにした。

この時の温度分布図を図6に示した。また、温度分布図DとEに相当する改良した装置図を図7、図8に示した。Dは反応管径160mmφにし、図7の熱拡散防止処置⑥を取り付けた場合、Eは、これらの他に図8に示したシャヘイ板⑦とヒーター⑧を取り付けた場合の温度分布図である。コントロール温度はいずれも1560℃に保持しても反応管中心温度との差は40℃と小さくなり、さらに、20cm

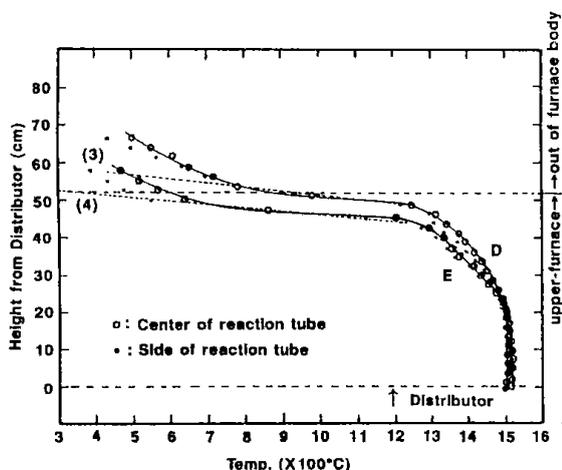


Fig. 6 Temperatur Profile of No.3 Reactor

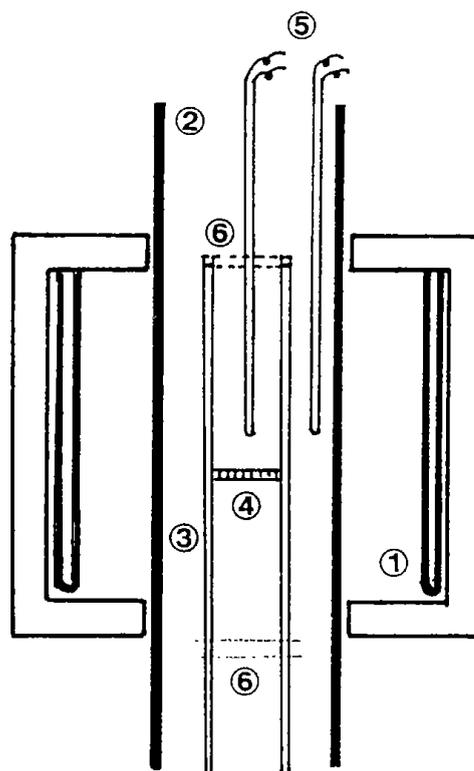


Fig. 7 The Detail of Improved Reactor

- ① Furnace ② Reactor ③ Vessel
- ④ Distributor ⑤ Thermocouple
- ⑥ Carbon Fiber

以上の均熱帯が得られることが分かった。Dにはシャヘイ板が無い場合、電気炉上部で急激に温度が下降しているが、反応管の破損は非常に少なくなった。また、この時の反応管外側の表面温度（電気炉上部10cm以内）(3)は約300℃であった。これは、800℃以上の高温のなかでは、温度が急激に下降しても反応管が割れないことを示唆している。しかし、温度が低くても数百度の温度差が急激に生じれば反応管が破損する可能性も示している。すなわち、Dの黒丸は反応管内壁の温度を示しているが、この場合高熱ガスと放射熱などの温度を直接測定していることになり、実際の温度は点線(3)の反応管外側の表面温度との差が問題になる。ここでは、900℃以下において、600℃/8cmの急勾配の値を示しているが、時々反応管が破損することから、ギリギリの温度勾配と考えられる。そこで、図7に示した方法で高温の炉内で、できる限り、温度を降下させると共に、逆に、電気炉上部で急降下するのを防ぐためにヒーターによって加熱する方法を採用した。

その結果Eに示したように、炉内で破損しにくい温度まで下げることが出来たこと、さらに、電気炉上部の温度は高いが、反応管表面温度を200℃以下にまで下げることが出来た。これによって、反応管の破損は殆ど起こらなくなった。

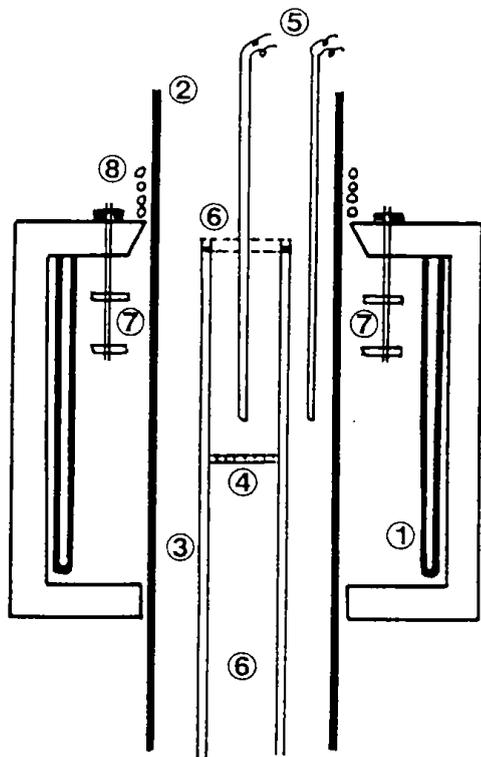


Fig. 8 The Detail of Improved Reactor

- ① Furnace ② Reactor ③ Vessel
- ④ Distributor ⑤ Thermocouple
- ⑥ Carbon Fiber ⑦ Heat Shield ⑧ Heater

### 3.4 反応容器の改造

初期 (No.1,2) の反応容器は一体化されており、分散板は、容器上部から出し入れし、容器の中間でビス止めするようになっていた。この場合、流動化が不十分であったり、目づまりを起こしたりすると、分散板と反応物あるいは未反応の  $\text{SiO}_2$  との凝着が起こり、これが原因となりチャンネリングなどが起こった。また、反応容器と分散板との接触している部分にも反応物が凝着し、分散板の取り外しが出来なくなったり、取り外しが出来ても、分散板と容器接触面がゆるくなり、接触面でのガスの吹き出しが激しくなり、均一な流動化が困難になった。これらのことを解決するために次のように改造した。

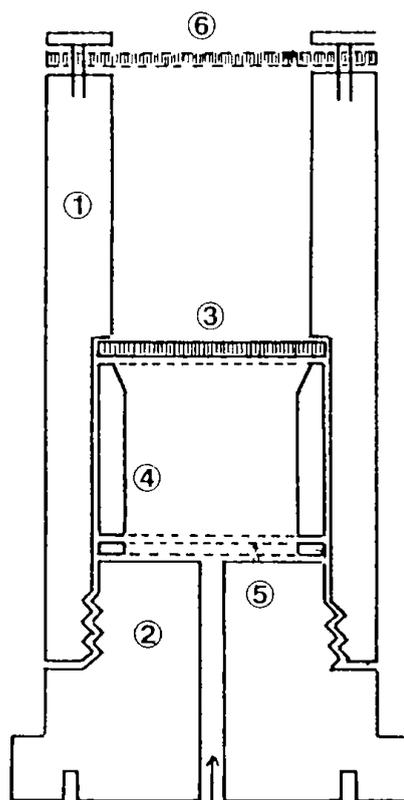


Fig. 9 The Detail of Improved Vessel

- ① UPER VESSEL ② BOTOM VESSEL
- ③ DISTRIBUTOR ④ INNER Tube
- ⑤ Packing ⑥ Heat Shield

図9に、反応容器の改造した略図を示した。前記の現象を解決するために反応容器を①と②に分割し、①の下部から分散板の取り外しを行い、内筒④とパッキン⑤で固定した。この結果、取り外しが簡単になると同時に、分散板と容器接触面からのガスの吹き出しがなくなり、非常に良好な流動化状態を得ることができた。また、分散板には、カーボン製 (細孔径60,95 $\mu\text{m}$ )、とアルミナ、ジルコニアのセラミックス製 (細孔径 $\#30$ ) を用いた。セラミックス系では孔径が大きすぎて、下部に落ちたり、生成物と反応したりして好ましい条件で使用することは出来なかった。カーボン製の100 $\phi$ ×30mm (40 $\mu\text{m}$ ) の分散板では、圧力損失が十分得られず、容器との接触面からガスが吹き出し、あまり良い結果は得られなかった。同様に105 $\phi$ ×10mm (95 $\mu\text{m}$ ) では、反応容器を改良したことによって良好な圧力損失が得られ、定常流量6 l/min以上であれば良好な流動化状態を得ることができた。また、反応後試料の流動化状態を調

べるために、反応生成物である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を吸引器により、3層に分けてサンプリングした。これをXRDによって分析した結果、いずれの層も同じ強度比を示し、純度の良い  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  が合成されていることが分かった。さらに、流動化状態の目安として、反応容器の流動していた跡（試料層高の約1.4~1.5倍の高さ）あるいは、試料がさらさらで、分散板とガラス化した物質などの凝着や目づまりが見られないことから推察することができた。

#### 4. ま と め

振動流動層装置の製作過程で種々の問題点について検討した結果、その対応策を明らかにし、高温型の振動流動層として、セラミックス粉体の製造用に利用することを可能にした。これらの結果は次のとおりである。

(1) 電気炉は、急昇温、急降温のできるコントロールスーパー発熱体を備えている空気層を持つ2重構造の電気炉と炉内の温度分布を調節できる遮蔽板及び反応管上部にヒーターを設置することにより、熱損失が少なく、炉内で急激に温度を下げられる構造にすることができた。これによって、反応管及びオーリングなどの破損を防止することができた。

(2) 反応管は、安価で熱膨張の小さいムライト管を用いることが可能となった。また、 $500^\circ\text{C}/10\text{cm}$  の温度差あるいは、 $600^\circ\text{C}$  以上の高い温度の中で

は $700^\circ\text{C}/10\text{cm}$  以内でも破損しないことがわかった。セラミックスチューブの直径が大きいと、変形していたりあるいは熱による歪が大きい。そこで、径を小さくすることによって、これらを改善することができた。

(3)  $200\text{mm}\phi$  反応管では、熱損失が大きく、均熱帯が約 $10\text{cm}$  程度しか得られず、熱の殆どは反応管上部に移り、反応管及びオーリングの破損を招いた。しかし、反応管を $160\text{mm}\phi$  及び放射熱あるいは熱拡散防止処置を行うことにより、均熱帯を $20\text{cm}$  以上にすることができた。さらに、 $800^\circ\text{C}$  付近まで急激に温度を下げて反応管が割れないことが分かった。

(4) セラミックスの分散板では細孔径が大きく、十分な圧力損失が得られず、試料の落下やチャンネルリングが起きたが、 $95\mu\text{m}$  の炭素質分散板では良好な流動化状態が得られた。

#### 文 献

- 1) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾正鞠, 流動層の反応工学(ケミカリエンジニアリングシリーズ8) 培風館
- 2) 白井 隆, 流動層(化学工学シリーズ IV) 科学技術社
- 3) 宇田川重和, 柳田博明, 須藤儀一, ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物, p.159 講談社

## 第3章 ファインセラミックスの合成と焼結試験

### 第6節 SiC 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の合成

下川 勝義, 関口 逸馬, 植田 芳信, 鈴木 良和, 本間 専治

#### 1. 緒言

近年, 靱殻炭化物を原料として, 高純度, あるいは繊維状の SiC 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を合成する研究が行われている<sup>1), 2), 3)</sup>。しかし, 靱殻炭化物を用いて靱殻中の SiO<sub>2</sub> と C から SiC 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を合成する場合, 合成された生成物には, いくつかの問題点が指摘されている。その中でも, 得られた生成物, 例えば, SiC の粉体中に SiC ウィスカーが混在していると, 焼結した時に, 十分焼結されず亀裂発生の原因となる。これを防ぐために生成物からウィスカーと粉体(粒子)を分離する必要があること, また,  $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$  及び  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$  の反応では, SiO<sub>2</sub> に対して炭素はそれぞれ2あるいは3モル必要である。この靱殻炭化物中の炭素は, 約6モル以上含まれており, 反応後の生成物中には, 未反応の過剰炭素(約3モル以上)と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及び SiC が混在する。この過剰炭素を燃焼させて純粋な生成物を得るが, その燃焼によって発生する局部的な発熱によって反応生成物が酸化されること, 及び靱殻中の不純物(微量金属元素, 特に K, Na など)による品質(電子部品など)の低下が主要な問題点として挙げられる。

著者らは, これらの問題点を解決すべく各種の方法でセラミックス合成を行った。これは, 高純度を目的とするもの, 機械的強度の強いもの, 特殊な性質を示すもの, あるいは, 一度に多量に合成する方法など, 目的生成物を得るためと, これに合った合成条件及び反応生成物の影響などについて検討した。その結果いくつかの知見が得られたので報告する。

#### 2. 試料及び実験方法

原料として用いた靱殻炭化物(RHC)は, 市販のクン炭を100mesh以下に粉碎したものである。これは350~400℃で調整されたもので, その代表

的な元素分析値は, 炭素: 51.37wt%, 水素: 1.65wt%, 酸素: 6.23wt%, 窒素: 0.40wt%, 二酸化ケイ素: 37.89wt%, である。

固定床及び移動式反応合成装置の略図を図1と図2に示した。装置は, 通常の横型電気管状炉を用い, 反応管の加熱部分は, 内径28mmφ, 1.2m及び内径50mmφ, 長さ1.2mのアルミナに同径のステンレスパイプで長さ3mに調製したもので, いずれも真空シールができる構造にして使用した。振動流動層装置は第5節の図1に示したものを使用した。

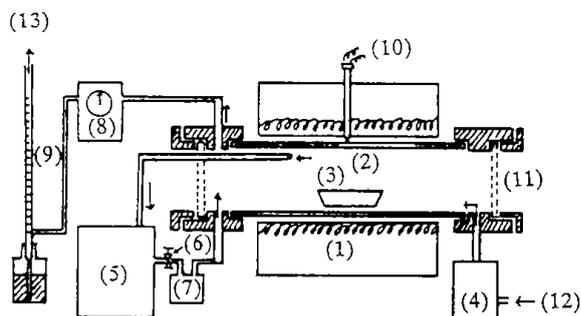


Fig. 1 Apparatus for Synthesis of Ceramics

- (1) Furnace, (2) Reactor, (3) Sample,
- (4) Gas flow meter, (5) Gas chromatograph,
- (6) Needle valve, (7) Dry vacuum pump,
- (8) Dry gas meter (9) Lather flowmeter,
- (10) Thermocouple, (11) Window,
- (12) Gas inlet, (13) Gas outlet,

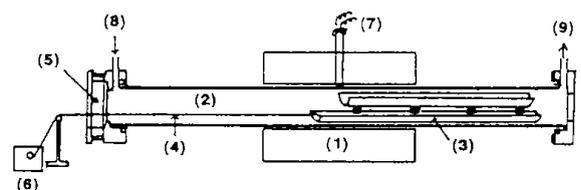


Fig. 2 Apparatus for Continuous Treatment

- (1) Furnace (2) Reactor (3) Vessel (4) Wire
- (5) Silicon (6) Winding Machine
- (7) Thermocouple (8) Gas inlet (9) Gas outlet

反応ガスは、99.9%以上のもので、反応系内に所定の流量を直接導入した。また、ガスクロマトグラフ分析では、図1に示したように、反応後の生成ガスの一部は、ガスクロマトグラフの試料導入口を通り、元の反応系内に戻した。これは、小型のドライ真空ポンプによって微量のガスを流し、系内の圧力差及びガスの対流などが、できるかぎり発生しないように配慮して行った。また、反応後のガス量を乾式ガスメーターと石鹼膜流量計によって一定時間ごとに測定し求めた。

## 2.1 実験手順

固定床では、0.5~5gの試料（特に指定されていない場合の試料量は1gを用いた）をムライト製ポートに入れ、所定のガスで十分置換した後、所定流量を流し、所定温度で所定時間保持した。移動式の場合二つ割にした長さ約1mの反応容器（ムライトチューブ）を二段重ねにし、この中に、未粉碎の粗粒炭化物を約70~90(g)入れた。この反応容器の先端には、ステンレス製ワイヤーが取り付けられており、灼熱帯が約9cmの炉内を毎時3cm（反応時間3時間に相当）で移動するように、巻き取り器によってワイヤーを巻き取った。反応ガスは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を合成する場合は毎分1%で流し、SiCを合成する場合は、ArとH<sub>2</sub>（9：1~7：3 Vol %）の混合ガスを毎分1%流した。反応温度は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>合成の場合1460℃、SiC合成の場合1560℃とした。得られた生成物は、室温まで冷却した後、系外に取り出した。合成した生成物は水：油（灯油）の約8：2の混合溶液中で、ウイスキーと粒子を分離し精製した。これには、攪拌装置を備えた5%の容器に、4%の混合溶液を入れ、生成物が切断されない程度に攪拌しながら、その中に生成物を少量ずつ投入する。ウイスキーは水側に沈降し、残留炭素中に含まれている粒子などは油側に残る。この分離された物質、あるいは未分離の生成物について、それぞれ空气中650℃で2時間焼成して炭素量の測定用あるいは分析用試料とした。

## 2.2 試料の観察と分析

このようにして作成した試料の形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、元素分析をX線マイクロアナライザー（EPMA；Electron Probe

Micro Analyzer. 日本電子, JXA-8600型）で行った。この場合、試料表面はカーボン又はAuで蒸着したが、Auの厚さは50Å以下に成るようにした。また、蛍光X線によっても元素分析を試みた。生成物などは粉末X線回折（XRD）法によって同定した。また、微量金属元素の定量には高周波プラズマ発光分析装置（ICP）で分析し、表面分析をX線光電子分光法（ESCA）により分析し、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Siの純度分析をC<sup>1s</sup>及びSi<sup>2p</sup>の波形分離により求めた。この時のエッチング時間は2分間行なった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 SiCの合成条件の検討

#### 3.1.1 固定床におけるガス流量と反応温度の影響

図3にSiC合成におけるガス流量と反応温度の影響についてのX線回折分析結果を示した。但し、反応ガスが零（Linear Velocity：線速度, L.V.=0）とは、そのガスで十分置換した後、ガスを停止した状態を示す。

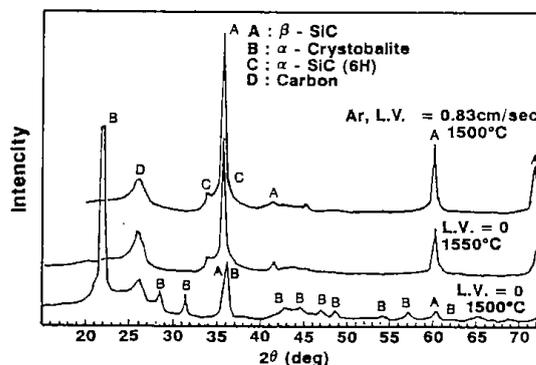


Fig. 3 The Effect of Carrier gas Flow Rate and Temperature on crystallization Products

図3では反応温度1500℃でL.V.=0とL.V.=0.83cm/secの場合及びL.V.=0で反応温度が1500℃と1550℃の場合の生成物の変化について示した。反応温度1500℃でL.V.=0では微量のβ-SiCが生成しているが、その殆どはα-クリストバライトである。これは、系内には、ガスが流れていないために、生成したCOガスが、生成したSi, SiOあるいはSiCと反応してSiO<sub>2</sub>になったものと考えられる。しかしL.V.=0.83cm/sec (50ml/min)のガスを流すことにより、生成したCOが系外に取り除かれ、生成したCO分圧が低くなり

SiC への反応が進行しやすい状態になるためと考えられ、その殆どが  $\beta$ -SiC になることが分かった。また、L. V. = 0 で反応温度を 1550°C にすることによっても、結晶化度は低い、その殆どが  $\beta$ -SiC になっていることが分かった。これは、1550°C 以上の温度では SiC への反応速度が急激に速くなるものと考えられる。SiC は空気によって 1400°C 付近から急激に酸化され始めるが、SiC の表面に酸化膜が生成すると、その酸化速度は、指数関数的に遅くなることが知られており、一度生成した SiC が CO によって再酸化されたとしても、その速度は非常に遅いものと考えられる。

図 4 に L. V. = 0 における反応温度と生成物 ( $\beta$ -SiC (220) 面,  $\alpha$ -Cri. (101) 面) のピーク強度の関係を示した。1500°C では、その殆どが  $\alpha$ -クリストバライトであったが、1550°C までは急激に減少し、これ以上の高温では、まったく認められなかった。一方、 $\beta$ -SiC は反応温度が高くなるに従いピーク強度はわずかに強くなるが、著しい変化は認められなかった。これらのことは、反応温度とガス拡散速度が SiC の生成機構や結晶成長に大きく影響を及ぼしているものと考えられ、非晶質な物質、SiOC 系の物質及び中間生成物などの検討も必要である。

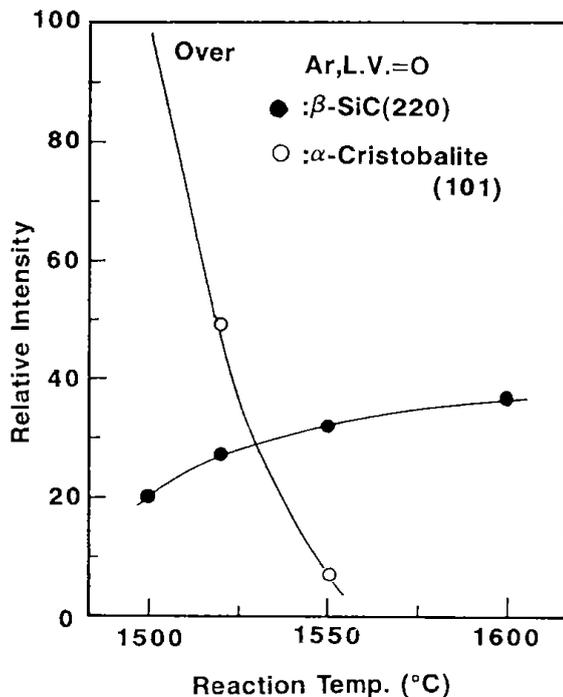


Fig. 4 The Effect of Temperature on Crystallization With out Gas Flow

### 3.1.2 反応時間の影響

図 5 に反応生成物の結晶化度 ( $\beta$ -SiC (220) 面) に対する反応時間の影響について示した。反応条件は、試料 1.0g, キャリアーガスは Ar で、ガス線速度 (L. V.) を 0.83cm/sec とした。反応温度は 1550°C で、反応時間をそれぞれ 0.5 から 3.0h まで変化させた。この結果、反応時間は 1.5 から 2 時間の間で急激に変化し、ピーク強度が急に強くなった。すなわち、この反応では結晶化が発達するためには、最低 2 時間以上の反応時間が必要であることを示している。しかし、0.5 時間でもかなり強いピーク強度を示していることから、この反応系は比較的短時間で進行するものと考えられる。

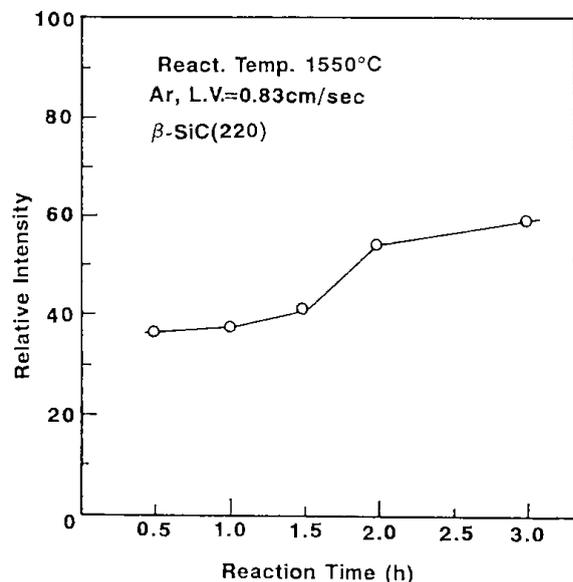


Fig. 5 The Effect of Time on Crystallization

### 3.1.3 ガス流速の影響

第 6 図に、ガス線速度 (L. V.) と  $\beta$ -SiC (220) 面のピーク強度の変化を示した。反応条件は、試料 1.0g, 反応温度をそれぞれ 1500°C と 1550°C とした。キャリアーガスは Ar で、保持時間は 1 時間とし、ガス線速度をそれぞれ L. V. = 0 から 3.3cm/sec まで変化させた。反応温度 1500°C で L. V. = 0 が零の場合  $\beta$ -SiC のピーク強度は非常に弱く、主に  $\alpha$ -クリストバライトが生成したが、他の条件下では、 $\alpha$ -クリストバライトの生成は認められなかった。図に示したように、反応温度 1500°C, 1550°C のいずれの場合も線速度が速くなるに従い、ピーク強度も強くなり、L. V が 3 cm/sec 程度で強度の変化が少なくなるものと考えられる。

このことは、線速度を速くすることによって、短時間で結晶化が進むことを示唆している。

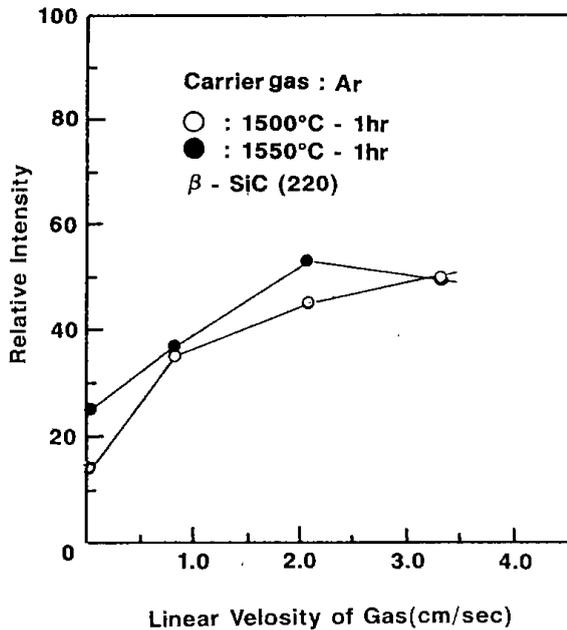


Fig. 6 The Effect Linear Gas Velocity on crystallization

### 3.1.4 反応ガス生成量とガス組成

図7に、反応時間と反応温度に対するガス生成量の関係を示し、図8に、ガス組成の経時変化を示した。この場合の反応条件は、50m/mφの反応管を用い、試料を20gとし、ムライト質ポートを用いて行った。また、キャリアーガスはArガスでガス線速度を4.15cm/sec (800ml/min)とし、反応温度は1550°Cで、2時間保持した。第7図に示したようにガス生成量は1300°C付近から急激に増加し、反応温度である1550°Cで最大値を示した。30分後には急激に減少し、1時間後の反応ガスの生成量は、わずかししか生成していないことが分かった。このことから反応は約30分間でほぼ終了することを示している。また、図8に示したように、1300°C付近では一酸化炭素(CO)ガスと水素(H<sub>2</sub>)ガスは、ほぼ同じ割合を示した。しかし、反応温度が上昇するのに従い、その組成は主反応であるCOガスが増加し、1500°C付近ではほぼ100%に近い値を示した。1550°Cで30分後、反応がほぼ終了するが、ガス生成量が非常に少なくなっても、組成的にはその殆どがCOガスであった。

一方、H<sub>2</sub>ガスは、COガスの増加と共に減少するが主反応が終わりに近づいても、わずかなH<sub>2</sub>

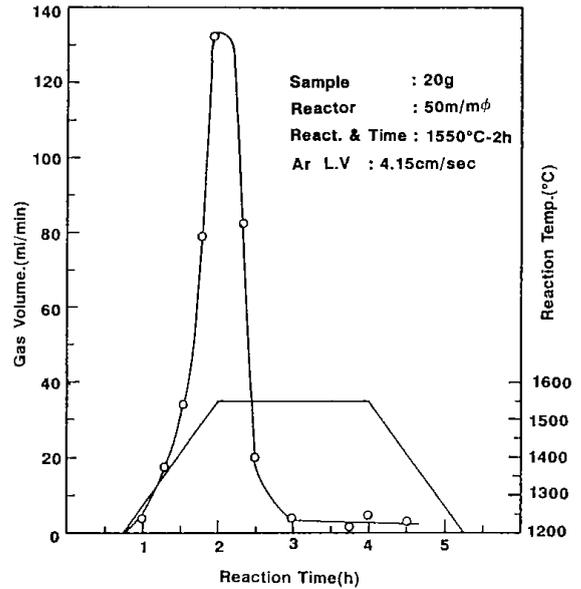


Fig. 7 The Effect of Reaction Temperature and Time on amount of Produced Gas

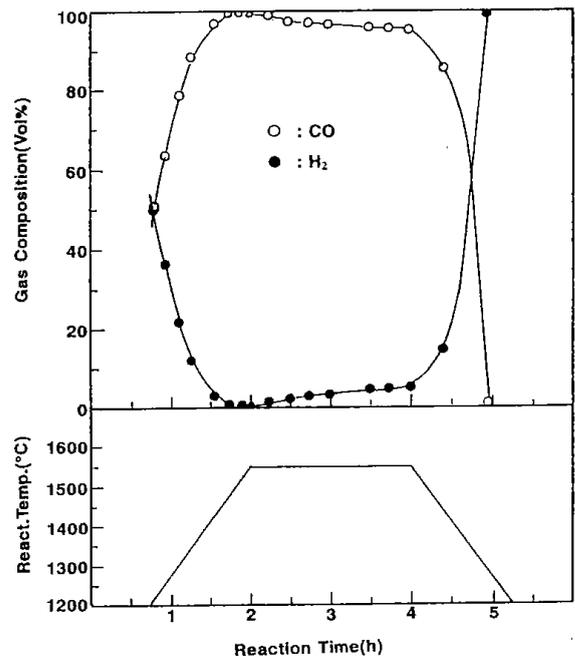


Fig. 8 The Relationship between Reaction Temperature Gaseous Products

ガスが確認された。これは絶対量では非常に少ないが、原料中に残存するH<sub>2</sub>成分の分解と考えられ、これが、反応及び結晶成長を活性にしている可能性を示している。

### 3.1.5 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の合成

図9に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の合成における線速度を変化させた場合のXRDの結果を示した。反応条件は、

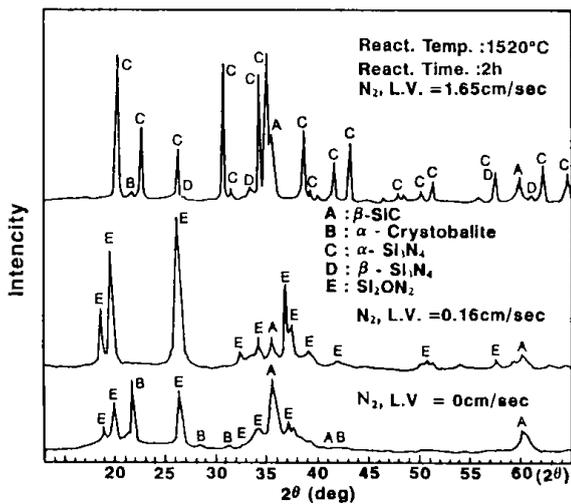


Fig. 9 The Effect of linear Gas Velocity on Yield of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

試料1.0g, 反応温度1520°Cで2時間保持し, ガス線速度をそれぞれ, 0, 0.16, 1.65cm/secと変化させて行った。L. V. = 0の場合, 回折線は全体的にブロードであるが, 主な生成物は $\alpha$ -クリストバライトと, 中間生成物である酸化ケイ素( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ )であり,  $\beta$ -SiCの生成は僅かである。

L. V. が0.16では,  $\alpha$ -クリストバライトは消失し,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ が主生成物となり,  $\beta$ -SiCは微量生成した。次に, L. V. が1.65cm/secでは, 生成物の殆どが $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ であるが, 微量の $\beta$ -SiC,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ および $\alpha$ -クリストバライトの生成が認められる。

### 3.1.6 合成量の検討

第10図は試料量をこれまで述べた量に対して20倍以上に増加した場合について, 生成するSiCと $\text{Si}_3\text{N}_4$ のX線回折パターンの一例を示した。この場合の試料量は20gとし, 反応管は50m/m $\phi$ のアルミナ質で, ポートはムライト質を使用した。ガス流量は, Ar,  $\text{N}_2$ いずれもガス線速度を1.56cm/secとした。反応温度は1550°Cで2時間保持した。この条件で, Arガスを流した場合のSiCの合成では, その殆どが $\beta$ -SiCであり, わずかに $\alpha$ -SiC(6H型)が生成した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 合成では, 一方, その殆どが $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ であり, 他に $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ が生成した。しかし, 試料を多量に用いた場合, 1550°Cと温度が高いにもかかわらず生成物の性状にむらが生じ, 試料の充填高さ方向またはガスの流れ方向(下流部分)において, 結晶化度に違い

が見られた。しかし, 反応生成物の85%~90%以上が図10に示した値を示している。すなわち, この場合, 均熱帯は十分に得られていることから, ガス拡散速度に起因するものと考えられ, 図6で示したように線速度で2.5cm/sec以上必要であることを示している。また, 反応後のSiC試料表面に, 原料中の $\text{SiO}_2$ 組成割合に対して3~4%のSiCウイスキーが生成した。さらに, ガス流量などを変えることによって,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\beta$ -SiCがほぼ同量混合した状態で合成することが可能であり, 利用に際して, 一つの方法を示していると考えられる。同様に,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 試料表面には, 約5wt%の $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ウイスキーが生成した。

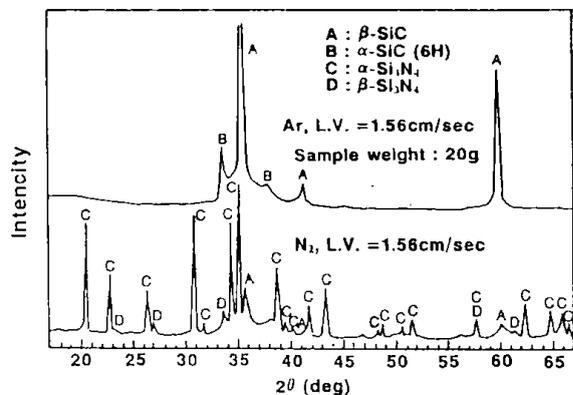


Fig. 10 The Effect of Initial Weight of RHC on yield of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$

## 3.2 移動式反応装置によるSiC, $\text{Si}_3\text{N}_4$ ウイスキーの合成

### 3.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (w) の合成

穀殻粉体を原料とした場合, ウイスキーの生成量の多いときでは約40~60%生成する。そこで, 粉体とウイスキーの分離の必要性の可否, あるいはウイスキーがいかんして生成されるかなど, その生成過程の知見を得るため, それらの生成状態について検討した。

まず, SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ のウイスキーを合成するに当たり, SiC合成における反応温度の影響について, その, 1例を先に示す。

図11の(a)と(b), (c)に, SiCを合成する条件で原形の穀殻を1350°C-2h, 1550°C-2h反応させた場合のSEM像を示した。これは, 反応後の原形を保った穀殻の内表皮をはがした時の細胞内のSEM像である。図11(a)は, 反応温度1350°Cで2時間反応させると穀殻の各細胞(Cell)(20~30 $\mu$

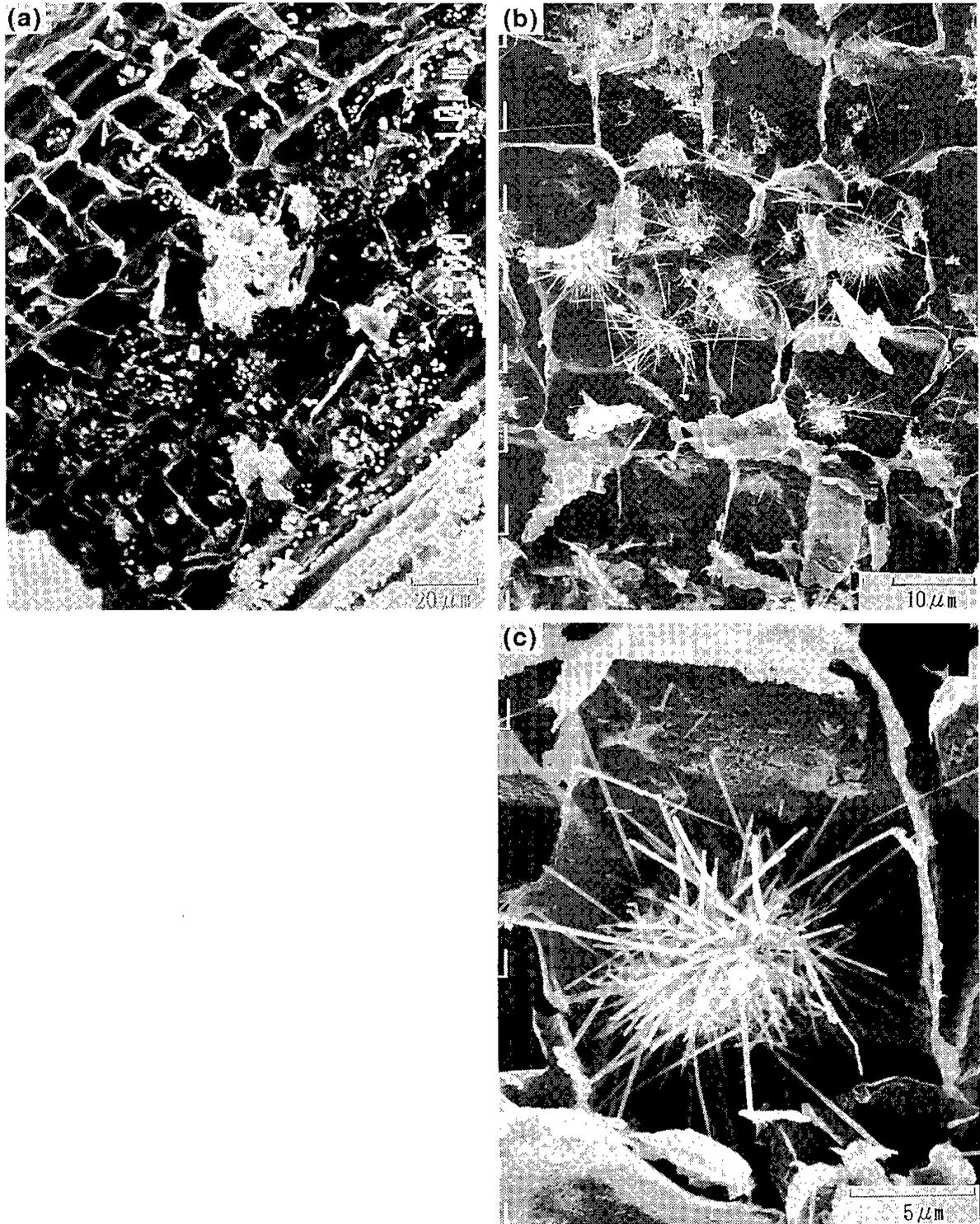


Fig. 11 SEM images of produced  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiC}$  Husk Cell  
(a) Reaction Temp. at  $1350^\circ\text{C}$ , (b), (c) at  $1550^\circ\text{C}$

m) 内に、3~5  $\mu\text{m}$  程度の丸い粒子と約 1  $\mu\text{m}$  程度の無数の白い粒子が確認された。また、この試料を 650°C - 2 h 空気焼成した後、XRD 分析を行った結果、全て  $\alpha$ -クリストバライトであった。このように、SiC 合成条件内であっても、低温で反応させると初期には細胞内に SiO<sub>2</sub> の粒子が塊になっていることが分かった。通常籾殻を原料として SiC を合成する場合、反応温度 (1350°C ~ 1400°C) で、反応時間を約 30 時間近くもかけて反応するが、図 11 (a) に示したように細胞内で一度 SiO<sub>2</sub> の粒子になってからさらに、SiC になるとすれば、反応速度はさらに遅くなるものと考えられる。(c) は (b) の拡大図であるが、これらは、1550°C - 2 h 反応したときの細胞内を示した。高温では、すでに各細胞内にウイスキーが生成しているのが見られた。(c) は 1 個の細胞内 (炭素組成の枠) に、ある点を頂点に無数のウイスキーが成長しているのが分かる。この中心になっているものは、おそらく微量金属によるものと考えられるが、XMA 等による特定元素の確認は出来なかった。しかし、ウイスキーを成長させる元素の内、多くは Fe が関わっており、この場合も、Fe が核になっている可能性がある。また、この試料の場合も前記同様、空気焼成し、XRD 分析を行った結果、結晶化度の高い  $\beta$ -SiC であることが分かった。すなわち、特許でも示されているように、ウイスキーを合成する場合、炭素容器に原料を入れ、これを加熱して、容器の外の反応管内などに気相反応によって析出させる方法がある。これと同様の結果が籾殻細胞内で起きていることを示しており、短時間でウイスキーの合成が可能であることを示唆している。これらのことを元にウイスキー生成過程及び移動式反応装置によって多量に合成する方法について検討した。

移動式反応装置 (図 2) で合成した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (w) 生成物の XRD パターンを図 12 の (b), (c), (d) に示し、市販品の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウイスキーを (a) に示した。図 12 (b) は、未焼成のもので、微量の  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と  $\beta$ -SiC 及び未反応炭素が認められる他は、全て  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> である。この試料の未反応炭素量は、焼成後の減量から約 50wt% 残っていることが分かった。(c) は、生成物の、水側に分離されたウイスキー部分を空气中、650°C で 2 時間焼成したものであるが (結晶化度及び純度が非常に高いこと

が分かった。また、この時の純度の高いウイスキー生成量は、生成物中の約 33wt% で、さらに、これの空气中 650°C で 2 時間焼成した時の残留炭素分は 0.01wt% と非常に低い値を示した。図 12 (a) の市販品では、その殆どが  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウイスキーであるが微量の Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などが含まれていることが分かった。

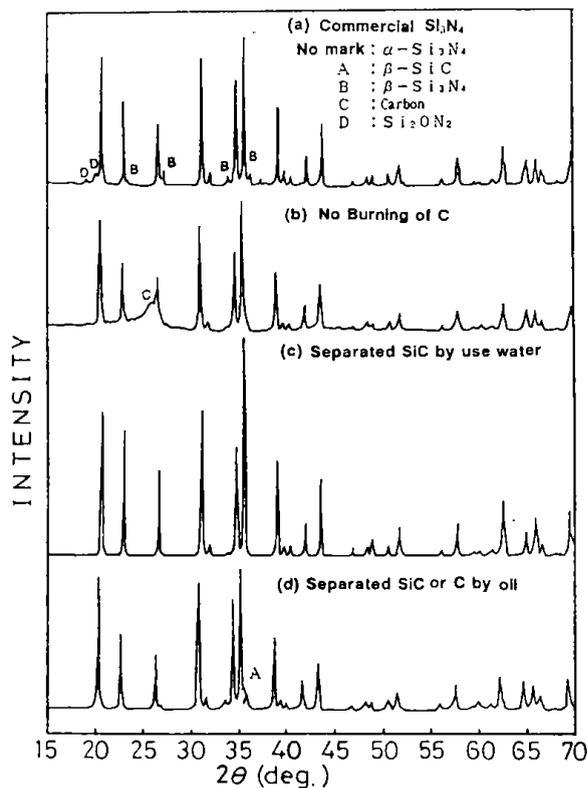


Fig. 12 X-Ray diffraction patterns of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (w)

この時の分離した (c) と (d) の SEM 像を図 13 (a) と (b) に示した。

図 12 (d) の油側では、XRD パターンの強度が少し低くなっている。これは、図 13 (b) に示したように、炭素を燃焼させた後の試料であり、この中に、ウイスキーのほか微量の粒子及び不純物が含まれることによると考えられる。

油側の回収量は約 67wt% であり、濾過面の下層部分に粒子が多く見られたが、試料の殆どはウイスキーであった。また、このときの未反応炭素量は約 55wt% であった。

移動式では、固定床 (炭素分離後のウイスキー量は 15~20wt%) で合成するより、ウイスキー生成量が多いことが分かった。また、ウイスキーの生成には、反応温度と反応時間との間には密接な

相互関係があり、この他に、ガス流速を変化させることによって各形状のウイスキーを合成できる可能性がある。図14にドロップレットを持つ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ウイスキーのSEM像を示した。図13(a)のウイスキーの他に、図14(a), (b), (c)に示すような  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ウイスキーが生成されることが分かった。いずれも、先端にドロップレットが認められ、その生成にはウイスキーの成長が密接に関与していることが推測される。

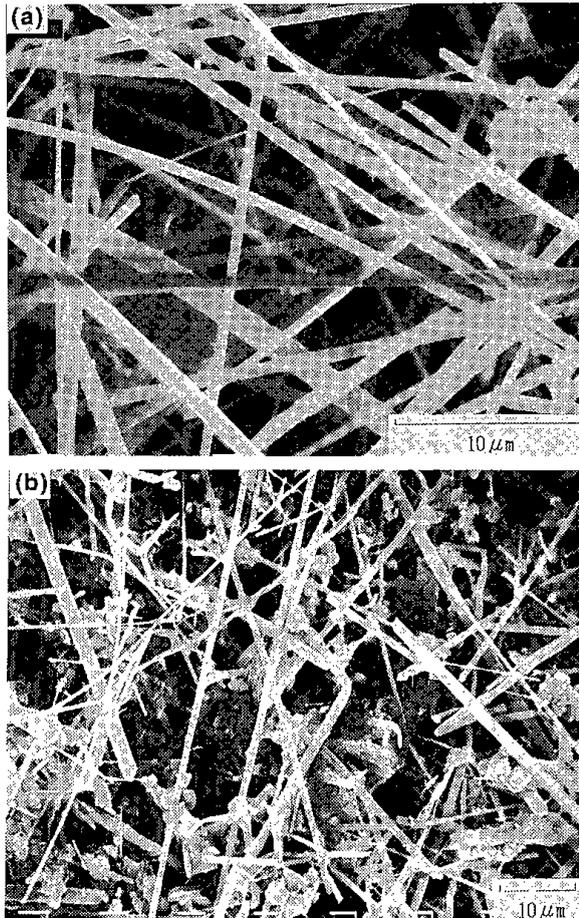


Fig. 13 SEM images of separated samples

- (a) whiskers in water,
- (b) Reaction products included in unreacted in Oil

そこでこのドロップレットの微量元素をEPMAによって分析した結果を図14に示した。図14(a)で示したウイスキーの径は約 $3\sim 5\mu\text{m}$ で、その針先のような部分に約 $3\mu\text{m}$ 程度のドロップレットが生成している。これをEPMAで分析した結果、ウイスキーの部分に、SiとNが、ドロップレットにはSi、N、Fe、Ti及びCaが確認された。また、図14(b)のウイスキーの径は約 $0.5\times$

$2.0\mu\text{m}$ の帯状の繊維で、(c)は(b)のドロップレットを拡大したもので、その先端に約 $8\mu\text{m}$ の六角面を持つ多面体が形成されている。これはSi、N、Fe、K、Cu、及びCaの元素で構成されていることが分かった。このようなことから、穀穀中に含まれている微量元素が生成するウイスキーの成長と形状に大きな影響を与えていることが分かった。

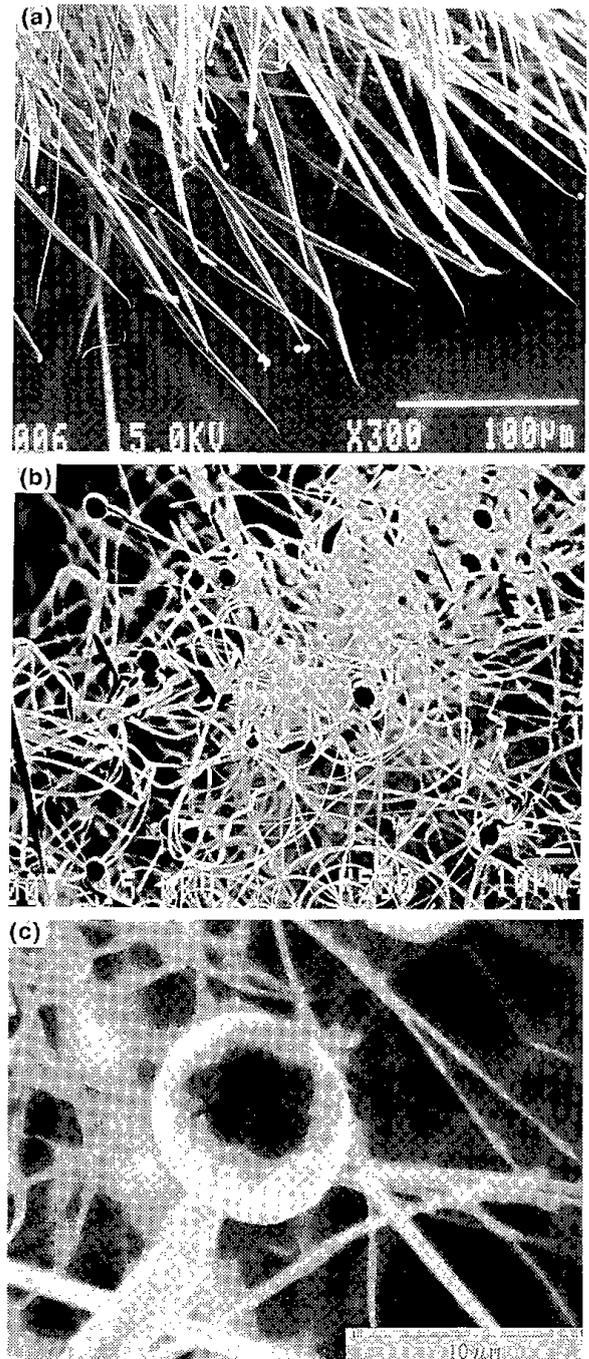


Fig. 14  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers accompanied with droplet

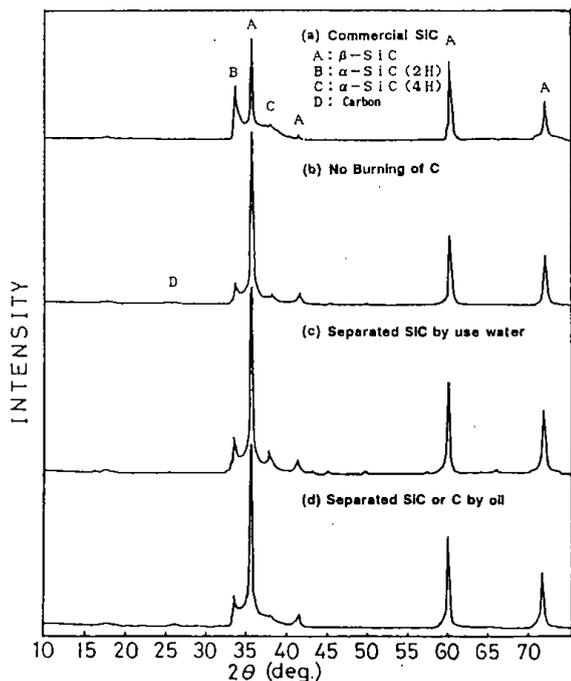


Fig. 15 X - Ray Diffraction patterns of SiC

### 3.2.2 SiC ウィスカーの合成

Ar+H<sub>2</sub> (8 : 2) の混合ガスで合成した反応

生成物の X R D パターンを図15の (b), (c)及び(d) に示し, 市販品のウィスカーを (a) に示した。生成物の未焼成 (b) 及び分離後の水側 (c), 油側 (d) のいずれも, メインピークの強度比が, 1.5~2倍近くになっており, 結晶化度が高く, 市販品より良い結果が得られた。図16に, 分離前及び分離後 (図16-(c)) の S E M 像を示した。図によると, 値径が約0.15~0.42 μm, 長さ500 μm 以上で比較的アスペクト比が大きく, 不純物および欠陥の少ないウィスカーが得られた。図15 (c) の水側に分離されたウィスカーの回収量は約85~92wt%であった。また, (b) の未焼成試料中の未反応炭素のピーク強度は非常に弱く, 試料中の炭素量は約5%以内であった。これは, 反応ガス中の H<sub>2</sub> と, 靱殻中の炭素が反応して, CH<sub>4</sub> あるいは C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> などのガスに転換されるものと考えられる<sup>3)</sup>。これらの反応において, CH<sub>4</sub> は1000℃で極大値を示し, 反応温度領域でも確認されている。また, これによって余分な炭素が消失すると共に結晶化度の高い SiC ウィスカーが生成されることを示しており, SiC 合成などに有利に動くものと推察される。

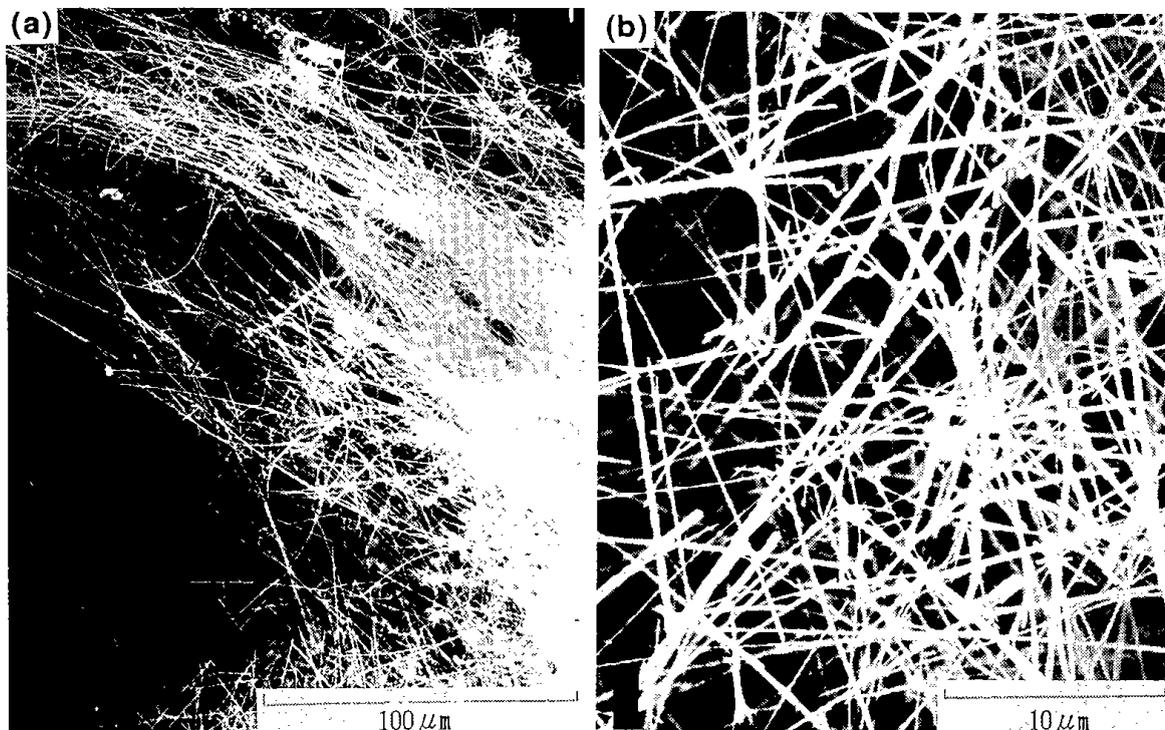


Fig. 16 SEM images of produced SiC before separation (a), and after separating (b)

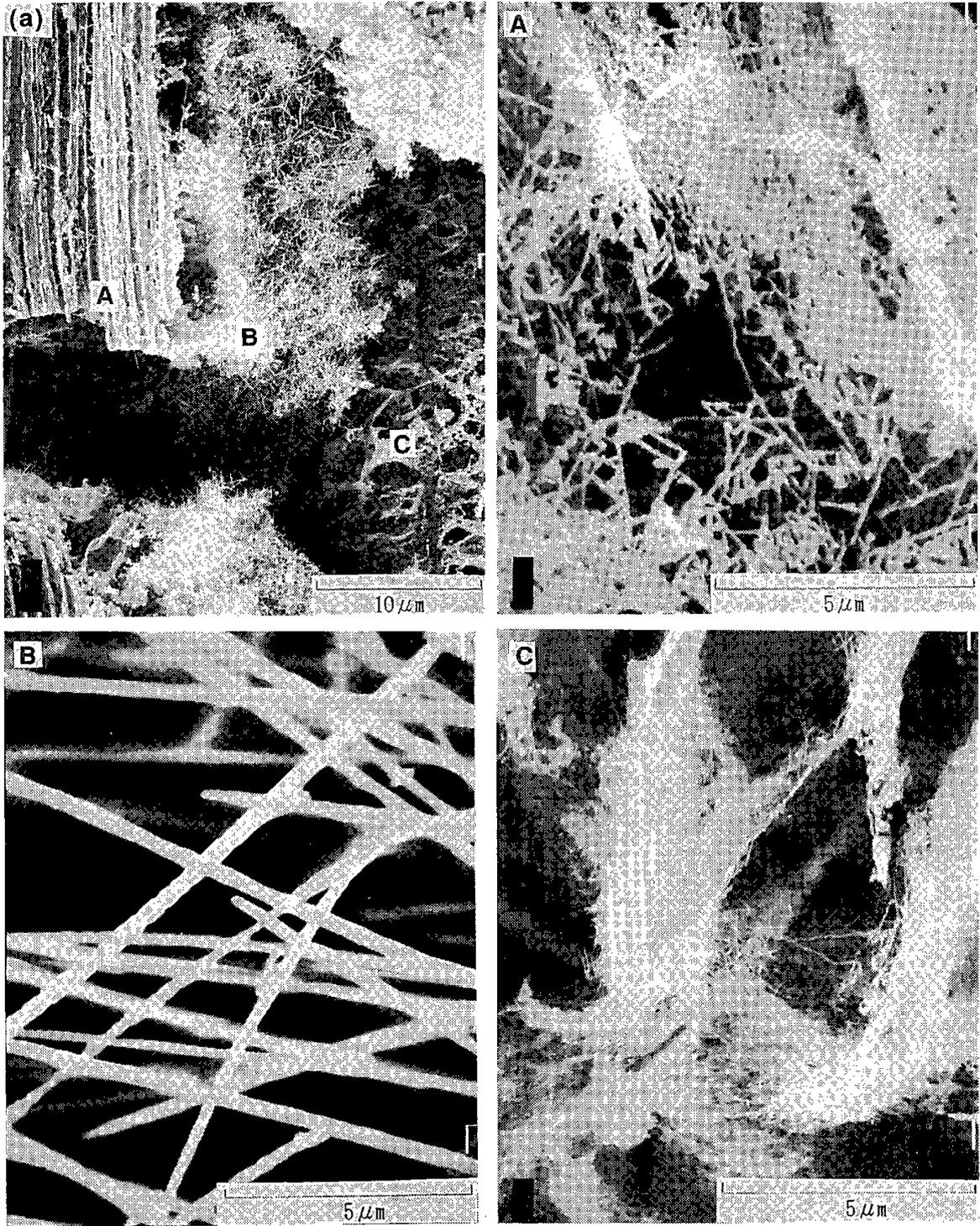


Fig. 17 SEM images of products

原形籾殻の反応生成物（未焼成）のSEM像を図17(a)に示し、さらに、その部分の拡大図をA, B, Cに示した。図Aは籾殻の内表皮に相当し、このカーボン層は比較的厚い層から成っている部分である。炭化物の状態では、その表面は致密で滑らかになっているが、反応時間の経過と共に、炭素表面が粒状に変化していくことから、このカーボン層の厚さによって、反応ガスの拡散あるいは生成物の結晶成長に影響を与えているものと考えられる。図Bは、内表皮と外表皮の中間にあり、その殆どが結晶成長したウイスキの部分であることが分かった。図Cは、外表皮の内側に相当するが、サブミクロン以下の微細なSiCウイスキに変化していることを示している。これらのことは、低温灰化の結果から示唆されたように、籾殻炭化物の繊維組織が原形のままで、SiO<sub>2</sub>からSiC

に変化していることを示すものと考えられる。以上述べた、これら固定床及び移動式の反応結果は振動流動層反応における装置改良への指針及び流動層での流動化状態について反応生成物の観点からも推察できることを示唆している。

### 3.2.3 生成物のICP及びESCAによる分析

表1と図18に、ICP及びESCAの代表的な分析結果を示した。表1に示した試料番号A, Cは合成されたSiC(W), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(W)をそのまま空気中650°C-2h焼成したもので、B, Fは市販品のウイスキである。DはCで合成されたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の未焼成のものを、水・油中で分離したもので、その中の水側に分離されたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であり、Eは移動式反応装置の2段式容器などに析出したウイスキである。

Table. 1 Metal content in products by ICP

(unit : ppm)

Sample No.	A	B	C	D	E	F
Element	SiC	SiC Commercial	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Separation (w)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Deposit (w)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Commercial
S	-	-	-	-	-	-
Zn	210	100	90	-	-	100
Sb	700	400	500	-	-	500
Pb	4.900	2.200	2.600	-	-	2.400
Bi	2.300	870	960	-	-	1.000
Cd	950	440	540	-	-	480
Ni	900	350	400	-	200	500
Co	890	410	500	-	70	450
B	770	240	420	140	280	250
Mn	580	140	260	-	300	240
Fe	12.000	1.600	7.300	1.200	5.100	1.300
Mg	300	130	140	60	470	620
V	600	140	1200	-	400	300
Al	3.400	940	14000	660	6.200	290
Cu	-	-	-	-	-	-
Ca	6.500	1.200	1900	460	330	1.000
Na	40	40	-	-	40	20
K	870	-	-	-	-	-

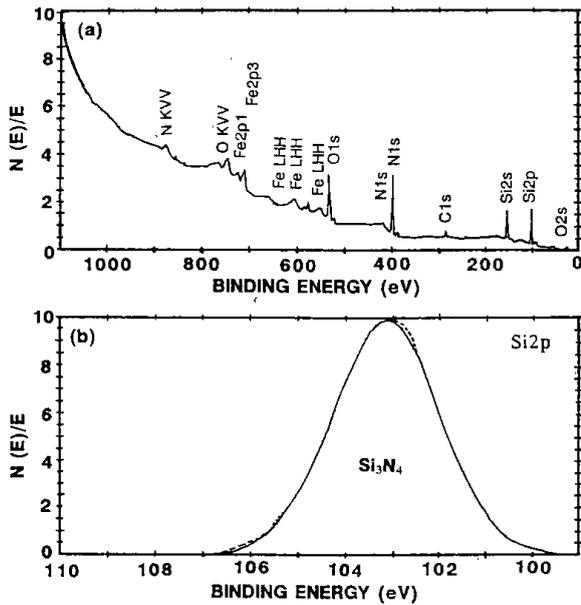


Fig. 18 ESCA diagram of sample D

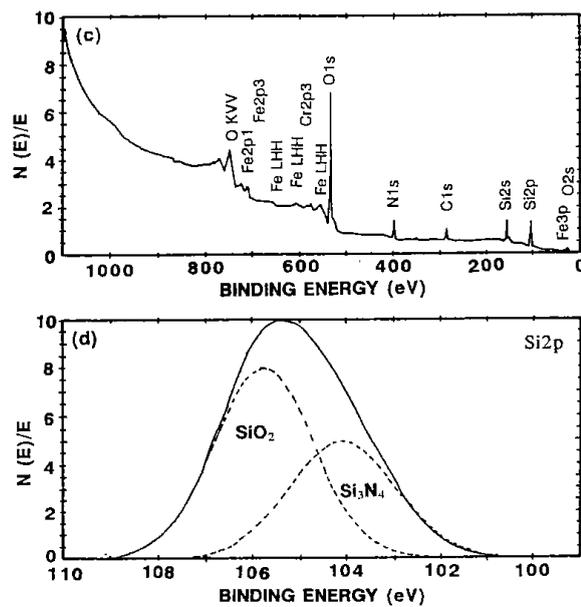


Fig. 18 ESCA diagram of sample E

市販品のBとFには殆どの微量元素が含まれており、特に、Pb, Fe, Ca, Biなどが他の元素に比べて多く含まれている。しかし、Naは20~40PPMあるいはKは確認できないほど含有量が少ない。一方、移動式で合成されたAとCには、多量のFe, Al, Ca, Pb, Biを初め他の元素も平均的に多く含まれていることが分かった。特にSiC中には、870PPMのKが含まれている。試料A, Cは、合成されたウイスキーと未反応の炭素を空气中で焼成しただけであるため、不純物などが多

く含まれていると考えられる未反応炭素をそのまま焼成することになり、残渣としての不純物がそのまま試料中に取り込まれているためと考えられる。そこで、水と油による分離を行った結果の一例をDに示した。これによると、Fe, Al, Caなども極端に減少し、他の元素は殆ど含まれておらず、特にNa及びKが含まれていないことが分かった。すなわち、A, Cに含まれている元素の殆どは、未反応の炭素中に含有していることになり、この、分離方法を採用することによって非常に有利に高純度のウイスキーを得ることが可能であることが分かった。Eの析出したウイスキーの場合も、比較的純度が高いが、Fe, Alなどが多く含まれていることが分かった。この場合、生成したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウイスキーが気相反応によって再結晶したものであるから、高純度でなければならないが、気相反応で再結晶が起きると同時に、そのすぐ近くで、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の反応と共に、不純物も共に気化しているものと考えられ、これが、析出したウイスキーに付着あるいは化合物として含まれているものと考えられる。このようにして得られた生成物(D, E)のESCAによる広域走査線図とSi 2pの表面分析結果の代表例を図18(a), (b)と(c), (d)に、EのX線回折図を図19に示した。DではSiとNの他に、微量のCとOが現れ、Eでは、O 1sのピーク強度が極端に強くなっている。また、ICP分析でも比較的多く含まれていたFeが確認された。

このSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のSi 2pでは、Eは理論値に対し、測定値がほぼ100%のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の値を示した。Eでは実測値からSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とSiO<sub>2</sub>の計算値を推測すると、それぞれ45%, 55%の値が得られた。しかし、

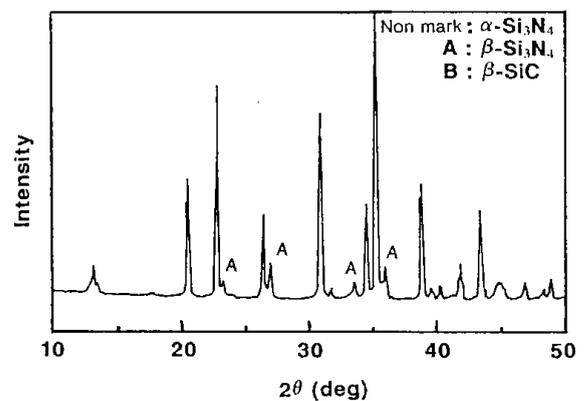


Fig. 19 X-Ray diffraction patterns of products

図19のXRDの分析の結果では高純度で結晶化度の高い $\text{Si}_3\text{N}_4$ 値が得られている。これは、X線の透過する厚さに起因するものと考えられ、特にX線では数千 $\mu\text{m}$ といわれ、ESCAの測定する表面層の厚さは、2nm以下である。

これらの結果から、反応生成ガス(CO)がE( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )の析出する位置に、非常に近く、常にCOガスにさらされることになり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の表面層が酸化されたものと考えられる。

### 3.3 振動流動層におけるSiC, $\text{Si}_3\text{N}_4$ の合成

#### 3.3.1 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の合成

図20の(1), (2)及び(3)に振動流動層装置を用いて合成した $\beta$ -SiC,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ のXRDパターンを示した。(2)と(3)は、流動化状態が正常に得られた場合で、(1)は流動化状態が十分に得られなかった時の結果である。(1)と(2)の反応条件では、反応温度は1480 $^\circ\text{C}$ で3h保持した。 $\text{N}_2$ ガスの流速は4.5cm/secで粒径100~200meshの原料450(g)を用い、振動数60Hzである。また、(3)のSiCの合成では、1550 $^\circ\text{C}$ -3h, Arガスの流速は $U_0 = 7.8\text{cm/sec}$ である。

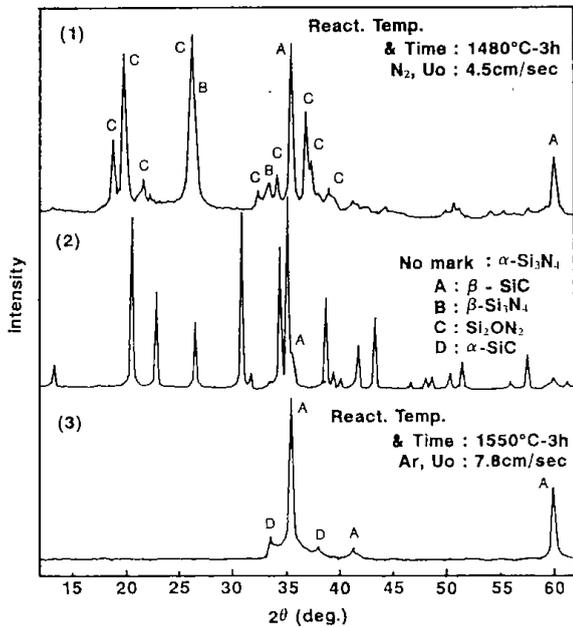


Fig. 20 X-Ray diffraction patterns of products

市販の $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ には約10%程度の $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ などが含まれているが、振動流動層で得た(2)の $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ は不純物も少なく、結晶化度の高いものが得られ、同様に(3)のSiCも結晶化度の高いもの

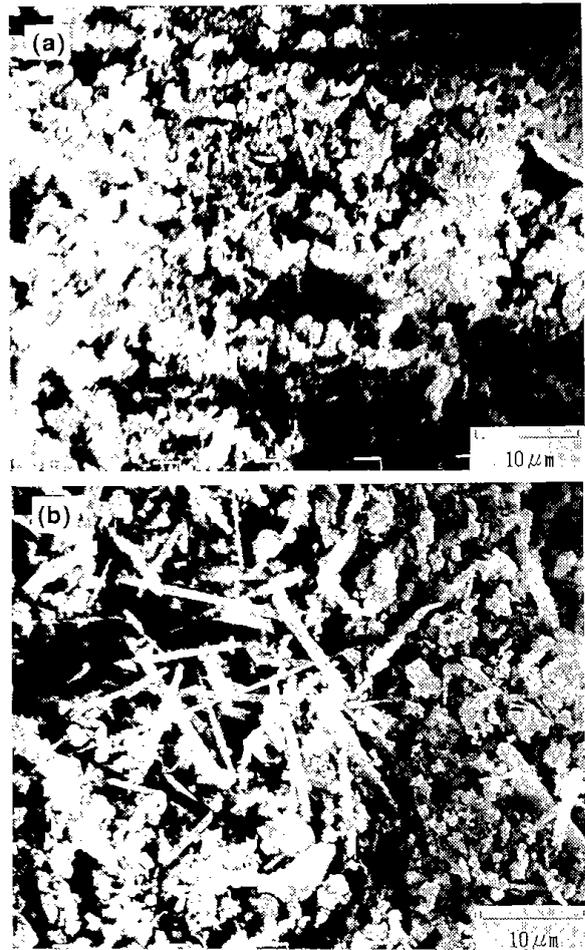


Fig. 21 SEM images of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from Vibro-Fluidized bed

のが得られた。しかし、(2)と同条件で合成した(1)では、その殆どが酸窒化ケイ素( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ )であり、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ は殆ど生成していない。これは、分散板と試料(ガラス化した $\text{SiO}_2$ )とが部分的に凝着したため、チャンネリングが起こり良好な流動化状態が得られなかったためと考えられる。この時(2)のSEM像から図21(a), (b)に示したように、その殆どの粒径は約0.1~1 $\mu\text{m}$ 程度の粉体であるが、その一部にブロック状のもの、あるいは、ウイスキーが混在しているのが認められた。このブロック状のものは、原料(100~200mesh: 150~75 $\mu\text{m}$ )中に含まれていた粒径と考えられ、1 $\mu\text{m}$ 程度の粒径のものと比較すると、その比率は少なく、ある程度の微粉化が反応過程で起きている可能性がある。また、(b)中のウイスキーは流動層部分の上部反応容器内側壁に析出していたが、このウイスキーが試料採取時に粉体と混合したもので、流動化状態の試料内で生成したもの

とは考えにくい。しかし、固定床などより、ガス流量の大きい振動流動層のような激しい粒子の動きをする層内においても、ウイスキーが生成されることが分かった。

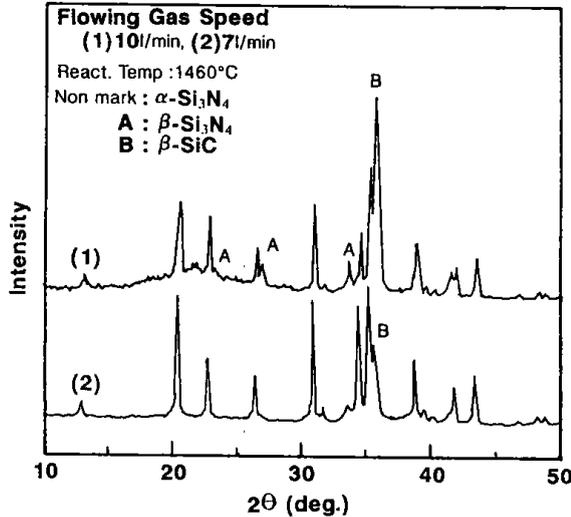


Fig. 22 X-Ray diffraction pattern mixing of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

次に、振動流動層における SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の混合物の X 線回折図を図 22 に示した。反応温度は 1460°C - 3 h 保持し、ガス流速は、(1) は  $U_0 = 13.4 \text{ cm/sec}$  (2) は  $U_0 = 9.4 \text{ cm/sec}$  である。(但し、(1) の場合は、未焼成) これによると、ガス流量を変えることによって、SiC と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の比率が変化することが分かった。(1) で β-SiC のピーク強度が強くと現れているがこのことは、ガス流量を変化させることによって、反応温度を低くすることが可能であることを示している。図 23 に Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 合成の反応条件下における反応生成物の X 線回折図を示した。

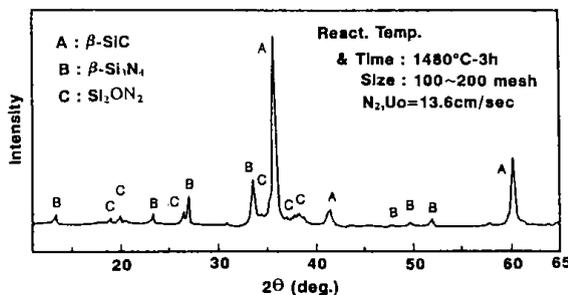


Fig. 23 X-Ray diffraction pattern of Reaction products

N<sub>2</sub> ガス流速は  $U_0 = 13.6 \text{ cm/sec}$  で 1480°C - 3 h 保持した結果である。ここでは、微量の β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> の他は全て β-SiC であった。これまでの振動流動層の実験においても、SiC を合成する場合の反応温度は高く、約 1550°C 付近の反応が必要であった。しかし、この図では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の合成の反応条件にもかかわらず、1480°C で、その殆どが β-SiC になっている。すなわち、反応温度が 70°C も低い状態で SiC が合成されており、反応生成ガスの CO が極端に速い速度で系外に取り除かれていることを示している。これは完全な流動化状態であることを示差しており、この条件を作り出すことによって、さらに、低温で合成できることを示している。

このことは、反応装置を始め、全ての面でコストを低価額にできることを示しているものと考えられる。

#### 4. ま と め

固定床及び移動式反応装置による靱殻の反応挙動を調べた。これを基礎にして振動流動層装置の試作及び反応を行い、さらに、反応生成物などについて検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 固定床において、反応温度が低い場合、ガス線速度が反応生成物に直接影響を与え、少なくとも  $U_0 = 2.5 \text{ cm/sec}$  以上の線速度が必要であり、これによって、結晶化度の高い生成物の得られることが分かった。しかし、高温でも試料量を多量に用いると、試料の中で、反応生成ガス (CO) の滞留時間が長くなるものと考えられ、部分的に生成物の選択率あるいは結晶化度が低下することが分かった。

(2) 移動式反応装置による SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ウイスキーの合成の場合、結晶化度の高い β-SiC (w) の収率は約 85~92% 得られ、未反応炭素は約 5% 以下であった。また、純度の高い α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (w) の収率は約 33% 得られた。しかし、油側に分離された生成物の殆どが、α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (w) で粒子の部分は僅かであった。さらに、未反応炭素は約 50% 残っていることが分かった。

このウイスキーの生成には、靱殻中の微量元素とドロップレットとの間に密接な関係があり、異なった反応条件により各種形状のドロップレット

が生成し、これによって、異なった形状のウイスキーが生成した。

さらに、水・油の混合容器中で分離することによって、高純度のウイスキーを得ることができた。

(3) 振動流動層では、純度の高い $\beta$ -SiC及び $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉体を一度に多量に合成することが可能になった。しかし、ガス流速  $U_0 = 4.5\text{cm/sec}$  付近では、反応容器に付着したウイスキーの生成が見られ、 $U_0 = 10\text{cm/sec}$  付近では、ウイスキーの生成は見られなかった。

(4) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 合成の反応条件下で N<sub>2</sub> ガス流速を変化させることにより、SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 混合物を得ることができた。

(5) N<sub>2</sub> ガス流速  $U_0 = 13.6\text{cm/sec}$ 、反応温度

1480℃で反応した場合、生成物の殆どが $\beta$ -SiCであった。これまでの反応では、SiCを短時間で合成するには、約1550℃の反応温度が必要であったが、良好な流動状態を得ることで、約70℃以上の反応温度を下げることも可能となった。

すなわち、反応装置を始め、全ての面でコストを低価額にすることが可能となった。

#### 文 献

- 1) 岩崎弘通, ファインセラミックス, 第9巻, 127-130 (1988)
- 2) 田中 稔, 公開特許公報, 昭和57-196711
- 3) 元島栖二、服部達彦、岩永浩、ファインセラミックス, 第10巻, 69-73 (1989)

## 第7節 焼結試験とその物性

植田 芳信, 下川 勝義, 鈴木 良和, 佐山 惣吾, 関口 逸馬

### 1. 緒言

SiC (炭化ケイ素) や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (窒化ケイ素) は、非酸化物セラミックスの代表で、共有結合性が高いため、難焼結性の物質である。従来、SiC は硬さを利用した研磨材、半導性を利用した発熱体やバリスター、耐熱性、耐食性を利用した耐火物として用いられてきた。1969年代より焼結法が開発され、さらに高強度で耐熱性、耐酸化性、耐摩耗性に優れた焼結体が得られるようになった。SiC は、最近自動車用ガスタービンやディーゼルエンジン、メカニカルシールなど機械部品として、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、エンジン部品などの高温構造材料としての応用が進められている。

本実験では、靱殻炭化物から合成した SiC 及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と、比較のために市販の SiC 及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を用いて、ホットプレスによる焼結体を作り、それぞれの試料について物性評価を行った。

### 2. 試料及び実験方法

#### 2.1 焼結用試料の調整

焼結用試料として、靱殻炭化物から移動層式反応装置及び振動流動層装置を用いて合成した  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\beta$ -SiC 粉体、並びに市販の  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (10%- $\beta$ 型含む) 及び SiC (99%) を用いた。焼結試験に先立ち、SiC 及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体の試料調整を次のように行った。

粉体中にウイスキーが混在していると粒子の充填密度が上がらず、高密度な焼結体が得られない。また、焼結体の亀裂発生の原因にもなる。移動式反応合成装置及び高温振動流動層装置で合成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び SiC 粉体は、ウイスキーの比率が高く、また粒径が大きいので、粉砕によりできるだけウイスキー及び大きい粒子を含まないようにした。粉砕はアルミナ製らいかい器を用いて、一回の試料量を約5gとし、1時間づつ行った。粉砕後の試料について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察で粉体の粒径及びウイスキーの大きさ等を測定した。また、市販品の SiC 及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の平均粒

子径は、それぞれ  $0.7\mu\text{m}$  及び  $0.62\mu\text{m}$  であることから未粉砕のまま使用した。焼結助剤として試薬特級の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%) 及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%) を用いた。SiC 焼結用試料の調整には 5wt%  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  を、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体の場合には 2wt%  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  と 5wt%  $\text{-Y}_2\text{O}_3$  をそれぞれ添加した。焼結助剤の添加は次の手順で行った。

(1)粉砕試料と助剤の混合物50gを200mlのエタノールに混ぜ、容量500mlの回転式ポットミルで少量のアルミナボールと共に24時間混合と粉砕を行った。

(2)アルコール成分を60℃で蒸発させた後、アルミナボールと分離した。

(3)この粉体をさらに120℃で乾燥させ、ホットプレス焼結の原料粉体とした。

#### 2.2 焼結条件

焼結試験用ホットプレス装置 (超高温加熱炉) には、富士電波工業 (株) 製のハイマルチ5000型 (HVPHP-R-5) を使用した。本実験で用いたホットプレス用のダイスはカーボン製の  $35\times 35\text{mm}$  角である。このダイスの表面には、剝離剤である窒化ホウ素をコーティングして用いた。このダイスに試料約20gを入れ、装置本体へセットした。試料を装置にセッティングした後、系内を真空にしながらか、100℃程度余熱を行い、真空度を  $10^{-5}$  torr にした。その後系内に  $\text{N}_2$  ガスをガス圧  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  まで充填した。次に、昇温速度  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  で所定の温度まで昇温し、そのまま  $1750\sim 2000^\circ\text{C}$  の所定の温度で2時間保持した。加圧は、途中  $1200^\circ\text{C}$  で  $3.9\text{t}$  ( $318\text{kg}/\text{cm}^2$ ) のプレス操作を行った。冷却温度が  $300^\circ\text{C}$  以下になってから、プレス操作を止め、 $\text{N}_2$  ガス雰囲気常圧まで戻し、炉内が冷却した後、試料を取り出した。

#### 2.3 分析及び物性試験

エメリー紙及びバフ研磨により鏡面仕上げした  $35\times 35\times 4\sim 5\text{mm}$  焼結体試料について、X線回折

分析を行い生成物の同定を行った。

さらに、焼結体を3×4×35mmのテストピースに切り出し、以下の物性試験を行った。

### 2.3.1 密度測定

密度はマイクロメリティックス社製オートピクノメータ1320型を用いて測定した。真空中にHeガスを流し、定容積膨張法(ガス置換法)で試料体積を求め、あらかじめ入力しておいた試料の重量とから密度を求めた。

### 2.3.2 三点曲げ強度試験

TENSILON社製万能圧縮試験機UTM-1型を用い、支点距離30mmの三点曲げ強度測定用治具を用いて、負荷速度5mm/minで測定した。曲げ強さ( $\sigma$ )は次式を使って求めた。

$$\sigma = 3PL/2bh^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここでPは荷重、Lは支点間距離、b、hは試料の幅と高さをそれぞれ示す。

### 2.3.3 ビッカース硬度測定

ビッカース硬度は明石製作所微小硬度計MVK-G2を用いて測定した。

対面角度136°のダイヤモンド四角錐の圧子を用い、500gfの荷重で試料に15sec圧入し、得られた圧痕の対角線の長さdを測定し、荷重Pとにより次式で求めた。

$$Hv = 1.854 P/d^2 \dots\dots\dots (2)$$

### 2.3.4 熱膨張測定

熱膨張はマックスサイエンス社の熱分析装置を用い、10℃/minの昇温速度で室温から500℃までの線膨張の測定を行い、熱膨張係数を求めた。

### 2.3.5 ヤング率及び破壊靱性値の測定

破壊靱性値(K<sub>1c</sub>)については、Evansら<sup>1)</sup>によって与えられている(3)式を用い算出した。

$$(K_{1c}/H\sqrt{a})\phi(H/E\phi)^{0.4} = 0.055 \log(8.4a/c) \dots\dots(3)$$

ここでHは硬さ、Eはヤング率、 $\phi$ は拘束係数( $\cong 3$ )である。超音波法によりヤング率(縦波弾性係数:E)を測定してK<sub>1c</sub>を求めた。試料体に超音波をあてたとき、縦波伝搬時間の測定から縦波音速C<sub>D</sub>が、また横波伝搬時間の測定からから

横波音速C<sub>s</sub>がそれぞれ求められる。ここで、Eは縦波弾性係数、Gは横波弾性係数、 $\sigma$ はポアソン比、 $\rho$ は密度として示して、次式により求めた。

縦波の音速は

$$C_D = \sqrt{(E/\rho) \cdot ((1-\sigma)/(1+\sigma)(1-2\sigma))} \dots (4)$$

横波の音速は

$$C_s = \sqrt{G/\rho} \dots\dots\dots (5)$$

一方、EとGの間には次の関係がある。

$$E = 2 \times (1 + \sigma)G \dots\dots\dots (6)$$

(4)、(5)、(6)式より、EとGを消去して

$$\sigma = ((C_D/C_s)^2/2 - 1) / ((C_D/C_s)^2 - 1) \dots\dots (7)$$

従って、C<sub>D</sub>、C<sub>s</sub>、 $\rho$ を測定することにより、(7)式から $\sigma$ 、(4)式からE、(5)式からGがそれぞれ得られる。

## 3. 結果と考察

### 3.1 焼結原料粉体の性状

#### 3.1.1 焼結原料粉体のSEM観察

焼結試験に用いた粉碎、混合後の原料粉体のSEM観察像を図1に示した。(a)は市販のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で粒径は約0.5~3.2 $\mu$ m、(b)は市販のSiCで約0.5~3.1 $\mu$ mでありいずれも比較的均質な粒径であることが分かる。しかし、焼結助剤添加前の平均粒径がそれぞれ0.7 $\mu$ m、0.62 $\mu$ mであったのに対し、かなり大きな粒子になっている。これは、焼結助剤を添加する際に、回転式ポットミルでアルミナボールと共に混合と粉碎を行ったため、二次粒子が生成したためと考えられる。

(c)は移動式反応装置で合成した $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で粒径約0.5~3.9 $\mu$ mの粉体に、直径約0.6~2.5 $\mu$ m、長さ約4.9~9.1 $\mu$ mのウィスカーが混在していることが分かった。(d)は移動式反応装置で合成した $\beta$ -SiCで、粒径約0.5~1.7 $\mu$ mの粉体割合が多く、粒径約3~6 $\mu$ mの大きな粒子が含まれている試料であることが分かった。また、ウィスカーは、ほとんど確認できなかった。

(e)は振動流動層で合成した $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で、粒径約1.0~5.1 $\mu$ mの粉体に直径約1.1~1.8 $\mu$ m、長さ約4.4~7.8 $\mu$ mのウィスカーが混在していることが分かった。従って、靱殻から合成した試料は全体的に原料の粒径が不均一なので、高密度な焼結体を得るためには、粉碎方法などを検討し均一な粒子にすることが必要である。

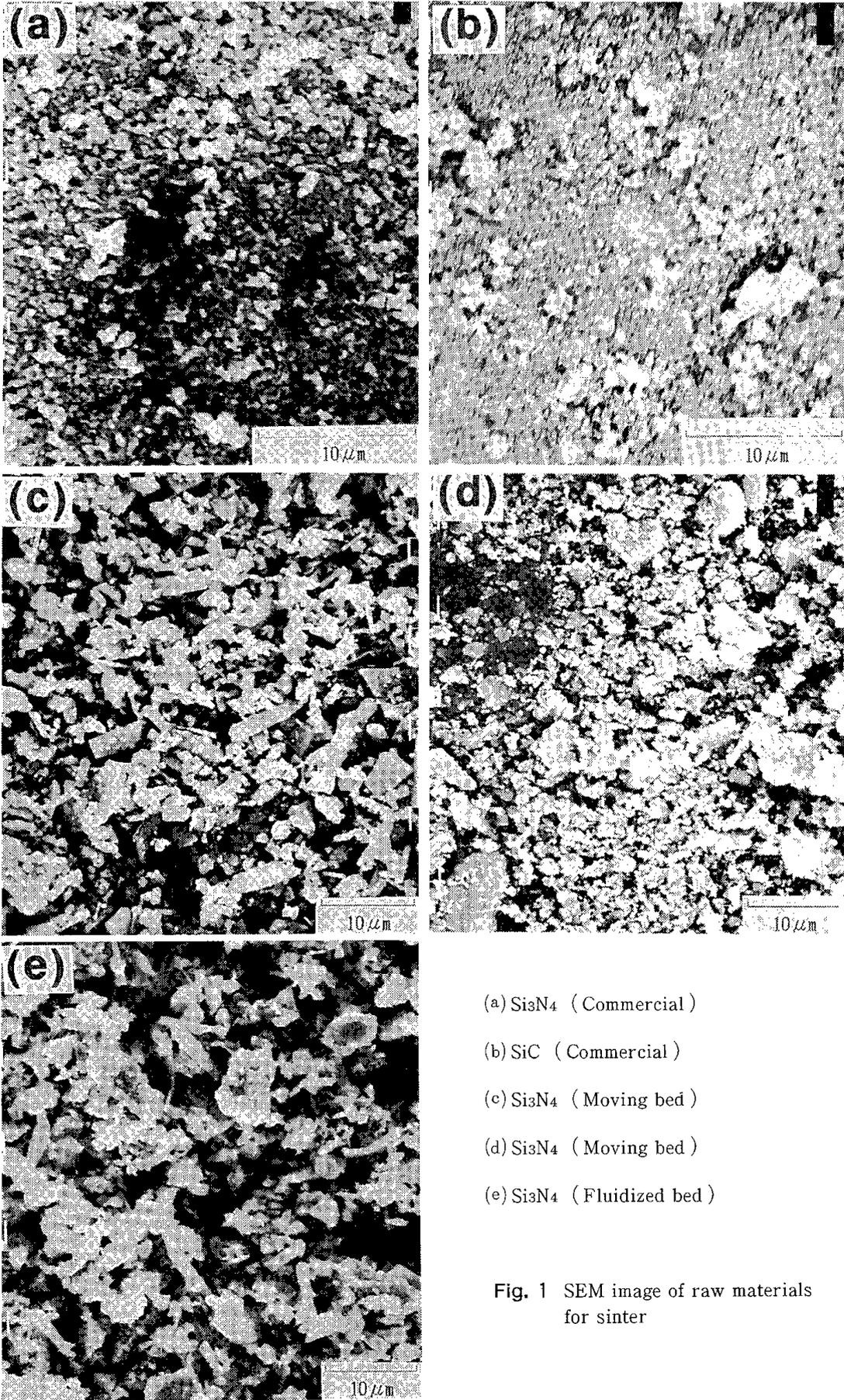


Fig. 1 SEM image of raw materials for sinter

### 3.1.2 焼結用原料粉体のX線回折分析

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に焼結助剤(2 wt%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 wt%-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加したときのX線回折結果を図2(a)に示した。 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の他に、添加したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが認められる。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は2 wt%と添加量が少ないのと、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のピークと重複しているなどで、ほとんど識別されなかった。

SiCに焼結助剤(5 wt%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加したときのX線回折結果を図3(a)に示した。 $\beta$ -SiCの他に添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が認められる。

## 3.2 焼結体の性状

### 3.2.1 焼結体のX線回折分析

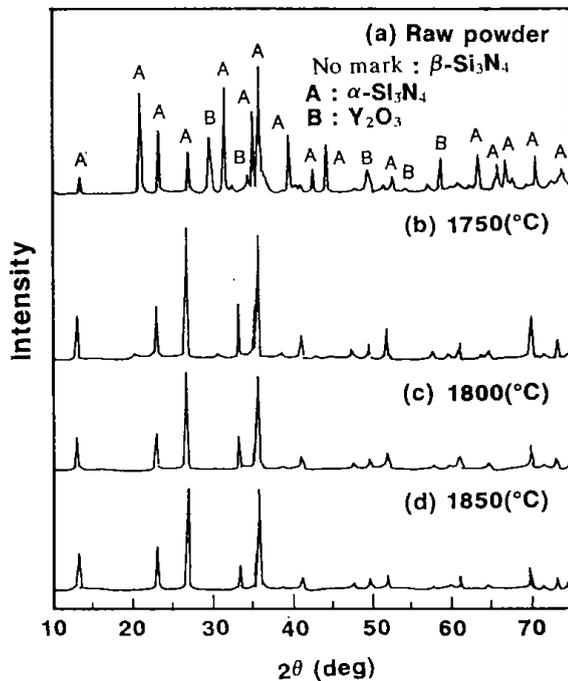


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> raw powder and sintered material

図2(b), (c)にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体のX線回折結果を示した。焼結温度が1750°Cのとき、相転移せずに残った $\alpha$ -型が若干見られるが、1800°Cでは、ほとんどが、 $\alpha$ -型から高温型の $\beta$ -型に相転移しており、この温度で十分に焼結されているものと考えられる。また、添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は認められず、非晶質化しているものと思われる。

図3(b), (c), (d)に、SiC焼結体のX線回折結果を示した。焼結温度が1900°Cのとき、 $\beta$ -型から高温型の $\alpha$ -型への相転移は認められないが、2000°C

のとき若干ではあるが $\alpha$ -型へ相転移しているのが認められる。しかし、SiC焼結の場合には、まだ焼結温度が低いと思われる。

また、全ての焼結体から、添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は認められず固容化しているものと思われる。

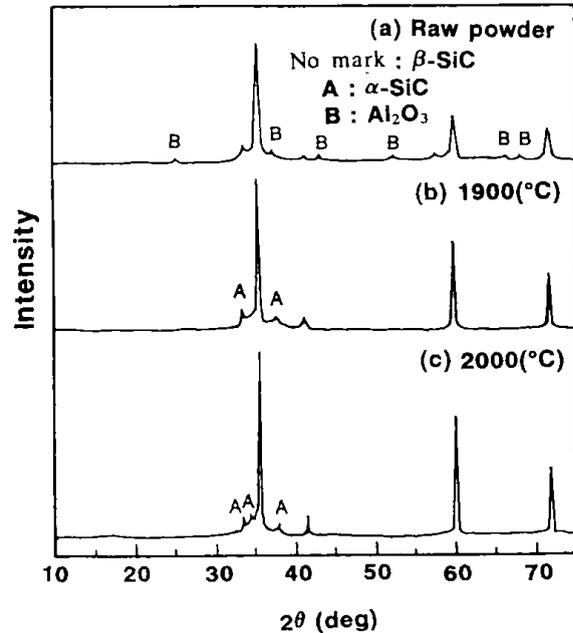


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of SiC raw powder and sintered material

## 3.3 焼結体の物性試験

焼結体試料について以下の測定を行った。

### 3.3.1 密度測定

密度の測定結果を表1に示した。市販品における密度は3.20~3.21g/cm<sup>3</sup>の値が得られ、移動式反応装置により合成した試料の焼結体の密度は3.18~3.21g/cm<sup>3</sup>の値を示した。さらに、振動流動層装置により合成した試料の焼結体の密度は3.06g/cm<sup>3</sup>であった。文献<sup>2)</sup>によると、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の理論密度は $\alpha$ : 3.167~3.171g/cm<sup>3</sup>,  $\beta$ : 3.192g/cm<sup>3</sup>の値が示されている。この値を用いて計算すると、相対密度が100%を越えた。振動流動層装置により合成した試料の密度が少し低下しているが、他はほとんど文献に近い値が、それ以上の値が得られた。これは理論密度に対して、添加物あるいは微量に含まれる金属元素の影響が現れたものと考えられる。また、振動流動層装置により合成した試料の焼結体の密度が低下した原因は、原料粉体の粒径が他のものに比べて粗いためと考えられる。

Tabel. 1 Apparent density and relative density of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC

Run	Powder	Temp. (°C)	Apparent Density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative Density (%)
11	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *1)	1750	3.20	100.3
10	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *1)	1800	3.21	100.6
13	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *2)	1750	3.19	100.0
15	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *2)	1800	3.18	99.7
19	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *3)	1800	3.06	95.9
14	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *2)	1850	3.21	100.6
16	SiC*1)	1900	3.17	98.4
17	SiC*1)	2000	3.15	97.8
20	SiC*2)	1900	3.19	99.1
18	SiC*2)	2000	3.21	99.7

\*1): Commercial \*2): Moving bed  
\*3): Fluidized bed

### 3.3.2 三点曲げ強度測定

図4に三点曲げ強度測定結果を示した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の場合、市販の粉体の焼結体が79.5~81.8kg/mm<sup>2</sup>、移動式反応装置により合成した試料の焼結体が61.46~8.8kg/mm<sup>2</sup>、振動流動層装置により合成した試料の焼結体が69.9kg/mm<sup>2</sup>であった。移動式反応装置及び振動流動層装置により合成した試料の焼結体の曲げ強度が市販の粉体の焼結体より10kg/mm<sup>2</sup>低下している。このように、強度の低下を

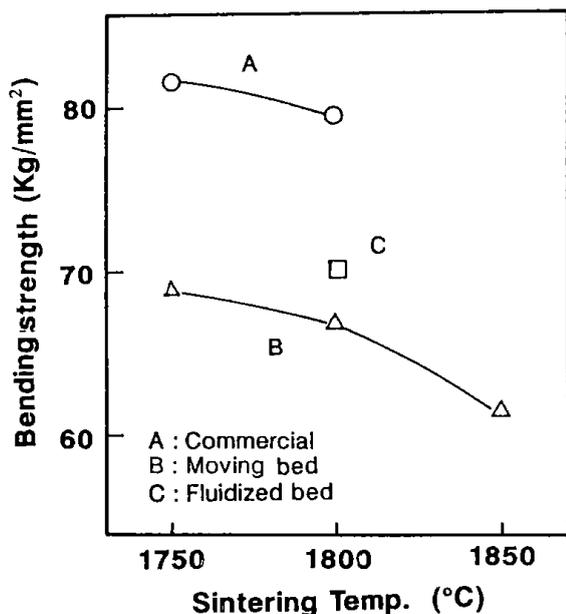


Fig. 4 Bending strength of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

もたらす主な原因としては、不純物、原料粉体の粒径、表面や内部の傷、残留気孔などによる影響が考えられるが、ここでは主に、粒径の影響、不純物あるいはウィスカーの混在などの影響が考えられる。

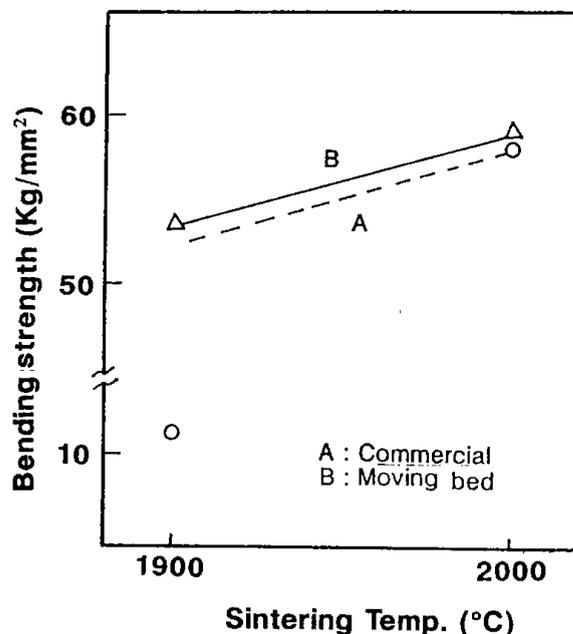


Fig. 5 Bending strength of sintered SiC

図5に示したSiCの場合、市販の焼結体が11.2~57.8kg/mm<sup>2</sup>、移動式反応装置により合成した試料の焼結体が53.4~56.7kg/mm<sup>2</sup>であった。市販の粉体の焼結体において曲げ強度が11.2kg/mm<sup>2</sup>と他のものと比べてかなり低下しているが、これは、クラックによるものと考えられ、反応温度2000°Cの焼結体における高い値のものが妥当な数値と考えられる。このように、セラミックスでは塑性変形を生じないために、亀裂や、微細な傷などに応力が集中し破壊の原因になるものと考えられる。また、市販の原料粉体の粒径は、移動式反応装置により合成した試料の粒径よりも微細になっているが、焼結体の曲げ強度にはほとんど差は見られなかった。文献<sup>3)</sup>によるとSiC微粒子の焼結では粒径の影響は比較的少ないようである。

図6に固定床<sup>4)</sup>を用い、靱殻炭化物から合成したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びSiCの高温における真空中での三点曲げ強度試験結果を示した。これによると1200°C迄の強度低下は少なかった。

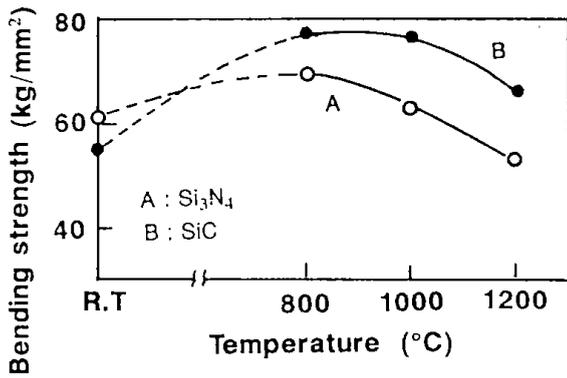


Fig. 6 High temperature bending strength

### 3.3.3 ビッカース硬度

ビッカース硬度の測定結果を図7に示した。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の場合は、市販の粉体の焼結体が1481~1513kg/mm<sup>2</sup>、移動式反応装置により合成した試料の焼結体が1459~1508kg/mm<sup>2</sup>、振動流動層装置により合成した試料の焼結体が1365kg/mm<sup>2</sup>であった。振動流動層装置により合成した試料の焼結体の硬度が、他のものより低下しているが、それ以外は各試料間に大きな差は見られなかった。

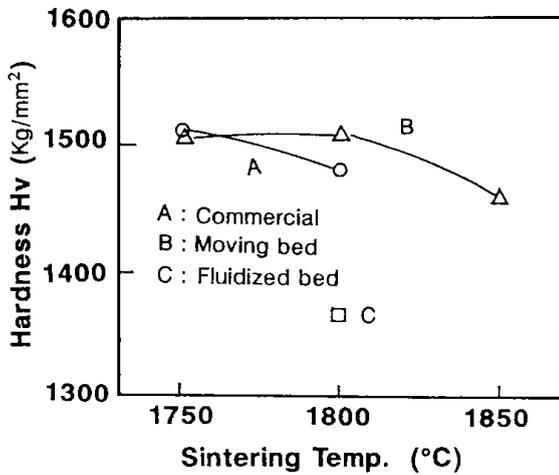


Fig. 7 Vickers hardness of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

図8のSiCの場合は、市販の粉体の焼結体が2147~2258kg/mm<sup>2</sup>、移動式反応装置により合成した試料の焼結体が2207~2274kg/mm<sup>2</sup>であり、かなり硬く、また、各試料間には大きな差は見られなかった。

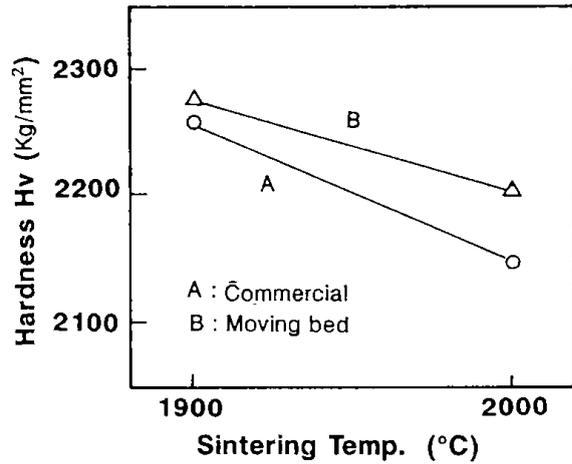


Fig. 8 Vickers hardness of sintered SiC

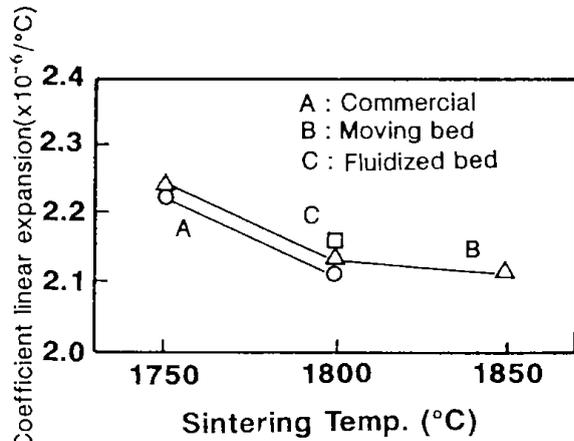


Fig. 9 Coefficient of linear expansion of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

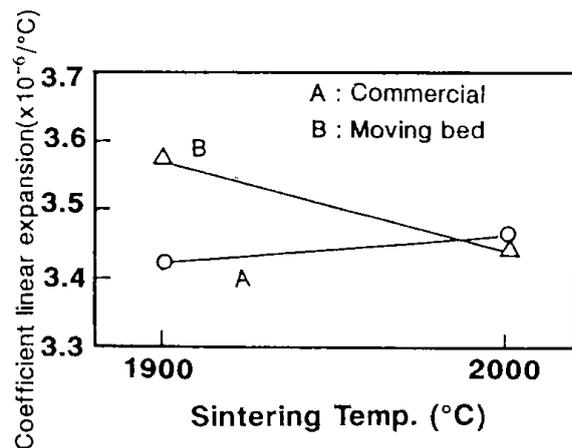


Fig. 10 Coefficient of linear expansion of sintered SiC

### 3.3.4 熱膨張係数

熱膨張の測定結果を図9,10にそれぞれ示した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $2.11 \sim 2.24 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ ,  $\text{SiC}$  は  $3.42 \sim 3.57 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$  の値であり, いずれも各試料間に差はなかった。また,  $\text{SiC}$  に比べて熱膨張係数は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の方が小さかった。

### 3.3.5 破壊靱性値

破壊靱性値の測定結果を図11, 12にそれぞれ示した。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  の場合, 市販の粉体の焼結体が  $5.41 \sim 5.44 \text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の値であり, 焼結温度による差は見られなかった。移動式反応装置より合成した試料の焼結体は, 焼結温度が高くなると大きくなる傾向を示した。

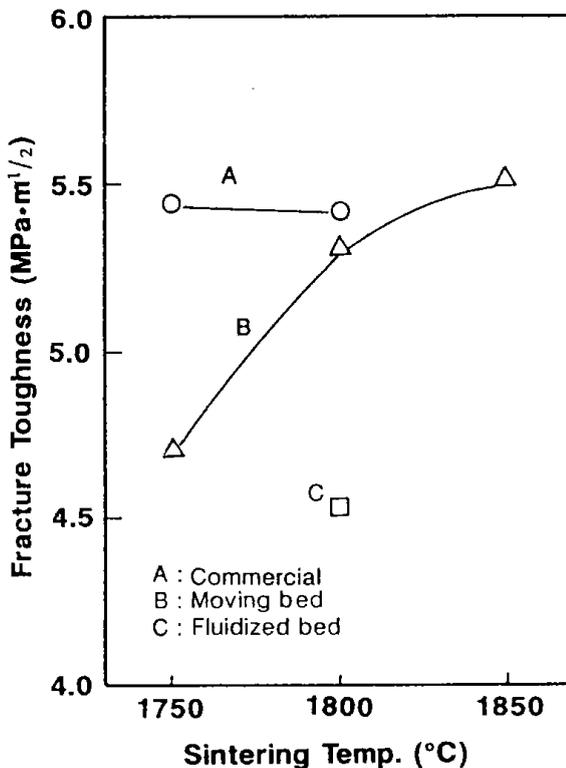


Fig. 11 Fracture toughness of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{SiC}$  については, 市販の粉体の焼結体が  $4.84 \sim 4.95 \text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の値であり,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の場合と同様の傾向を示した。

これらの結果から, 糶殻炭化物を原料にしたセラミックス焼結体の機械的性質は, 市販のものに比べて焼結温度の上昇で硬さは減少するが靱性が増し,  $\text{SiC}$  の場合は曲げ強さも増加しているという特徴が見られる。これは糶殻に含まれている微

量成分が, 焼結温度が高くなるほど固溶化し易くなり, 焼結性の改善に寄与しているものと考えられる。

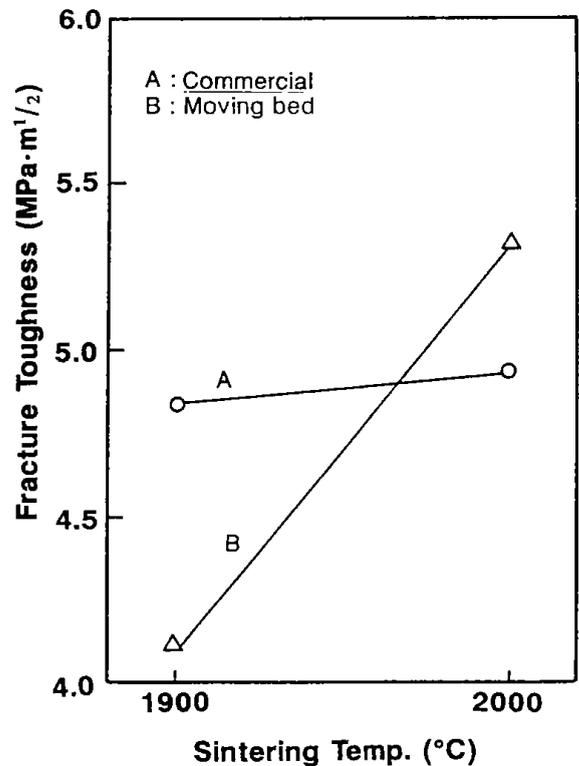


Fig. 12 Fracture toughness of sintered  $\text{SiC}$

### 3.3.6 その他の性質

$\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  微粉体を金属板上に塗布し, 熱放射率 (遠赤外放射率) を測定した結果を図13, 14にそれぞれ示した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{SiC}$  は熱放射率の高い物質であるが, 糶殻炭化物から合成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は低波長側においても放射率が高かった。これは糶殻に含まれる微量成分が寄与しているものと考えられる。

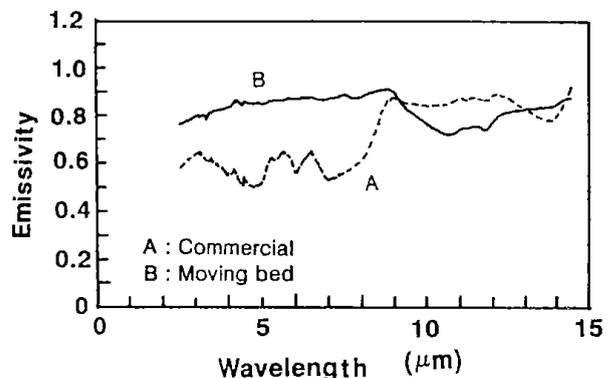


Fig. 13 Spectral emissivity of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

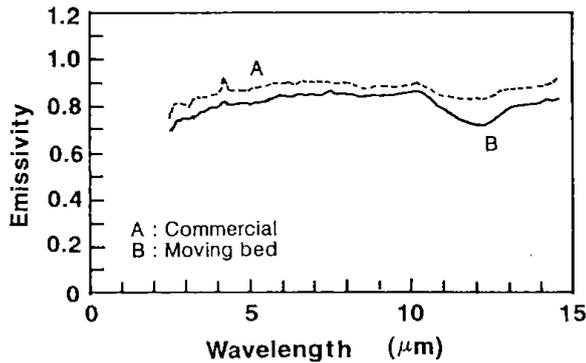


Fig. 14 Spectral emissivity of SiC

#### 4. ま と め

粗粒炭化物から合成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{SiC}$  の粉体試料について、ホットプレスによる焼結試験を行った。比較のために市販の試料についても同様の試験を行った。その結果は次のとおりである。

(1) 焼結温度については、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の場合  $1800^\circ\text{C}$  では  $\alpha$ -型から高温型の  $\beta$ -型に相転移しており、この温度で十分に焼結されているものと思われる。 $\text{SiC}$  の場合  $1900^\circ\text{C}$  では、 $\beta$ -型から高温型への相転移は認められないが、 $2000^\circ\text{C}$  の場合若干ではあるが  $\alpha$ -型へ相転移しているのが認められた。また、添加した焼結助剤はすべて固溶化していた。

(2) 焼結体の密度は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{SiC}$  のいずれも高密度のものが得られた。

(3) 曲げ強度については、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $61.4 \sim 68.9 \text{ kg/mm}^2$  の値であり、市販のものより低かった。 $\text{SiC}$  は  $53.4 \sim 56.7 \text{ kg/mm}^2$  で、市販のものと同程度の値が得られた。

(4) ビッカース硬度については、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $1459 \sim 1513 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\text{SiC}$  は  $2207 \sim 2258 \text{ kg/mm}^2$  の値であり、いずれも各試料間に差はなかった。 $\text{SiC}$  の曲げ強度が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に比べて低いわりには強硬度であった。

(5) 熱膨張係数については、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $2.11 \sim 2.24 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 、 $\text{SiC}$  は  $3.42 \sim 3.57 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$

の値であり、いずれも各試料間に差はなかった。

(6) 破壊靱性値については、市販の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $5.41 \sim 5.44 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $\text{SiC}$  は  $4.84 \sim 4.95 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の値であり、焼結温度による差は見られなかった。移動式反応装置からのものは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が  $4.71 \sim 5.50 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $\text{SiC}$  が  $4.12 \sim 5.33 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の値であり、焼結温度が高くなると大きくなる傾向を示した。

(7) 分光放射率（遠赤外放射率）については、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  のいずれも高い値を示した。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、名古屋工業大学機械工学科の森 滋勝教授に多岐にわたるご指導を始め、また、諸物性の測定に当り、焼結試験及び高温三点曲げ強度試験では、九州工業技術試験所の梅林正気氏及び岸和司氏に、ヤング率の測定では北海道大学工学部金属工学科成田敏夫教授に、分光放射率の測定では北海道工業試験場機械金属部長の酒井昌宏氏に、ICP、ESCA 及び電気的性質の測定には、日本合成ゴム(株)の篠原弘信氏に、ICPの測定には、当所、応用化学部分析化学課緒方敏夫主任研究官に、また、HOKTAC (財)北海道地域技術振興センター)のニューセラミックス製造委員会の関係各位の適切なお指導ご助言を戴きました、心から感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 新原皓一：セラミックス，20 (1985)，12
- 2) 宇田川重和，柳田博明，須田儀一：ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物，講談社サイエンティフィック，p.65，p.73. (1982)
- 3) セラミックス材料技術集成，産業技術センター，p.89～1231 (1979)
- 4) 植田芳信，下川勝義，関口逸馬，佐山惣吾，河端淳一他：北海道工業開発試験所報告，第47号，p.26 (1989)

## ま と め

靱殻中の Si からファインセラミックスであるケイ素化合物を合成する研究は、1975年に Cutler 氏らによってはじめられ、その後も米国の Shsamma らによって研究が進められてきた。靱殻は密度が小さいことと、約 5% 程度の不純物が含まれていることから、実用面では靱殻中の Si をセラミックス合成の原料としては殆ど利用されていないのが現状である。

このように国内において毎年大量に得られる靱殻を Si 源として利用する技術が確率されていないことに着目し、靱殻から付加価値の高い均質な SiC や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を大量にしかも省エネルギー的に効率よく合成する方法について検討した。また低価額で合成したセラミックスの適した利用法についても探索した。

その結果、靱殻から SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を合成するための微粉体の反応に有効な振動流動装置の開発及び、ここで得られたファインセラミックス粉体を原料として製造した焼結体の諸物性についての検討から、実用化に向けての指針を得たのでこれらの結果について年度毎に報告する。

初年度 (63年度) は次の研究を行った。

### 1) 靱殻の粉碎法

靱殻を流動層を用いて炭化するために、原形の靱殻を適当な粒径に粉碎し、流動化させ易くするためには嵩密度を大きくする必要がある。スクリー式圧碎機を用いて粉碎すると嵩密度が約 3 倍になり、流動層での処理が容易となった。

### 2) 靱殻の流動化及び炭化

攪拌式流動層炭化炉装置を試作し、粉碎した靱殻試料を用いて、靱殻の流動化法及び靱殻の炭化物 (チャー) の製造条件について検討した。その結果、炭化温度が高くと、靱殻に含まれている非晶質な SiO<sub>2</sub> が結晶化して反応性が悪くなるので 500℃ 以下にすべきであること、また、SiC 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 製造の出発原料とするには、C/SiO<sub>2</sub> が 3 程度になるように炭化するのが望ましい等の知見を得た。

### 3) 靱殻炭化物の流動化法及び振動流動層装置の試作・試運転

高温型振動流動層装置 (1,550℃) の試作・試運

転を行い、靱殻炭化物の微振動による流動化法と炭化ケイ素・窒化ケイ素の製造時における装置特性等について検討した。

### 4) 焼結試験 (予備試験)

管状電気炉で製造した炭化ケイ素・窒化ケイ素粉体原料についてホットプレス装置を用いて焼結試験を行った。炭化ケイ素の場合、焼結温度 1,900℃、焼結助剤 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で、見かけ密度 3.16g/cm<sup>3</sup>、相対密度 98.4%、曲げ強さ 54.8kg/mm<sup>2</sup> であり、窒化ケイ素については、焼結温度 1,800℃、焼結助剤 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で、見かけ密度 3.10g/cm<sup>3</sup>、相対密度 97.8%、曲げ強さ 61.1kg/mm<sup>2</sup> が得られた。

平成元年度は次の研究を行った。

### 1) 靱殻の炭化

反応性の高い炭化物 (チャー) を製造するために、攪拌式流動層炭化炉を用いて粉碎靱殻の炭化実験を行い、炭化温度 (400~600℃)、粒子滞留時間 (3~25分) を変化させて炭化度 (C/SiO<sub>2</sub> 重量比) との関係について検討した。

その結果、C/SiO<sub>2</sub> 重量比は炭化温度 400℃ の場合、粒子滞留時間 3 分で 1.7、25 分では 1.4 であった。炭化温度 500℃ の場合、粒子滞留時間 3 分で 1.4、15 分で 1.25 であった。また、粒子滞留時間を 10 分として、炭化温度を変えた場合には 400℃ で 1.6、500℃ で 1.3、600℃ で 1.0 であった。このことから炭化温度が高く、粒子滞留時間が長い程、C/SiO<sub>2</sub> 重量比は小さくなることが分かった。

### 2) 高温振動流動層装置の運転

前年度に試作した高温振動流動層装置を用いて、靱殻炭化物 (チャー) を原料として炭化ケイ素粉体の製造実験を行った。

その結果、試作機は、①シャモット製の外側反応管の熱効率が悪く、流動層 (内側反応管) との温度差が大きい。②反応温度を上げると (1,550℃ 以上)、シール用オーリングが焼けて空気が混入するために、反応率が悪くなるとともに、カーボン製の反応管 (流動層) が消耗する。

従って、①外側の反応管を熱効率の良いムライト管に替える。②反応管を長くして空冷の部分も多く取るとともに、上部・下部の 2ヶ所に取り付ける。③ SiC 発熱体を高温用 (常用温度 1,600℃ 以上) に替えるなどの改良を行い、炭化ケイ素の

製造実験を進めた。

### 3) 振動流動層装置の解析

上記の振動流動層装置を効率良く運転するためには、コールドモデルを用いて、流動層内の粒子の挙動を解析する必要がある。試作した流動層は反応管がアクリル製（内径10cm、反応管の長さ50cm）で、振動状態の観察が容易である。流動化のためのガス量、振動数などコールドモデルでの実験を行った。

### 4) 焼結試験

前年度に置いて、籾殻炭化物より製造した炭化ケイ素粉体のホットプレスによる焼結体は、高密度に焼結され常温における曲げ強度試験において、50kg/mm<sup>2</sup>以上の強度を示すことが分かった。今年度は更に、高温における曲げ強度試験を行ったが、炭化ケイ素・窒化ケイ素とも1,200℃迄の強度低下は少ないことが分かった。

平成2年度は次の研究を行った。

#### 1) 高温振動流動層装置の改良

電気炉の内壁に断熱材を張り付け、保温を良くすることによって、コントロール温度と反応容器の温度差を100℃以内にした。更に、反応容器下部と上部にカーボン繊維を巻き付ける等の、熱拡散防止処置をほどこした結果、反応容器の均熱体が10cmから20cm以上に広がった。これらの改良によって、結晶化度の高い窒化ケイ素の製造が可能となった。

#### 2) 窒化ケイ素粉体の製造

高温振動流動層装置を用い、籾殻の炭化物（チャー）を原料として窒化ケイ素粉体の製造実験を行ったが、流動化条件の決定は、コールドモデルを用いて行った。

コールドモデルによる、籾殻炭化物の20℃、N<sub>2</sub>ガスにおける流動化開始速度（U<sub>mf</sub>）の測定試験の結果、-100メッシュに粉砕した試料の場合、流動層に50Hz程度の微振動を加えると、1.24cm/s（6 l/min）のガス流速で流動化しているのが認められた。

しかし、振動を加えない場合には、5.16cm/s（25 l/min）でも流動化はしなかった。このことから、振動流動層を用いることによって、反応ガス量を1/4以下に低減できることが分かった。

#### 3) 焼結試験

前年度において、小型電気炉で製造した炭化ケイ素・窒化ケイ素試料を用い、ホットプレスによる焼結予備試験を行ったが、今年度は高温振動流動層装置を用いて製造した試料について検討した。

平成3年度は次の研究を行った。

#### 1) 高温振動流動層装置の改良

高温振動流動層装置を運転する場合、ガス量が不足するとタッピングを起こすので、室温から流動化させておく必要がある。しかし、反応温度1,500℃以上ではガスが熱膨張を起こし、ガスの線速度（U<sub>0</sub>）が数倍になり、飛び出しの原因となる。U<sub>0</sub>を一定にするために、反応ガス入口の前にガス演算装置を取り付けて、温度が上昇しても一定のU<sub>0</sub>でガスが流れるようにした。

#### 2) 炭化ケイ素・窒化ケイ素複合粉体の製造

高温振動流動層装置を用い、籾殻炭化物（チャー）を原料として、炭化ケイ素・窒化ケイ素複合粉体を製造するための、反応温度、反応時間及びガス流量等について検討した。

#### 3) 焼結試験及び評価試験

ホットプレス装置を用い、籾殻炭化物から製造した窒化ケイ素粉体の焼結温度について検討した。また、比較のために、市販の窒化ケイ素粉体についても同様の試験を行った。さらに、ホットプレス焼結体試料について、機械的特性を評価するために、3点曲げ強度試験、ビッカース硬度試験等の試験を行った。その結果、籾殻炭化物から合成した試料の値は市販品から作ったものとほぼ同等の値が得られた。

平成4年（最終年度）は次の研究を行った。

#### 1) 高温振動流動層の改良

SiC発熱体は、反応に必要な1500℃以上の高温を得るには長時間を要することと発熱体の破損が激しいことから、スーパーカンタルに取り替えた。この結果、熱効率は良くなったが、外側反応管が電気炉内（加熱部分）から炉外に出た所でしばしば破損した。この原因は反応管の内側と外側の温度差が大きいため、反応管の外側にシースヒーターを巻き付け600℃で温めることによって、破損がなくなった。

#### 2) セラミックス原料粉体の製造及び評価

靱殻炭化物から合成した，炭化ケイ素及び窒化ケイ素粉体について，分光放射率，電気特性の測定を行い市販品のものと比較した。

### 3) 焼結試験及び評価

前年度に引き続きホットプレス装置を用い，靱殻炭化物から作った焼結体について；熱膨張係数，弾性係数，破壊靱性等の測定を行い，市販品と比較した。

## 研究成果

### 口頭発表

- 平成元年5月 もみがら灰を原料として製造した窒化ケイ素・炭化ケイ素焼結体の強度について  
佐山惣吾, 植田芳信, 下川勝義, 関口逸馬, 梅林生<sup>1)</sup>, 岸和司<sup>1)</sup>  
日本セラミックス協会1989年会
- 7月 高機能性無機繊維の製造  
もみがら・灰工業利用技術研究会(産技振)  
下川勝義
- 7月 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体の製造と焼結  
佐山惣吾  
もみがら・灰工業利用技術研究会
- 7月 もみがらの流動層燃焼  
本間専治, 河端淳一, 矢倉秀紀<sup>2)</sup>, 近藤篤<sup>2)</sup>  
もみがら・灰工業利用技術研究会
- 平成2年2月 Fluidized Bed Combustion of Rice Husks  
本間専治, 河端淳一, 矢倉秀紀<sup>2)</sup>, 近藤篤<sup>2)</sup>, 榎本秀樹<sup>2)</sup>, 館林旬<sup>2)</sup>  
Second Asian Conference on Fluidized - Bed and Three - Phase Reactors
- 7月 もみがらを原料としたセラミックスの製造  
佐山惣吾  
(財)北海道地域技術振興センターニューセラミックス研究成果発表会
- 12月 高温型振動流動層によるセラミックスの製造  
植田芳信, 下川勝義, 本間専治, 鈴木良和, 佐山惣吾, 武田詔平, 河端淳一  
化学工学会・流動層研究会第2回粉体材料の流動層プロセッシング、シンポジウム
- 平成4年2月 もみがら炭化物を原料とするケイ素化合物の製造と焼結試験  
植田芳信, 下川勝義, 本間専治, 鈴木良和, 佐山惣吾, 関口逸馬,

- 北海道応用地学合同研究会
- 9月 粃殻炭化物を原料とする無機繊維の製造  
資源素材学会秋期大会(S-6)(1992), 9  
下川勝義, 本間専治, 植田芳信, 鈴木良和, 関口逸馬
- 11月 粃殻灰を原料とするケイ素繊維の合成  
関口逸馬, 下川勝義  
資源研究総合推進会議

### 紙上发表

- 平成元年3月 Sintering of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fine Powders Produced from Rice Husk Char  
Y. Ueda, K. Shimokawa, S. Sayama, I. Sekiguchi, J. Kawabata  
北海道工業開発試験所報告
- 平成2年12月 高温型振動流動層によるセラミックスの製造  
植田芳信, 下川勝義, 本間専治, 鈴木良和, 佐山惣吾, 武田詔平, 河端淳一  
化学工学会・流動層研究会 第2回シンポジウム論文集
- 平成3年2月 粃殻炭化物を原料とする繊維状ケイ素化合物の合成  
北海道応用地学合同研究会論文集 No.2(1991)  
下川勝義, 関口逸馬, 鈴木良和, 植田芳信
- 5月 高温振動流動層によるセラミックスの製造  
植田芳信  
北海道通産情報
- 平成4年2月 もみがら炭化物を原料とするケイ素化合物の製造と焼結試験  
植田芳信, 下川勝義, 本間専治, 鈴木良和, 佐山惣吾, 関口逸馬, 山本輝康<sup>3)</sup>, 池田広昭<sup>3)</sup>,  
北海道応用地学合同研究会論文集<sup>1)</sup> No.3.(1992)

#### 特許出願

昭和62年度 粃殻灰を原料とするセラミックス製造法  
平成2年度 高温加熱用流動層装置  
平成3年度 繊維状ケイ素化合物の連続式製造法

#### 技術指導

昭和63年度 川崎重工業(株)「もみがらの流動燃焼技術」  
川崎重工業(株)「もみがら原料のファインセラミックスの成型技術」

川崎重工業(株)「もみがら中の非晶質シリカ有効利用」

平成2年度 川崎重工業(株)「流動層を用いた無機素材の合成」

#### 新聞掲載等

平成2年度 もみがらセラミックス  
北海道新聞, 読売新聞, NHKテレビ

- 1) 九州工業技術試験所
- 2) 川崎重工業(株)
- 3) 北海道工業大学

# Research on Energy Saving Manufacture of Fine Ceramics

## - Production of Fine Ceramics Powder from Rice Husk Char -

Junichi KAWABATA, Yoshinobu UEDA, Katsuyoshi SHIMOKAWA,  
Senji HONMA, Yoshikazu SUZUKI, Shohei TAKEDA, Shogo SAYAMA

### Introduction

Study about synthesis of fine ceramics from silicon of rice husk was started by Culter et al. in 1975, and after that Shama et al. carried out the research in USA.

Rice husk is so low in density and contains contaminations of about 5wt% that silicon of rice husk has been hardly utilized commercially until this time.

We have paid attention to a non-established technology about the production process.

This study was carried out about a new production process, by which a great variety of SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with added value and high quality were produced. Moreover, it was investigated how to use the ceramics synthesized by a low cost technology.

From the results, a vibro-fluidized bed reactor was constructed for the synthesis of SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from rice husk, and it was shown that fine powders of the ceramics behaved effectively for synthesizing reaction in instrument. Moreover, the mechanical properties and microstructure of sintered bodies from the fine ceramics powder were tested.

This report shows a guide to practical utilization of rice husk in three chapters and seven sections as follows.

### Chapter 1. Utilization of Rice Husk and Characteristics of the Char

#### Section 1. Utilization and the Circumstances of Rice Husk

Use of rice husk and research on the utilization at the present time, the existing state and trends and some themes were shown in this section.

#### Section 2. Characteristics of Rice Husk and the Char

In order to synthesize SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from rice husk with good efficiency, information about rice husk just after threshing, rice husk char by roasting, original shape or its fine particles by crushing and different properties of each case need to be investigated extensively.

In this section, crushed properties, mass density, changing fiber structure by combustion, low temperature ash and minor elements obtained in rice husk were reported.

#### Section 3. Preparation of Rice Husk Char

For production of rice husk char on an industrial scale, it is necessary that specific rates of silica and carbon for SiC in the raw material be easily controlled and obtain good reproducibility and efficiency and maintain the quality of rice husk char. Then, utilization of an agitating-fluidized bed reactor for combustion of rice husk was attempted, and researched

on the properties of the instrument and the relation between producing condition and mole ratio of C/SiO<sub>2</sub> in the reactor were researched. Moreover, the best adequate conditions for carbonizing rice husk were researched by estimation tests of SiC synthesized from the carbide prepared with the agitating - fluidized bed reactor. The results obtained are summarized as follows;

(1) The carbonizing reactor was operated easily, and maintained an stable operation for manufacturing carbonates.

For stable operation, the reactor needs to control conditions such as carbonizing temperature; 650°C, fluidizing air velocity; more than 0.3m/s in order to keep the original shape of rice husk.

(2) It was recognized that feed velocity of rice husk could be arranged with a definition of remaining heat and was in proportion to the remaining heat.

(3) Mole ratio of F.C/SiO<sub>2</sub> for carbides of rice husk could be controlled in the range of 1.9 and 7 by regulating carbonizing temperature and floating time of the grain.

(4) SiO<sub>2</sub> in carbides produced in the experiment were all non - crystalline materials, nevertheless carbone silicates which were mainly β - SiC were synthesized from the carbides.

(5) Mole ratio of F.C/SiO<sub>2</sub> in carbides of rice husk was 3 for the optimum conditions of treatment upon synthesis as considering the yield or heat efficiency regarding the production of SiC.

## Chapter 2. Vibro - fluidized Bed Reactor

### Section 4. Cold Model Experiment of Vibro - fluidized Bed Reactor

In order to clarify optimum conditions for production of fine ceramics by use of vibro - fluidized bed reactor, the behavior of particles in the reactor was investigated by means of a cold model instrument. Then, the speed of beginning the fluidity (U<sub>mf</sub>) of rice husk char was measured. From the results, the value of the U<sub>mf</sub> changed from 6.8cm/sec before starting the vibration to 3.2cm/sec after vibrating the fluidized bed. It was shown that vibro - fluidized bed prevented the formation of secondary segregated particles, and decreased the reaction gas volume by means of accelerating the fluidity in the reactor.

### Section 5. Trial Production and Reconstruction of Vibro - fluidized bed Reactor

An experimental vibro - fluidized bed was constructed for producing fine ceramics. The special properties which were able to fluidize fine particles, were hardly in small line speed of gas, by vibration technology in a fluidized bed, that is from 40 to 60 HZ, based on the fundamental information as shown in the previous section.

By means of reconstructing an original instrument, a new device for producing SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and keeping the necessary conditions for synthesizing up to 1500°C was prepared in this section.

## Chapter 3. Synthesis of Fine Ceramics and the Sintering Tests

### Section 6. Synthesis of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Efforts were made to synthesize SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from rice husk char with a vibro - fluidized bed reactor which was reconstructed in the previous section for reaction at higher temperatures.

Adequate conditions for the reaction were arranged by cold model experiments. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was produced under the reaction at 1480°C for 3 hours in N<sub>2</sub> gas, and SiC was produced at 1580°C in Ar gas.

From the results, both fine ceramics were synthesized with high purity and high crystallization, and their yield rate reached 25%; products 100 ~ 150g in weight from carbonized materials of 400g.

Moreover, it was recognized that diffusing rate of the formed reaction gas increased and the formation of SiC almost progressed even in N<sub>2</sub> gas. These facts led to very favorable conclusions for construction of the instrument, because of a low reaction temperature in the vicinity of 70°C.

### Section 7. Sintering Tests and Characteristics of the Sintered Ceramics

Using the powders of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC synthesized from rice husk, sintering tests were tried by the hot pressing method.

Commercial powders were used in the sintering tests comparison with the powders from rice husk.

From the results, the phase of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was changed from  $\alpha$  - type to  $\beta$  - type ; a high temperature type under sintering at 1800°C , and the sintering conditions were adequate for sintering.

On the other hand, when SiC was sintered at 1900°C , the phase was not changed from  $\beta$  - type to high temperature type, but  $\alpha$  - type appeared only at 2000°C . Then, all the additive elements for accelerating sintering were solved in the sintered body.

The results of the testing the properties of the sintering body showed that Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC possessed high densities. The strength of bending was 61.4 ~ 68.9 kg/mm<sup>2</sup> for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and it was slightly lower than the values for commercial materials, and the corresponding value for SiC was 53.4 ~ 56.7 kg/mm<sup>2</sup> which was the same as the value for commercial materials.

---

北海道工業開発試験所報告  
第 59 号

平成 5 年 3 月 31 日 印刷  
平成 5 年 3 月 31 日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番 1 号  
電話 011 (857) 8 4 0 0  
印刷 有限会社データ・ワークス  
札幌市中央区南 6 条西 1 丁目 6・1 ビル  
電話 011 (552) 6 2 6 2

---

**REPORTS OF  
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT  
LABORATORY, HOKKAIDO**

**No. 59 March 1993**

---

Research on Energy Saving Manufacture of Fine Ceramics  
-Production of Fine Ceramics Powder from Rice Husk Char-

Junichi KAWABATA, Yoshinobu UEDA, Katsuyoshi SHIMOKAWA,  
Senji HONMA, Yoshikazu SUZUKI, Shohei TAKEDA, Shogo SAYAMA

Introduction

Chapter 1. Utilization of Rice Husk and Characteristics of the Char

- Section 1. Utilization and the Circumstances of Rice Husk.....(1)
- Section 2. Characteristics of Rice Husk and the Char.....(5)
- Section 3. Preparation of Rice Husk Char.....(13)

Chapter 2. Vibro-fluidized Bed Reactor

- Section 4. Cold Model Experiment of Vibro-fluidized Bed Reactor.....(22)
- Section 5. Trial Production and Reconstruction of Vibro-fluidized  
Bed Reactor.....(26)

Chapter 3. Synthesis of Fine Ceramics and the Sintering Tests

- Section 6. Synthesis of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....(33)
- Section 7. Sintering Tests and Characteristics of the Sintered  
Ceramics.....(48)

Conclusion.....(56)

---

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido  
2-Jo 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan