

北海道工業技術研究所報告

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第60号

平成6年1月

目次

- Li₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラスとSi₃N₄の“その場”反応による窒化ほう素粒子分散結晶化ガラスの調製と性質 (1)
 鵜沼英郎 菊池 敦 中川敏明 山本 強
- 液体封止フラックス法によるSe溶媒からのZnSe単結晶の育成 (5)
 鵜沼英郎 長尾二郎 山川裕一 樋口幹雄
 小平紘平 岡野泰則 毛川圭吾 福田承生
- 機械加工後の熱処理によるマシナブル結晶化ガラスの機械的性質の改善 (9)
 鵜沼英郎 三浦 晃 小平紘平
- Rapid Pyrolysis of Chinese Chaili-Washing Middling Coal in a Down-flow Reactor and Combustion of Mixture of Char and Sand in an Up-flow Reactor (13)
 Kunio HIROSAWA, Zhufeng YU, Tomiki TAKAHASHI and Mikio MORITA
- 流通式熱天秤の開発 (23)
 山口宗宏 佐山惣吾 西川泰則 上出光志
 松田仁樹

工業技術院

北海道工業技術研究所

Li₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラスとSi₃N₄ の“その場”反応 による窒化ほう素粒子分散結晶化ガラスの調製と性質

鵜沼 英郎、菊池 敦*、中川 敏明*、山本 強* (*北海道工業大学)

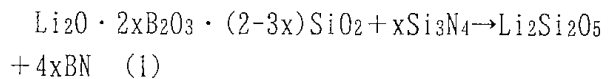
1. 緒 言

セラミックスの高靱化や機械加工性の発現などを目的として種々の粒子分散セラミックスの研究が行われている。分散粒子の種類としては、Al₂O₃、ZrO₂、SiC 等多くの種類の種類が考えられるが、なかでも六晶窒化ほう素 (BNと略記する) は板状の晶癖を有しており形状異方性があること、へき開性があること、熱膨張係数が小さいことなどから、この粒子を分散したセラミックスの性質に興味を持たれる。

しかしその反面、一般的には分散粒子をマトリックス内に均一に分散することが困難であることや分散粒子がしばしばマトリックスの焼結を阻害することがあるために、緻密な粒子分散セラミックスを作成することは必ずしも容易ではない。多くの場合粒子分散セラミックスは一軸加圧焼結 (ホットプレス) によって作られるが、その方法では板状などの単純な形状の製品しか得ることができず、また特に形状異方性のある粒子を分散しようとする時には分散粒子が特定方向に配向してしまうなどの不都合が生じる。

本研究では、マトリックス内に粒子を均一に分散させ、かつ分散粒子による焼結の阻害を低減するための手段のひとつとして、B₂O₃を含むガラスとSi₃N₄の混合粉末を焼結させながら、ガラスの結晶化と固相反応によるBN粒子の析出を同時に進行させて、一工程でBN粒子分散結晶化ガラスを作成することを試みた。また、得られた試料についてその機械的性質を調べた。今回はBNの生成の様子を確認するための実験の結果について報告する。

2. 実 験



の反応によってBN粒子を分散したLi₂Si₂O₅結晶化ガラスを作成することを試みた。マトリックスにLi₂Si₂O₅を選んだ理由は、その結晶化過程が良く知られていること、ガラス化が容易であること、1000℃程度の比較的低温で結晶化と焼結が可能であることなどである。上式の反応が完全に進行したときに結晶化ガラス中のBNの体積分率が0、10および20%になるような組成の試料をそれぞれA0、A1、A2と呼ぶ。またA0とA1よりもB₂O₃を5wt%過剰に含むような組成の試料をそれぞれB0、B1と呼ぶことにする。

試薬特級のLi₂CO₃、B₂O₃およびSiO₂を秤量・混合し、白金坩堝に入れて空气中1200℃で熔融し、鉄板上に流しだしてLi₂O-B₂O₃-SiO₂ガラスを調製した。ガラスを粉碎し、計算量のβ-Si₃N₄粉末 (電気化学製、BN-B、最大粒径44 μm以下、平均粒径5 μm) を加えてボールミルで24時間湿式粉碎した。得られた粉末を200MPaの一軸加圧でペレットに成型した後、窒素気流中で3℃/minの昇温速度で800、900または1000℃まで加熱し、2~18時間焼結した (常圧焼結と呼ぶ)。一連の熱処理の過程で、ガラスの粘性流動による緻密化、固相反応によるBNの生成およびガラスの結晶化によるLi₂Si₂O₅の析出を同時に進行させることを意図した。

試料の焼結を促し、またBNを含む試料の諸性質を調べるために、常圧焼結した試料をガラスカプセルに封入し、温度800、900または1000℃、圧力50MPa、保持時間1時間の条件でHIP処理を行った。

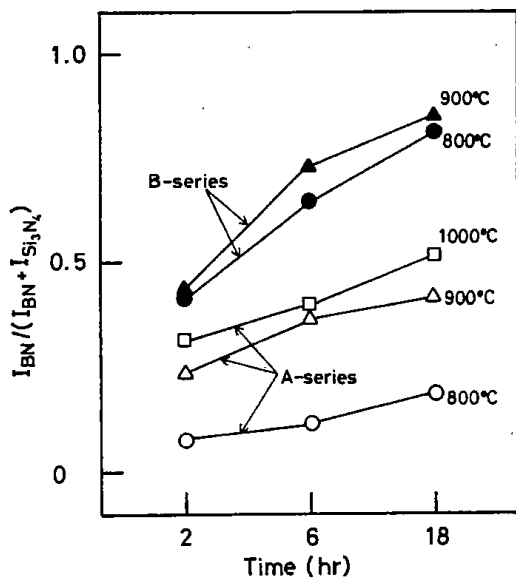


Fig.1 Change of the relative diffraction intensity of BN as a function of the sintering time. See text for the definition of the coordinate.

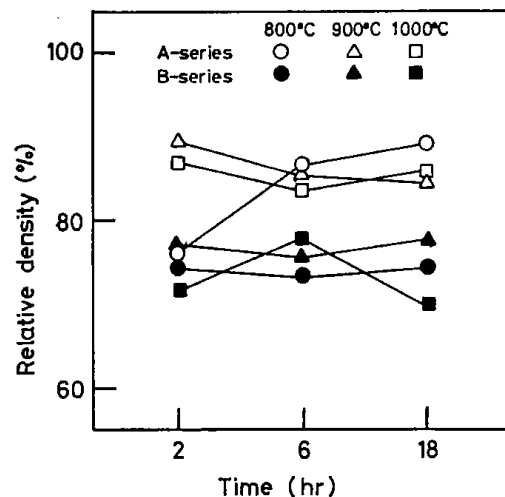


Fig.3 Change of the relative density of the specimens as a function of the sintering time.



Fig.2 SEM micrographs of HIP'ed (a)A0 and (b)A1. See text for the abbreviations of the samples.

得られた試料について析出結晶相をX線回折で固定した。BNの(002)面およびSi₃N₄の(200)面のX線回折ピーク高さ(それぞれI_{BN}、I_{Si₃N₄}と表記する)からBNの生成の度合いの尺度({I_{BN} / (I_{BN} + I_{Si₃N₄}) }、相対回折強度と呼ぶ)を算出し、この値から(1)式の反応の進行の程度を評価した。ただし、この尺度は反応の進行を定量的に示すものではない。

水を置換液としてアルキメデス法で密度を測定した。ヤング率は立方体共振法²⁾により求めた。室温から500°Cまでの平均熱膨張係数を測定した。破壊靱性(K_{1c})はpalmqvist crackを仮定した微小圧子圧入破壊法(IM法)³⁾によって求めた。すなわち、試料にピッカース圧子を圧入した後の圧痕の対角線長さを2a、相対する方向の2本の亀裂の全長を(2l-2a)とすると

$$(K_{1c}/H a^{1/2})(H/E)^{2/5} = 0.018(1/a)^{-1/2} \quad (2)$$

なる関係が成立するという経験則に従った。ここでEはヤング率、Hは硬さである。

3. 結果および考察

3.1 BNの生成

A1とB1組成について、BNの相対回折強度に対する常圧焼結時間の影響をFig. 1に示す。高温・長時間の焼結を行うほどBNの生成の度合いが

Table 1 Properties of the resultant glass-ceramics

Specimen	Relative Density (%)	RDI* (-)	TEC** ($\times 10^{-7}/K$)	Young's modulus (GPa)	Fracture toughness ($MPa \cdot m^{1/2}$)
A0	100	-	98.0	60.9	1.8
A1	95.4	0.45	91.4	99.8	2.50
A2	98.5	0.50	84.0	84.7	1.92
B0	100	-	113.0	59.0	1.6
B1	100	0.67	99.7	62.2	2.30

*RDI ... relative diffraction intensity

**TEC ... thermal expansion coefficient

増す。またA1よりも、B1の方がBNの生成の割合が高い。しかし、温度や時間の条件を変えても未反応の Si_3N_4 粒子が残留し、(1)式の反応は完全には進行しなかった。これは、 Si_3N_4 粒子の表面がガラス中の B_2O_3 と反応してBNが生成すると、 Si_3N_4 粒子の(未反応の)内部はガラスと接触しにくくなるためであろうと思われる。

Fig. 2にA0とA1の試料の破断面のSEM写真を示す。後者の中で、大きな粒子は $Li_2Si_2O_5$ 相であり、小さな粒子はBNおよび Si_3N_4 であることが、前者の写真と比較して推測される。

3・2 密度

A1とB1組成について、理論密度に対する相対密度の変化を常圧焼結時間に対してFig. 3に示す。ここで理論密度は、(1)式の反応が完結したと仮定したときのものである。従って、ここでいう相対密度は焼結体の気孔率と直接関連したものではないことに留意されたい。相対密度は70~85%に留まっており、常圧焼結を行っただけでは完全には緻密化しない。時間とともに相対密度が低下しているように見えるものもあるが、これは試料内部の結晶相の体積分率が時間とともに変化するためと思われる。 Si_3N_4 を混合しない $Li_2Si_2O_5$ 組成(A0)のガラス粉末を常圧で焼結すると、結晶化しながら理論密度の90%以上に緻密化することを確認してあるが、このことを考慮すると、混合した Si_3N_4 粒子および生成したBN粒子がマトリックスの焼結の進行を妨げていることがわかる。

3・3 HIP処理した試料の性質

Table. 1にHIP処理した試料の性質をそれぞれ示す。HIP処理することにより、相対密度が高くなり100%近い値が得られた。BNの相対回折強度はHIP処理によってもあまり向上せず、依然として未反応の Si_3N_4 が残る。Table中には(1)式の反応を仮定しない、マトリックス組成のガラス粉末を焼結して得た試料の性質も示した。

A1とB1は、それぞれA0、B0に比べて熱膨張係数が小さく、ヤング率と破壊靱性が高い。すでに述べたように、これらの試料中にはBN粒子の他に未反応の Si_3N_4 および B_2O_3 が含まれているが、このうち B_2O_3 は熱膨張係数を大きくしヤング率を下げるように作用することを考慮すると試料の性質の変化は、式で生成したBN粒子および未反応の Si_3N_4 粒子の影響に起因すると考えられる。すなわち、BN粒子、 Si_3N_4 粒子ともマトリックスのA0、B0組成よりも小さな熱膨張係数と高い弾性率を有しており、これらの粒子を分散させた効果が現れていると言える。

A1試料では $2.5MPa \cdot m^{1/2}$ の破壊靱性値が得られた。これはA0($Li_2Si_2O_5$ 組成)の結晶化ガラスの値($1.8MPa \cdot m^{1/2}$)の約1.4倍であり、粒子を分散させた効果が現れている。破壊靱性の向上の機構にはいくつかあるが、本系の場合は分散粒子が小さいこと、小さな分散粒子が大きな $Li_2Si_2O_5$ の粒界に存在すること、分散粒子とマトリックスとの熱膨張係数の差が大きいことなどを考慮すると、マイクロクラッキングによる高靱化機構が働いていると考えられる。

3・4 本研究の手法の評価

本手法は、粒子分散セラミックスを調製する時にマトリックスと分散粒子を混合して焼結するのではなく、分散粒子をマトリックスを焼結する時の熱処理の過程での固相反応によって生成させる方法である。上に示した結果に基づいて本方法を評価する。

BN粒子は800℃程度の温度でも生成することが確かめられた。ただし原料の Si_3N_4 を完全に反応させることはできなかった。その理由としては、①原料の Si_3N_4 粒子の粒径が必ずしも十分に小さくなかった、②焼結温度が十分に高くなかった、という2点が考えられる。後者については、今回はマトリックスとして $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ を選んだためにマトリックスの熔融を避ける意味で1000℃程度の温度でしか焼結を行うことができなかったが、今後より高い温度での焼結が可能な物質をマトリックスに選べば、より効率的なBNの生成が期待できる。生成したBN粒子は、Fig. 2に見られるように非常に小さな粒径である。

粒子の分散の様子については必ずしも最善ではないにしろ、原料の Si_3N_4 粒子の分散状態を反映していると思われる。BN粒子は Si_3N_4 粒子の周辺に析出するから、BN粒子をより均一に分散させるためには、原料として用いる Si_3N_4 粒子は微粒子である必要があり、さらにそれを原料の成型体の中に均一に分散させることが重要である。またそのことは、未反応の Si_3N_4 および B_2O_3 の量の低減

につながる。

ヤング率、熱膨張係数および破壊靱性は粒子の分散によって変化した。これらの変化は生成したBN粒子の他に未反応の Si_3N_4 粒子が分散された影響もあると思われるが、粒子の体積分率が比較的小さいわりには破壊靱性などの変化の度合いは大きいように思われる。これは、粒子の分散状態が比較的良好だったことによると思われる。

4. 結 論

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスと Si_3N_4 の混合粉末を熱処理して、試料内部にBN粒子を生成させながら粒子分散セラミックスを焼結する方法について検討した。800℃程度の温度でもBN粒子は生成することが確かめられた。BNの生成反応は高温で焼結を行うほど、また長時間焼結するほど進行したが、定量的には完結せず未反応の Si_3N_4 粒子を含んだ試料が得られた。HIP焼結した試料について熱膨張係数、ヤング率、破壊靱性を調べ、粒子分散の効果が現れていることを確認した。

引用文献

1. W. S. Coblenz and D. Lewis III, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) 1080.
2. 後藤、曾我、窯業協会誌、91 (1983) 24.
3. 新原、セラミックス、20 (1985) 12.

Preparation and Properties of BN-dispersed Glass-Ceramics derived via in situ Reaction of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass and Si_3N_4

Hidero Unuma, Atsushi Kikuchi*, Toshiaki Nakagawa* and Tsuyoshi Yamamoto*
(*Hokkaido Institute of Technology)

Abstract: It has been attempted to prepare BN-dispersed lithium silicate glass-ceramics taking advantage of the in situ reaction of lithium borosilicate glass and silicon nitride powders. BN particles were formed in the matrix of the glass-ceramics at temperatures around 800℃. The amount of BN particles increased with increasing sintering temperature and with elongating sintering time, although it was not quantitatively completed. The thermal expansion coefficient, Young's modulus and fracture toughness of the resultant glass-ceramics were affected by the dispersion of the particles.

液体封止フラックス法によるSe溶媒からのZnSe単結晶の育成

鵜沼 英郎、長尾 二郎、山川 裕一¹⁾、樋口 幹雄¹⁾、小平 紘平¹⁾、
岡野 泰則²⁾、干川 圭吾²⁾、福田 承生²⁾

(¹⁾ 北海道大学工学部、²⁾ 東北大学金属材料研究所)

1. 緒 言

セレン化亜鉛 (ZnSe) は室温で約 2.7eV のバンドギャップを有する。これは可視光の青色に相当するため、ZnSe は青色発光ダイオード用材料として注目されている。ダイオードを形成するためには p-n 接合を作る必要があり、そのための最も望ましい作成方法はホモエピタキシャル成長であるが、その際の基板には結晶学的に高品質の単結晶を用いる必要がある。

一般に、GaAs や CdTe などの化合物半導体の単結晶は、原料であるこれらの化合物を融点以上の温度で溶解し、融液を徐々に冷却する方法 (融液成長法、melt growth 法) で育成することができる。しかしながら、ZnSe の場合には融液成長法で高品質の単結晶を育成することは極めて困難であり、多くの場合結晶内に双晶と呼ばれる欠陥を含んだものしか得られない¹⁾。その原因としては、化学量論的な ZnSe を溶解しこれを徐々に冷却する際に、ZnSe がその融点である約 1520°C で一旦ウルツ鉱型に結晶化した後に 1420°C 付近で閃亜鉛鉱型に相転移を起こすためであると考えられている²⁾。このため、ZnSe を用いた青色発光ダイオードは未だ実用化されていない。

双晶の発生の原因となり得る相転移を回避するために、ZnSe を適当な溶媒に溶かし、結晶の析出温度を相転移温度以下に下げて結晶の育成を行う方法 (溶液成長法、solution growth 法) がある。実際に溶液成長法によって双晶のない ZnSe 単結晶を育成した研究例がいくつかあり、Ga-Zn³⁾、In-Zn⁶⁾、Te⁷⁾、Sn⁸⁾、Se^{9,10)} およびこれらの混合溶媒^{11,12)} などが溶媒として検討されてきた。しかしながら、一般的にはこれらの溶媒に対する ZnSe の溶解度が低いために、ある程度の大きさの

結晶を成長させるにはかなり長い時間の育成が必要となる。例えば、Mochizuki ら¹⁰⁾ は 860°C の Se および / または As の溶媒から 5 × 3 × 2 mm³ の大きさの ZnSe 結晶を育成するのに 3 ~ 4 週間を費やし、Aoki ら¹¹⁾ は Se 溶媒から 2 × 2 × (0.1 - 1) mm³ の大きさの結晶を育成するのに 850°C で 90 時間必要であったと報告している。ところで、これらの溶媒は高温においてはかなりの蒸気圧を持っている。ここに挙げた研究例では石英ガラスアンブル中で原料を溶融・冷却していたために、ZnSe の析出温度を石英ガラスの軟化温度以下でなおかつ溶媒の蒸気圧がガラスアンブルの耐圧能力の範囲内、具体的には 1000°C 以下、にしなくてはならなかった。そのために溶液中の ZnSe 濃度がはじめから希薄にならざるを得ず、かつ結晶が成長するのに必要な化学種の拡散速度が低かった。

溶液成長法は双晶のない単結晶を育成するのに適していると思われるが、実用的な観点からみると結晶の成長速度をもっと高くしなくてはならない。溶媒の蒸気圧が高くても何らかの方法で蒸発を抑えて ZnSe の育成温度を高くすることができれば、溶液中の ZnSe 濃度を高め、かつ結晶の成長に必要な化学種の拡散速度を高めて結晶の成長速度を高めることができる。そこで本研究では、液体封止剤と高圧ガス雰囲気を利用して溶媒の蒸発を抑えることにより、従来よりもより高温で ZnSe の単結晶を育成することを試みた。

2. 実 験

2.1 Zn-Se 系液相線の決定

溶液成長を行うに先立ち、溶媒に対する溶質の溶解度を知っておく必要がある。しかし、これま

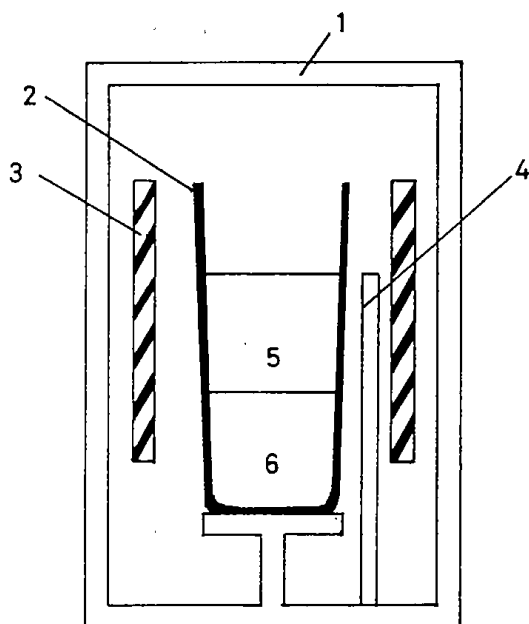


Fig.1 A schematic arrangement of the apparatus. 1 : Pressure vessel, 2 : p-BN crucible, 3 : Heater, 4 : Thermocouple, 5 : Encapsulant and 6 : Source (ZnSe+Se)

で報告されている高温におけるSeに対するZnSeの溶解度は研究者によって異なり^{13,14)}、また測定方法も明かでないために信頼性に欠ける。そこで結晶の育成の前にZn-Se系の液相線を決定した。装置の概略をFig. 1に示す。使用した坩堝の材質および液体封止剤の組成は予備実験に基づいて決定した。すなわち、坩堝は液体封止剤とよく濡れかつ気密性が高いこと、液体封止剤はZn-Se溶液と反応せずに2相に分離しかつ比較的低温で溶解し、高温でも安定であり蒸気圧が低いこと、などの条件が要求されるが、これらの条件を満たすものとしてそれぞれ、気相合成の窒化ほう素 (p-BN) Zn-Se (Union Carbide製) とCaF₂-AlF₃系共融混合物 (重量比60:40、共融温度 828°C¹⁵⁾) を採用した。

坩堝内にZnSeの緻密な焼結体 (住友電気製) とSe粉末 (トリケミカル製) を入れ、その上から液体封止剤の原料を入れた。坩堝を高圧ガス容器 (神戸製鋼所製) 内に設置し、20MPaの圧力下で1100、1200または1300°Cまで昇温し、溶解平衡に到達するまで十分な時間保持した。保持温度においては高圧容器内の温度分布は3°C以内であることは確認してある。冷却後に坩堝の内容物を分離すると、Seに溶解したZnSeは粉末状になってい

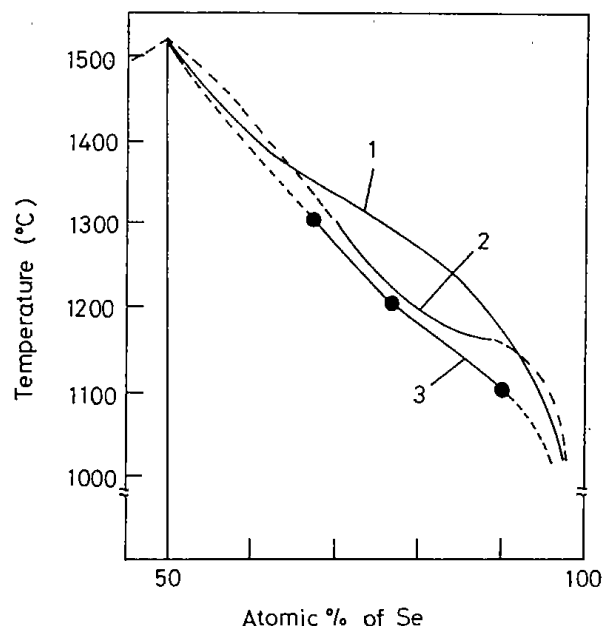


Fig.2 The liquidus curves of the Se-rich side of the Zn-Se system. 1 : Sharma and Chang¹⁴⁾, 2 : Fischer¹³⁾ and 3 : present study.

るが、溶解しなかったZnSeは焼結体の塊のまま取り出すことができる。はじめに坩堝内に入れたSeの重量とZnSe焼結体の重量変化 (Seへの溶解による重量減少) から、保持温度におけるZnSeの飽和溶解度 (液相線上の一点) が求められる。実験の再現性は溶解度の3%以内であった。Fig. 2に実験で得られた液相線を示す。図中には過去の報告例も併せて示す。

2・2 結晶育成

液相線の決定と同様の装置を用いてZnSeの結晶育成を行った。ZnSe粉末 (トリケミカル製) とSe粉末を混合して坩堝に入れ、その上から液体封止剤原料を入れた。原料の組成はZn:Se=20:80 (原子比) であり、その液相温度は1170°Cである。坩堝を高圧容器に設置し、20MPaの圧力下で液相温度を確実に越える1250°Cまで昇温し、温度制御の揺らぎを抑えるために20分保持した後に20°C/hrの速度で1050°Cまで冷却した。冷却後にはZnSe単結晶の凝集体のなかにSeが強く付着していたので、Seを取り除くために冷却後の固化物を20MPa、150°Cの0.1N NaOHのアルカリ性水熱条件下で24時間処理し、ZnSe結晶を取り出した。

3. 結果及び考察

Fig. 3にas-grownのZnSe結晶の写真を示す。実物は黄色である。一個の結晶内につき任意に数カ所選んでX線ラウエ写真を撮影したところ、結晶内に双晶は見られなかった。結晶の典型的なサイズは約 $3 \times 3 \times 0.3\text{mm}^3$ であった。液相温度(1170℃)から1050℃まで冷却するのに6時間を要しただけであり、これは緒言で述べたAokiらの例と比較すると一桁以上度高い成長速度であると言える。このように高い成長速度を達し得た理由は、高温での育成を行ったために溶液中のZnSeの濃度を高められたことと、結晶成長に必要な化学種の拡散速度が高くなったことに帰することができる。結晶は[111]方向に顕著な晶癖を示しており、これはAokiら¹¹⁾の報告と一致する。結晶によっては内部にinclusionを含むものが見られたが、その点は今後もっと冷却速度を低くすることなどによって解決可能であると考えられる。

今後の課題としては、温度勾配下で育成することにより結晶の核形成を制御すること、photoluminescence等により結晶の電気光学的性質を評価することなどが挙げられ、これらの結果については続報で報告する予定である。

4. 結 論

溶液成長法でZnSe単結晶を育成する際に、液体封止材と高圧ガス雰囲気を利用してSe-リッチ側の液相線を決定した。1170-1050℃の温度領域で結晶を育成し、従来報告された結晶成長速度よりも一桁高い成長速度を達成した。得られたZnSe単結晶には双晶が見られなかった。

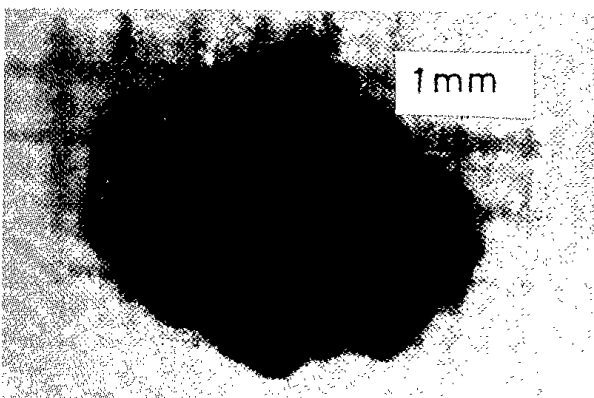


Fig.3 A picture of an as-grown ZnSe crystal.

<引用文献>

1. B. J. Fitzpatrick, T. F. McGee III and P. M. Harnack, *J. Cryst. Growth*, **78** (1986) 242.
2. M. Shone, B. Greenberg and M. Kaczinski, *ibid.*, **86** (1988) 132.
3. I. Kikuma and M. Furukoshi, *ibid.*, **41** (1977) 103.
4. *Idem.*, *ibid.*, **44** (1978) 467.
5. S. Fujita, H. Mimoto and T. Noguchi, *ibid.*, **45** (1978) 281.
6. I. Kikuma and M. Fusukoshi, *ibid.*, **50** (1980) 654.
7. H. Nakamura and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) 11.
8. M. Rubenstein, *J. Cryst. Growth*, **3&4** (1968) 309.
9. J. Nishizawa, K. Ito, Y. Okuno and F. Sakurai, *J. Appl. Phys.*, **57** (1985) 2210.
10. K. Mochizuki, K. Masumoto and H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth*, **84** (1987) 1.
11. M. Aoki, M. Washiyama, H. Nakamura and K. Sakamoto, Proc. 13th Conf. Solid State Devices, Tokyo, 1981, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) Suppl. 21-1, p. 11.
12. H. Araki, H. Kanie, I. Yoshida, M. Sano and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 1919..
13. A. G. Fischer, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, ed. M. R. Lorenz (North-Holland, Amsterdam, 1967) p. 85.
14. R. C. Sharma and Y. A. Chang, *J. Cryst. Growth*, **88** (1988) 193.
15. J. L. Holm, *Acta. Chem. Scand.*, **19** (1965) 1512.

Liquid Encapsulated Flux Growth of ZnSe Single Crystals from Se Solvent

Hideo Unuma, Jiro Nagao, Yuichi Yamakawa, Mikio Higuchi, Kohei Kodaira,
Yasunori Okano, Keigo Hashikawa, and Tsugno Fukuda

In order to grow ZnSe single crystals free from twins, a solution growth method from Se solvent was developed. The evaporation of Se solvent was effectively suppressed by utilizing a liquid encapsulant of molten fluorides and a gas over pressure. The liquidus curve of the Se-rich side in the Zn-Se system was established. Crystals were grown at a temperature range from 1170 to 1050°C, where the solubility of ZnSe to Se is high. The crystals were free from twins.

機械加工後の熱処理によるマシナブル結晶化ガラスの機械的性質の改善

鵜沼 英郎、三浦 晃*、小平 紘平*

(*北海道大学工学部)

1. 緒 言

様々なフッ素雲母に基づいた組成のガラスを結晶化させることによって、微細なフッ素雲母粒子からなる緻密な結晶化ガラスを作ることができる^{1,2)}。このような結晶化ガラスにはドリルによる削孔加工や鋸による切断加工を施すことが可能である。すなわち、工具の刃先が結晶化ガラスの中にはいると、先端のクラックは雲母の粒子に到達するが、そこで雲母粒子が僻開して薄片状に割れることによって、結晶化ガラス全体にクラックが進行することが抑えられる。このような結晶化ガラス（マシナブル結晶化ガラス）は高い寸法精度を要求される機械部品、歯冠、絶縁材料などに応用可能なセラミックスとして注目されてきた³⁾。しかしその一方で、機械加工が可能であるということは機械的な強度が低いということとほとんど同義であり、その機械的な性質を改善するためにもとのガラスの組成を修正したりして、得られる結晶化ガラスの性質を改善する試みも行われてきた^{1,3-5)}。

ところで、結晶化ガラスを機械加工するプロセスにおいては上述のように雲母の粒子が必要であるが、一旦機械加工を施した後には雲母は不要な結晶相であり、むしろ僻開性を持つ雲母粒子の存在は結晶化ガラスの機械的性質を制限しているとも言える。そこで例えば機械加工の後に結晶化ガラスをもう一度熱処理することによって雲母相を

他の結晶相に変換することができれば結晶化ガラスの機械的性質を改善することができると思われる。

本研究では、フッ素雲母に基づく結晶化ガラスを機械加工後さらに熱処理することにより、雲母をコーディエライトやコンドロロド石類似結晶相などの他の結晶相に変換することによってその機械的性質を改善することを試みた。

2. 実 験

Table1に本研究のガラス組成を示す。この組成は鉛-フッ素金雲母 (lead-flourphlogopite, $Pb_0.5Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$) と過剰の SiO_2 および MgO からなる。鉛-フッ素金雲母は容易にガラス化するため、これを基本組成として選んだ⁴⁾。特級試薬を秤量して混合し、あらかじめ電気炉中で加熱しておいたアルミナ坩堝に入れ、 $1450^{\circ}C$ で15分間溶融した。溶融後に融液を鉄板上に流しだして約 $3 \times 15 \times 60mm^3$ のガラスを得た後、すぐに $680^{\circ}C$ に設定した電気炉内に移して徐冷した。

ガラスを $100^{\circ}C/hr$ の速度で 800 、 900 、 1000 または $1200^{\circ}C$ まで加熱し、12時間結晶化させた。析出結晶相を $CuK\alpha$ 線を用いたX線回析で同定した。結晶化ガラスの機械加工性は、 $750prn$ で回転する直径 $3mm$ のドリルでの穴あけ加工が可能であるかどうかで判断した。 $0.98N$ 、10秒間の荷重でビッカース硬さを測定した（島津製作所M型）。

Table 1 Composition of the Glass Studied.

Reagent	SiO_2	Al_2O_3	MgO	PbO	MgF_2	Total
wt%	39.36	8.97	21.23	19.57	10.87	100.0

室温から 800℃までの平均線熱膨張係数を10℃/minの昇温速度で測定した（島津製作所TM-30）。

3. 結果および考察

Table2に結晶化後の析出結晶相と、機械加工性の判定結果を示す。1000℃以下の温度で結晶化した試料には、鉛フッ素金雲母（以後単に雲母と呼ぶ）が主結晶相として析出し、そのほかに少量のエンスタタイト（ $MgSiO_3$ ）とクリストバライト（ SiO_2 ）が析出する。そしてそのような場合にはドリルによる穴あけ加工が可能である。1100℃以上

の温度で結晶化させると、雲母とエンスタタイトが消失する代わりにコーディエライト（ $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ）とbcc-コンドロド石類似結晶（ $Mg_{10}Si_4O_{15}F_4$ ）が析出するようになる^{2,6)}。それと同時に少量の未同定相が析出するが、これは酸化鉛を含むような結晶相ではないかと思われる。1100℃以上で結晶化させた試料では機械加工ができなくなる。すなわち、試料の硬度が増してドリルの刃先が試料に貫入しなくなる。敢えて貫入させようとする通常磁器と同様の破壊が起こる。

Table 2 Crystalline phases in the Glass-Ceramics Crystallized at Various Temperatures and their Machinability.

Crystallization Temperature (°C) (for 12 h)	Precipitated crystalline phases*	Machinability
800	m(s), en(m), cri(m), un(w)	Good
900	m(s), en(m), cri(m)	Good
1000	m(s), en(m), cri(m)	Good
1100	cor(s), bcc-ch(s), un(w)	Poor

*m:mica, en:enstatite, cri:cristobalite, bcc-ch: bcc-chondrodite like phase, un:unidentified phase, (s):strong, (m):medium and (w):weak.

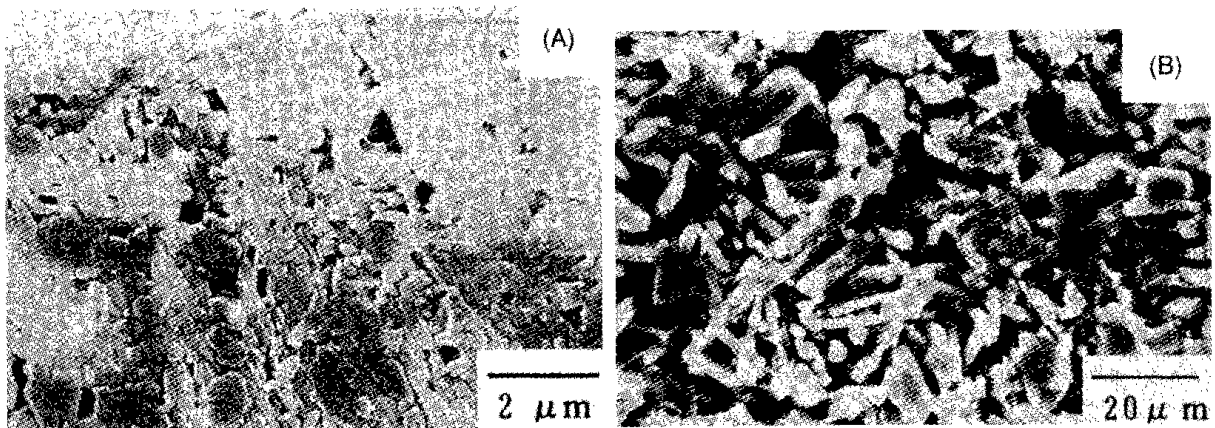


Fig.1 SEM micrographs of the etched surfaces of the glass-ceramics crystallized at (A) 900°C and (B) 1100°C.

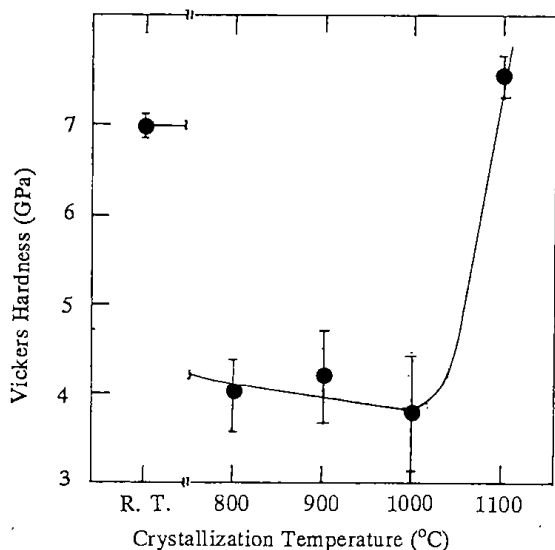


Fig.2 Vickers hardness of the glass-ceramics versus crystallization temperature.

Fig. 1 に結晶化ガラスの微細構造を示す。900°Cで結晶化させた試料は微細な雲母の粒子からなっているが、それをさらに1100°Cで結晶化させると粗大化したコーディエライトとbcc-コンドロード石類似結晶の集合体になる。結晶相の変化に伴って試料の寸法が約2%長くなる。

Fig. 2 に種々の温度で結晶化した試料のピッカース硬さを示す。800°Cから1000°Cの範囲で結晶化させた試料の硬さは約4GPa程度である。これを1100°Cで結晶化させると約7GPa程度まで硬さが増加する。

Fig. 3 に種々の温度で結晶化させた試料の熱膨張係数を示す。1100°Cで結晶化させると熱膨張係数は $8 \times 10^{-6}/K$ から $4 \times 10^{-6}/K$ に低下する。

Fig. 2 と Fig. 3 に示した結果は、結晶相が雲母相からコーディエライトとbcc-コンドロード石類似結晶へ変化することと良く対応している。また、以上の結果より、本研究の組成のガラスは、一度雲母を析出させて機械加工した後に、その後さらに熱処理することによって高硬度・低熱膨張の結晶化ガラスに変換できることがわかる。

4. 結 論

鉛-フッ素金雲母に基づいたマシナブル結晶化ガラスの機械的性質を改善する方法を提案した。本研究のガラスを800°Cから1000°Cの温度で結晶化させて機械加工性のある結晶化ガラスを得た後

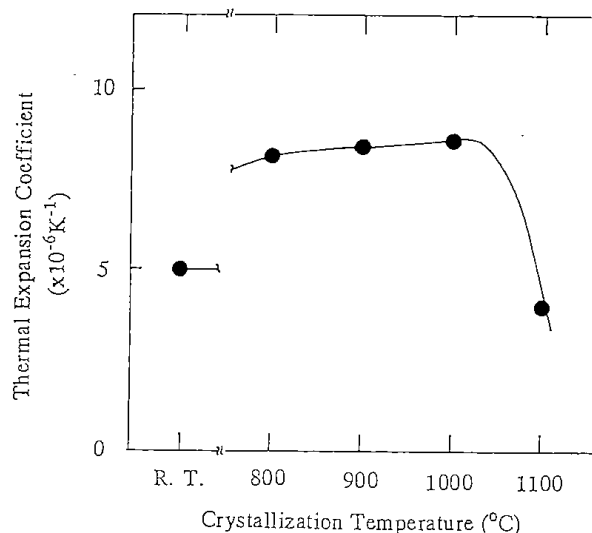


Fig.3 Thermal expansion coefficient of the glass-ceramics versus crystallization temperature.

に、さらに1100°C以上の温度で熱処理することにより、硬度を増加させて熱膨張係数を低下させることが可能であることを示した。これらの性質の変化は、結晶相の変化すなわち雲母からコーディエライトとbcc-コンドロード石類似結晶への変化と対応していた。

引用文献

1. D.G.Grossman, J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972) 446.
2. C.K.Chyung, G.H.Beall and D.G.Grossman, in "Electron Microscopy and Structure of Materials", ed. by G.Thomas, University of California Press, Berkeley, CA, 1972, p.1167-1194.
3. W.H.Daniels and R.E.Moore, J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975) 217.
4. 松下、白鳥、綱島、小平、窯業協会誌、90 (1982) 163.
5. T.Uno, T.Kasuga, S.Nakayama and S.Tsutsumi, in "Science and Technology of New Glasses", ed. S.Sakka and N.Soga, Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1991, p.335-340
6. 田草川、山田、大門、窯業協会誌、85 (1977) 572.

Improvement of Mechanical Properties of Machinable Glass-Ceramics through Postmachining Heat-Treatments

Hideo Unuma, Koh Miura* and Kohei Kodaira*

(*Faculty of Engineering, Hokkaido University)

A method has been proposed to improve the mechanical properties of lead-fluorophlogopite-based machinable glass-ceramics. A mica-based machinable glass-ceramics has been converted to a glass-ceramics containing cordierite and body-centered cubic chondrodite-like phase through heat-treatments at temperatures higher than that used for the crystallization of mica. The machinability is lost, microhardness increases and the thermal expansion coefficient decreases with the change of the crystalline phase from mica to cordierite and chondrodite.

Rapid Pyrolysis of Chinese Chaili Washing Middling Coal in a Down-flow Reactor and Combustion of Mixture of Char and Sand in an Up-flow Reactor

Kunio HIROSAWA, Zhufeng YU*, Tomiki TAKAHASHI and Mikio MORITA

*Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Central Coal Mining Research Institute, Hepingli, Beijing, China.

Abstract: To ascertain whether a coal pyrolysis-combustion combined system, which we propose, can be applied to washing waste coal or not, a Chinese Chaili washing middling coal was rapidly pyrolyzed in a down-flow reactor and a mixture of char and sand was burnt in an up-flow reactor. It was effectively pyrolyzed to recover gaseous and tarry products but blocked the reactor because of its caking properties. The chars produced were difficult to burn and generated more NO_x and SO_x in the exhaust gases. These suggest that some pretreatment of the coal is necessary to reduce the caking properties and some methods are needed to decrease NO_x and SO_x contents in the exhaust gases.

1. Introduction

Rapid pyrolysis is a promising method because volatile matters in coal can be easily recovered in very short reaction time and is simple technically, compared with other processes such as the gasification and the liquefaction of coal.

There are many new processes such as COED¹⁾, Lurgi²⁾, Garrett³⁾, CSIR⁴⁾ and so on, to produce gases, tar and chars simultaneously from coal by combining rapid pyrolysis and combustion. However, in these processes a big problem exists in how to use chars produced in large amounts.

Now, a new process, a coal pyrolysis-combus-

tion combined system, is proposed⁵⁾; it is possible to produce gases, tar and electricity at the same time from coal if all chars produced in a rapid pyrolysis reactor can be burnt in a combustion reactor, which is installed near by the pyrolysis unit, to supply the heat necessary to pyrolyze coal and to generate electricity by a use of the surplus heat. This process gives us energy resources such as gases, tar and electricity which are more convenient to use than solid fuel. Also, the gases and tar can be used as chemical resources as well.

China has vast amounts of coal resources, the deposits of which are estimated at about 10¹¹ tons. So, not only Chinese but also Japanese have to depend strongly on Chinese coal as energy and chemical resources in future. However, from the points that the deposition of coal is limited and cause some pollution during use, coal utilization processes need to be high energy efficient and low polluting.

In China, the coal preparation plants produce large amounts of washing middling coal every year. They are usually used for combustion at power plants. However, big problems both as regards energy efficiency and air pollution exist. Chaili washing middling coal is one of them.

In this paper, Chaili washing middling coal was rapidly pyrolyzed in a down-flow type reactor using sand as the heat carrier and the mixture of

chars and sand was burnt in an up-flow type reactor: changes for yields and properties of gases, tar and chars with pyrolysis temperatures, and relation between the combustion efficiency of chars and content of SO_x and NO_x in the exhaust gases, and combustion temperatures were investigated.

2. Experimentals

2.1. Coal preparation

Chinese Chaili washing middling coal was pulverized to a particle size from 74 to 175 μ m and dried before the experiments.

The properties are shown in Table 1. It has high ash content (34.1%) and caking properties.

2.2. Pyrolysis experiments

An outline of a down-flow type rapid pyrolyzer is shown in Fig. 1.

N₂ gas was fed at a rate of 0.5 l/min from the top. After the pyrolysis reactor was heated to the desired pyrolysis temperature, 200 g of a coal sample was fed at a rate of 10 g/min from a coal feeder and heated by a heat carrier preheated to 800°C for pyrolysis from 550 to 700°C (but 900°C for the pyrolysis at 800°C). Sand was used as a heat carrier(mean particle size: 363 μ m), which

was also fed from a sand feeder at a rate from 35 to 87 g/min(Table 2).The rapid pyrolysis of the coal sample was carried out at 550,600,650,700 and 800°C during the free- falling among the heating section of about 130 cm. The pyrolysis reaction time was supposed to be less than about 2 sec(depending on the pyrolysis temperatures), based on the previous work⁶.

The volume of gas produced was measured by a gasmeter. The char yields were determined from the new weight of the reservoir. The tar yields were calculated from the difference between the coal weight and weight of the gases and chars produced. The analytical methods of gases and tar were the same as those in the previous work⁶.

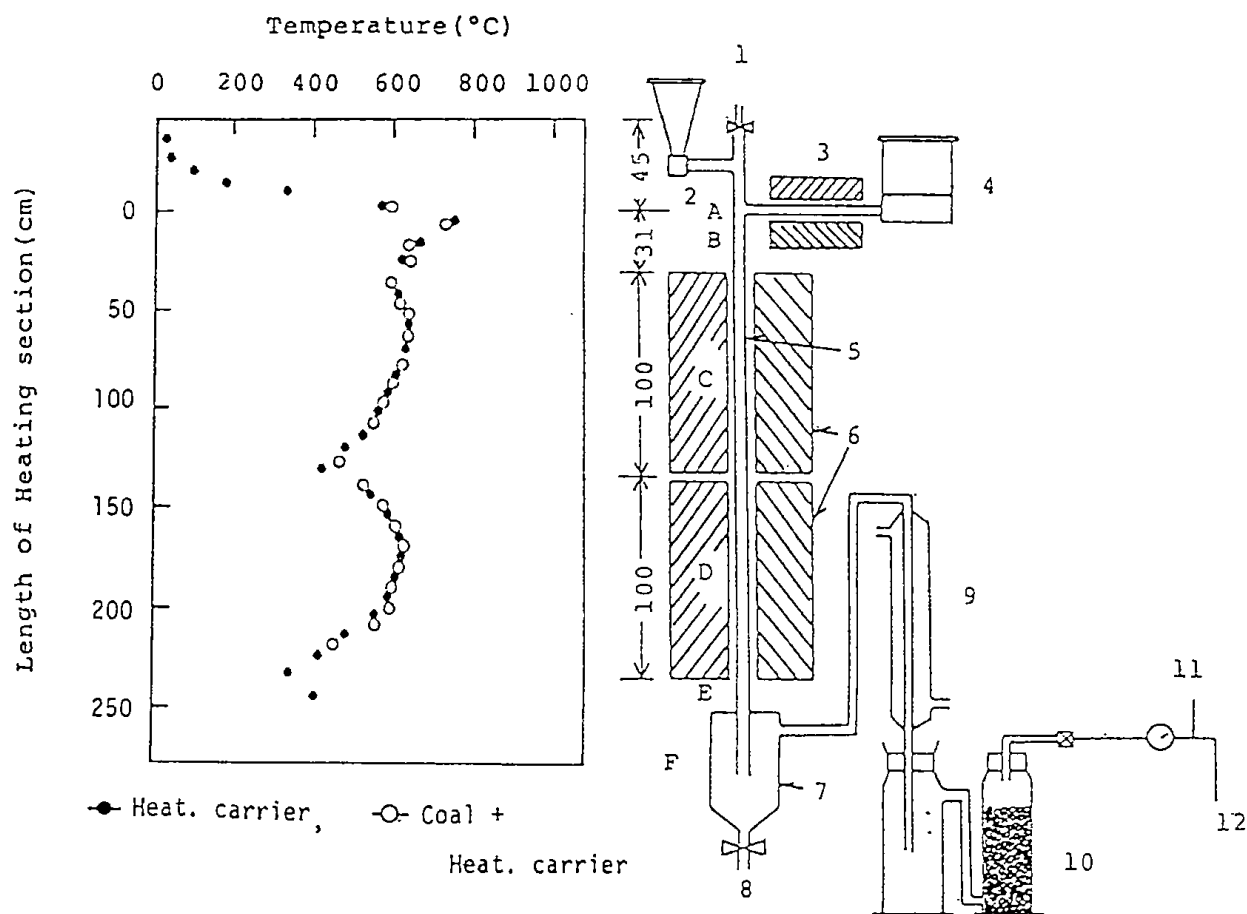
2.3. Combustion experiments

An up-flow type combustor of the mixture of char and sand is shown in Fig. 2.

The mixture of char and sand produced at the pyrolysis temperature of 600°C was used for combustion experiments at 800 and 850°C. Properties of the sample char and the conditions of combustion experiments are shown in Table 3 and Table 6, respectively. Air for the combustion and the char-sand mixture were preheated at about 450-550°C and 550-600°C, respectively,

Table 1 Properties of Chaili Washing Middling Coal (80-200 mesh)

Proximate (d.f.wt%)		Ultimate (d.f.wt%)	
Ash	34.1	Ash	34.1
Volatile	26.2	Carbon	52.9
Fixed Carbon	39.7	Hydrogen	3.5
		Sulfer	1.3
		Nitrogen	0.5
		Oxygen(diff.)	7.6



1) N₂ gas inlet, 2) Coal feeder, 3) Carrier heater, 4) Carrier feeder, 5) Reactor, 6) Heater, 7) Reservoir, 8) Char, Carrier outlet, 9) Condenser, 10) Tar reservoir, 11) Gas sampler, 12) Gas outlet

Fig.1 Illustration of Pyrolysis Reactor and Example of Pyrolysis Temperature Distribution.

and fed from the bottom of the combustor to burn chars during passing through 300 cm of the combustion zone.

NO_x and SO_x contents in exhaust gases were measured using of a Kitagawa-type gas reaction tube, and CO₂ and O₂ were monitored and analyzed by a GC⁷⁾. The other analytical methods were the same as those in the previous work⁷⁾.

3. Results and Discussion

3.1. Relation between product yields and

pyrolysis temperatures

Figure 3 shows a TG curve of the sample coal. The weight decreased sharply from 380 to 600°C and was about 25 wt% during heating to 900°C, which is almost the same as the amount of the volatile matter of the sample coal.

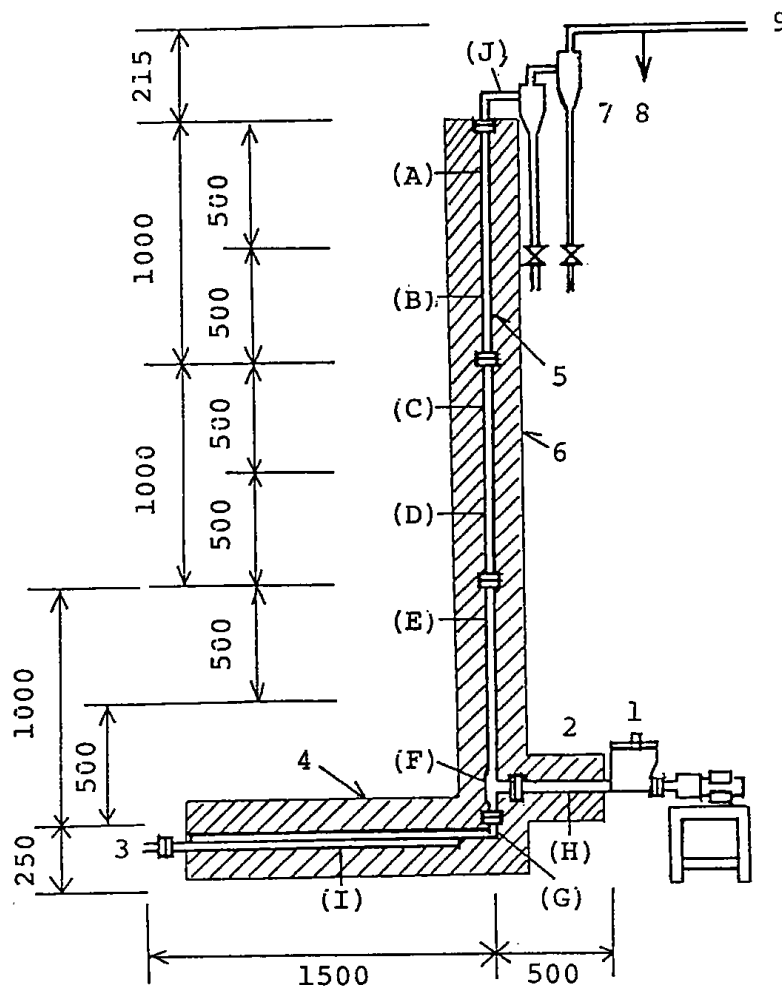
The results of the rapid pyrolysis of the sample coal are shown in Table 2 and Fig. 4.

We found a problem at higher pyrolysis temperatures (700 and 800°C). Due to caking properties of Chaili coal, the particles agglomerated to

Table 2 Results of Rapid Pyrolysis

Pyrolysis Temp. (°C)	Feed Rate(g/min)		Yield (wt%)		
	Coal	Sand	Char	Gas	Tar + H ₂ O
600*	ca.10	0	80.4	4.0	-
550	ca.10	ca. 35	91.0	3.6	5.4
600	ca.10	ca. 44	67.5	4.7	27.8
650	ca.10	ca. 58	65.5	5.3	29.2
700	ca.10	ca. 87	43.0	7.8	49.2
800	ca.10	ca. 87	50.1	10.3	39.4

Sand temperature is 800°C in pyrolysis of 550 - 700°C , but 900°C in pyrolysis of 800°C
*without carrier



1) Screwfeeder, 2) Preheater, 3) Air inlet, 4) Air preheater, 5) Combustor(22mm,ic) 6) Heater(500mm×6), 7) Cyclone, 8) Gas sample, 9) Gas outlet, (A)-(J) = Thermocouples

Fig.2 Illustration of Combustion Reactor

Table 3 Properties of Char and Combustibles in Char. Sand Mixture, produced at 600°C

Char (d.f.wt%)		Char and Sand Mixture (wt%)
Ash	45.3	Combustibles 5.1
Carbon	53.8	
Hydrogen	2.7	

each other and adhered to the wall of the pyrolyser, even blocking it. So the chars produced could not be weighed accurately. It was the main reason that char yields quick declined at 700 and 800°C: experimental values of the char yields were evaluated to be less than the actual ones.

The gas yields increased with the increase in pyrolysis temperatures while the char yields decreased. The tar yields could not be estimated accurately and seemed to be less than 20 wt% at pyrolysis temperatures between 600 to 650°C.

Through the rapid pyrolysis experiments in a down-flow reactor, it was found that high ash containing coal can rapidly pyrolyzed but the caking properties need to be reduced if it is caking coal. Pretreatment such as a mild solvent extraction or preoxidation may be useful to achieve this.

3.2. Gas products analysis

Gas yields with pyrolysis temperatures and analyses of gaseous products are shown in Fig.4 and Table 4, respectively.

Gaseous products from the sample coal consisted of H₂, CO, CO₂ and C₁-C₅ hydrocarbons. The contents of H₂ increased quickly as the pyrolysis temperatures increased and reached 39.4% at 800°C. C₁-C₅ contents were related to

the pyrolysis temperatures. Methane had its maximum point of 36.3% at 650°C. The contents of paraffinic C₂ to C₅ hydrocarbons decreased as pyrolysis temperatures increased, which led to a decrease of the gas calorific value from 6275 to 4420 Kcal/Nm³.

These gaseous products have a high calorific value, which can be widely used for town gases and chemical resources.

3.3. Tar products analysis

Tar both in the condenser and tar reservoir was washed with Tetrahydrofuran(THF). The insoluble parts(less than 5%) were mainly considered as chars (which also included small amounts of heavy tar)

After removing THF by vacuum evaporation at 60°C, the soluble parts were used for property analyses.

Table 5 shows the results of ultimate analysis, hydrogen distribution(measured by NMR) and mean molecular weight(calculated by GPC curves)of tar produced.

Figure 5 shows the gel permeation chromatography curves.

Carbon contents of tar had a tendency to increase whereas those of hydrogen and others tended to decrease, as pyrolysis temperatures increased. Considering the hydrogen distribution,

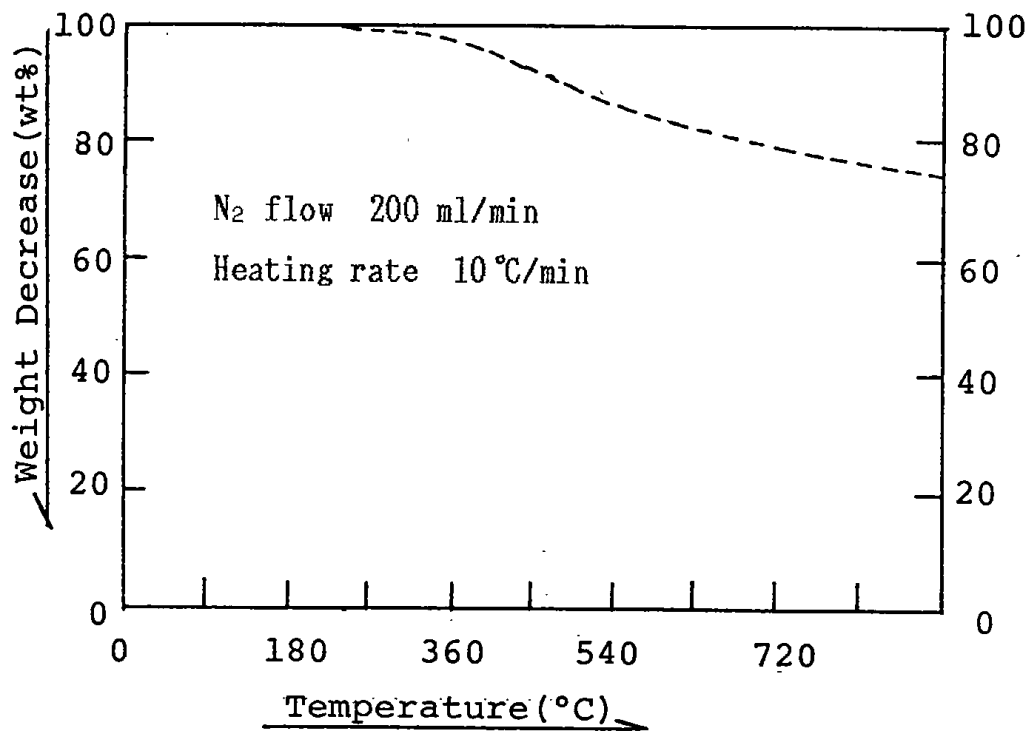


Fig.3 Weight Decrease Curve of Chaili washing middling Coal

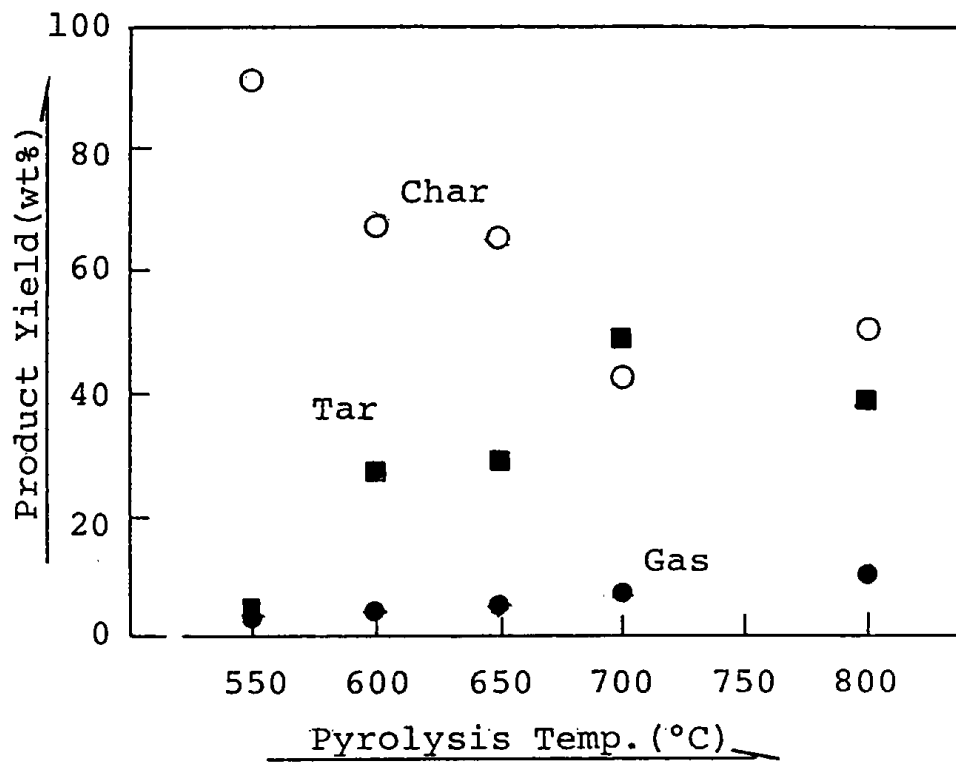


Fig.4 Relation between Product Yields and Pyrolysis Temperatures

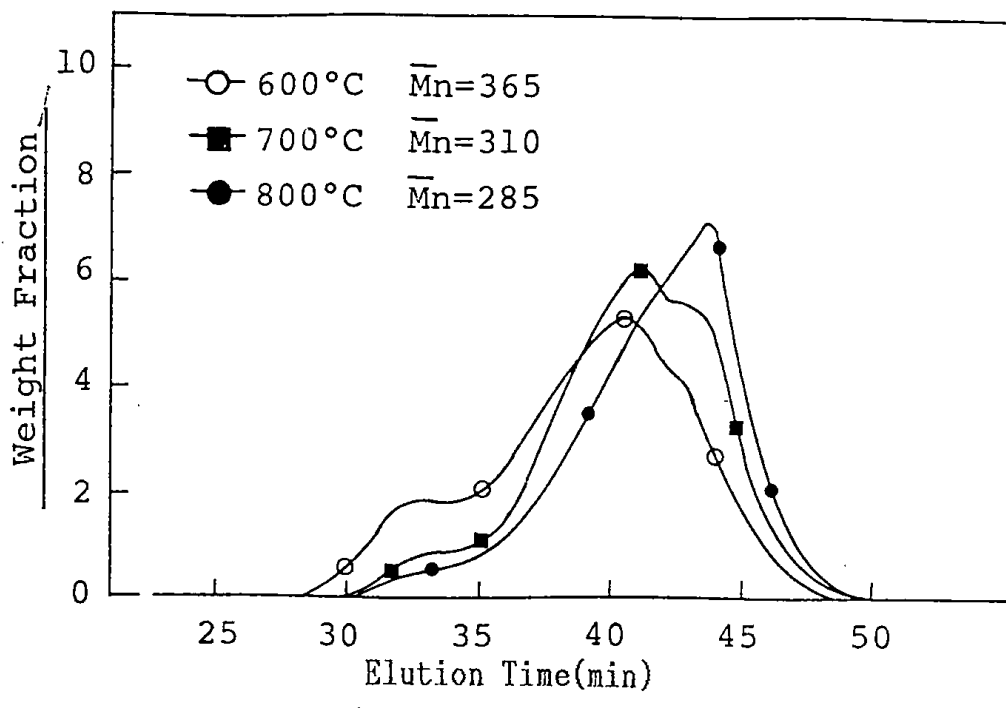


Fig.5 GPC Curves of Tars produced at 600, 700 and 800°C

aromatic hydrogen increased whereas aliphatic hydrogen decreased, as the pyrolysis temperatures increased.

Mean molecular weight of the soluble parts of tar decreased from 365 to 285 as pyrolysis temperature increased from 550 to 800°C. Namely, there was a tendency in which the distribution of molecular weight became narrower at higher pyrolysis temperatures.

3.4. Effect of heat carrier

The rapid pyrolysis of the sample coal without using of a heat carrier was also carried out at 600°C. Yields and property analyses of products are also shown in Table 2, 4 and 5.

As a result of good heat transfer, gaseous and tarry products were more recovered by using a heat carrier than not by using one. The properties

of the products were also different. The pyrolysis results at 600°C without a heat carrier were somewhat similar to those at 550°C with it. These suggest that a sand heat carrier has some catalytic activity for the pyrolysis but further detailed studies have to be done.

3.5. Char combustion

The char produced still contained appreciable quantities of volatile matter and fixed carbons (Table 3), which can be used as power plant fuel.

The results of the combustion of the mixture of char and sand can be seen in Table 6.

After removing the gases and tar by rapid pyrolysis, the char produced had almost similar calorific value (5138 kcal/kg) to that of the sample coal (5072 kcal/kg) because of the higher carbon content.

Table 4 Analysis of Gaseous Products

Pyrolysis Temp. (°C)	Gas Composition (mol %)														Q (Kcal/m ³)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	1-C ₄ H ₈	i-C ₄ H ₈	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	
600*	4.9	18.6	32.7	24.6	6.9	3.5	2.2	3.4	0.2	0.4	0.6	0.7	0.6	0.7	6650
550	14.5	19.2	33.0	17.7	5.3	4.5	1.3	2.5	0.1	0.2	0.4	0.5	0.4	0.6	6275
600	22.8	18.4	34.3	13.4	4.5	3.6	1.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.5	0.3	0.2	5920
650	23.2	17.5	36.3	11.9	0.9	2.7	0.9	2.7	0.1	0.1	0.2	0.4	0.3	0.3	5510
700	23.7	15.2	35.6	12.8	4.7	3.4	0.9	2.6	0.1	0.1	0.2	0.5	0.1	0.3	6210
800	39.4	19.3	31.7	8.4	0.1	0.4	0.2	0.4	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0.1	4420

*without carrier

Table 5 Properties of Tars Produced

Pyrolysis Temp. (°C)	Ultimate Analysis (wt%)			Hydrogen Distribution (atomic %)					Mean Molecular Weight M _n
	C	H	Others	H _a	H _α	H _β	H _γ	H _f	
600*	80.4	7.2	12.4	26.8	30.9	25.7	6.4	10.2	346
550	77.9	6.6	15.5	30.3	29.5	24.0	5.0	9.3	345
600	76.6	6.9	16.5	32.9	32.3	19.0	4.5	11.3	365
650	50.0	5.8	44.2	14.4	41.9	15.1	0.9	27.7	321
700	79.6	6.1	14.3	45.5	29.5	14.1	0.8	10.1	310
800	85.6	5.6	8.8	58.8	19.8	13.5	3.4	7.5	285

*without carrier

Table 6 Results of Combustion of Char and Sand Mixture Produced at Pyrolysis of 600°C

Combustion Temp. (°C)	Ratio of Air (Blowed/Needed)	Combustion Efficiency	Exhaust Gas Composition			
			O ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO _x (ppm)	SO _x (%)
800	1.3	66.7	9.2 (9-10)	11.1	800	0.22
800	1.5	72.1	9.5 (11.5)	8.7	800	0.18
800	1.7	67.9	9.5 (11.5-12)	8.6	1000	0.17
850	1.3	71.8	6.2 (7.5-8)	12.2	800	0.22
850	1.5	75.2	7.6 (10-10.5)	10.3	1100	0.18
850	1.7	69.5	8.5	11.7	--	--

Sample (char and sand mixture) feed rate is about 50 g/min.
Numbers in () indicate those of the oxygen monitor.

Table 7 Analysis of Ash of Chaili Washing Middling Coal

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _x	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
60.3	13.4	5.5	0.2	1.0	0.8	0.2	1.1

However, the 45.3% ash content was very high, which led to the very low contents of combustibles of 5.11% in the mixture of char and sand. Combustion efficiency changed from 66.7 to 75.2% with the increase in the combustion temperatures and air. They were lower than those in the combustion of other chars from brown coal⁷⁾. This indicates that one factor for the difference in the combustibility of chars was whether they were produced from caking coal or non-caking coal.

NO_x and SO_x contents in exhaust gases were 800-1000 ppm and 0.17-0.22%, respectively. CO could not be detected. These results were due to the high total air ratio of 1.3-1.7, which had to be set to attain high combustion efficiency.

The high contents of NO_x and SO_x in exhaust gases suggest to the applying some technique such as denitration and desulfuration to the combustion stage.

The sample coal was a washing middling coal, which included large amounts of gangue, as shown in Table 7. SiO₂ content in the ash reached 60.3%. The total content of MgO, CaO, K₂O and Na₂O was 2.2% of the ash. These minerals would have an influence on the combustibility of chars produced.

4. Conclusion

Rapid pyrolysis of Chaili washing middling coal was carried out at 550-800°C in a down-flow

type pyrolyzer, and the combustion of the mixture of char and sand was investigated at 800 and 850°C in an up-flow type combustor.

1. Chaili washing middling coal could be converted to gases, tar and chars during the free-falling only in the pyrolyzing zone of 130cm. The total amount of gaseous and tarry products was estimated to be almost similar to that of the volatile matter of the coal at the pyrolysis temperatures of higher than 650°C.
2. Chaili washing middling coal blocked the pyrolyzer because of the caking properties. Some pretreatment is necessary to reduce it.
3. The yields and properties of products strongly depended on the pyrolysis temperatures. Gaseous products had a calorific value of from 4420-6275 Kcal/Nm³. Mean molecular weight of the tar produced was from 365 to 285.
4. The combustion efficiency of the char/sand mixture in an up-flow combustor were 66.7-75.2% at 800-850°C during flowing-up along the 300cm burning zone. Char from the caking coal was more difficult to burn than the ones from non-caking coal.
5. NO_x and SO_x contents in exhaust gases were high. Some technique for the denitration and the desulfuration has to be applied to the combustion stage.
6. The system proposed was found to be able to apply to high ash-content coal, but not to caking coal without some pretreatments.

This work was performed under bilateral inter-

national joint research between the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido and the Beijing Research Institute of Coal Chemistry, and sponsored by the Science and Technology Agency.

Literatures

- 1) H.A.Shearer, Chem. Eng. Prog., 69, 43(1973).
- 2) R.W.Rammler, Oil and Gas Journal, (11), 291(1981).
- 3) D.E.Adams, S.Sack and A.Sass, AIChE Sym. Ser., 71, 168(1975).
- 4) J.H.Edwards and I.W.Smith, Fuel, 59, 674(1980).
- 5) M.Morita, et al, " Review on Coal Pyrolysis Technology ", A report of Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 1986.
- 6) H.Hirosawa and M.Morita, J. Fuel Soc. Jpn., 70, 343(1991).
- 7) H.Hirosawa, M.Morita, T.Takahashi, H.Hosoda and T.Hirama, Preprints for 27th Congress of Coal Science, p195, 1990.

流通式熱天秤の開発

山口宗宏、佐山惣吾、西川泰則

上出光志（道工試）

松田仁樹（名大工）

新たに開発したガス流通式熱天秤を用いて3種の気固反応、すなわち(1)固体燃料の着火、(2)生石灰の炭酸化、(3)ゼオライトの炭酸ガス吸着の熱重量分析を行った。

本装置は反応ガスを直接反応容器に導入することができるため、ガス境界抵抗の影響がほとんど無視できる条件での実験が可能である。直線状に接続した試料容器、支持管、および荷重変換器を垂直に設置し、可撓性パイプを通して支持管下部から反応ガスを導入する。ガス導入に用いる可撓性パイプは気固反応時の試料重量の変化の検出には影響を与えない。

ガス流通式熱天秤を用いた実験結果と、従来型熱天秤での結果を比較し、次のことを明らかにした：

- (1) 固体燃料の着火温度を明確に測定することができる。
- (2) 流通式の方が生石灰の炭酸化反応の進行が速く、また反応が約 400℃で2段階に分かれることが観察された。
- (3) ゼオライトの炭酸ガス吸着の結果はほぼ同じであるが、従来型の方が初期の反応速度が速い。

Development of Gas-flow Type Thermobalance

Munehiro Yamaguchi, Sogo Sayama, Yasunori Nishikawa

(Hokkaido National Industrial Research Institute)

Mitsushi Kamide (Hokkaido Industrial Research Institute)

Hitoki Matsuda (Dept. of Chem. Eng., Nagoya University)

Three gas-solid reactions, i.e. (1) ignition of solid fuel, (2) carbonation of lime, (3) CO₂ adsorptivity of zeolite were studied by thermogravimetric analysis using newly developed gas-flow type thermobalance.

The thermobalance could introduce reaction gas directly to the sample cell and the experimental condition under the minimum gas-film resistance was possible. A sample cell, a supporting tube and a weight sensor were linearly and vertically connected and a reaction gas was introduced to the lower part of a supporting tube through a flexible tube. The flexible tube did not affect on the weight measurement during gas-solid reaction.

The experimental result with the gas-flow type thermobalance was compared with that of conventional thermobalance. Results were obtained as follows:

- (1) The ignition temperature of solid fuel was able to observe clearly.
- (2) The reaction of carbonation of lime progressed faster in case of gas-flow type thermobalance and two stage reaction was observed clearly around 400°C.
- (3) Two results of CO₂ adsorption reaction of zeolite were nearly same but the initial reaction rate was faster in case of conventional thermo-balance.

流通式熱天秤の開発

山口宗宏、佐山惣吾、西川泰則

上出光志（道工試）

松田仁樹（名大工）

1. 緒言

一般に気固反応の実験的解析は熱天秤を用いて行われる。試料皿を有する従来型の熱天秤を用いて反応機構の解析を行うと、粉体試料と反応ガス間のガス境膜抵抗が常に問題となる。このガス境膜の影響をできるだけ小さくすることを目的に通常採用されている方法は、試料量をできるだけ少量に、かつ試料皿上に試料をできるだけ単一層に分散させることである。石灰石の反応機構に関する一例によると、試料量は僅か3mgとしているが、それでも実験の再現性には難しい点があると報告されている¹⁾。このガス境膜の影響をほとんど無視できるようにし、反応を追跡できるガス流通式熱天秤の実用機（Photo 1）を開発したのでここに報告する。

2. 開発の経過

本開発研究は牧野の基本特許に基づくものである

- 2¹⁾。本発明の主なる請求内容は次の通りである。
 通気可能に構成した試料容器と、この容器に通気するための通気パイプと、水平に配置され前記通気パイプに一端が接続され試料の重量変化の検出に影響しない十分な長さを有する可撓性パイプと、試料の重量を検出するための重量検出機構と、その内部の雰囲気圧力の調節機構を有し上記試料容器、重量検出機

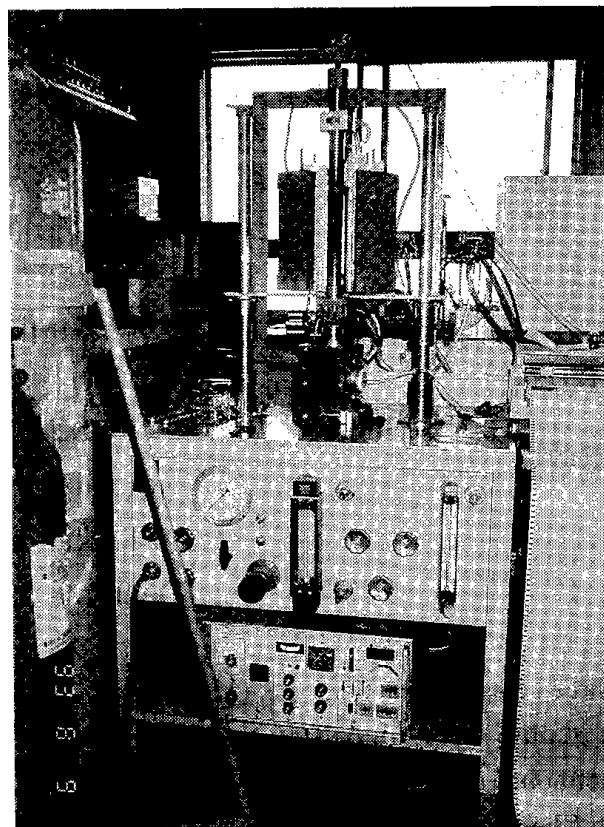


Photo 1 Gas flow type thermobalance

構等を包囲収納する筐体と、試料容器位置に対応して配置された加熱炉とを有するとともに前記可撓性パイプの他端にガス源を接続し、試料中にガスを流通させるようにしたことを特徴とする熱重量分析装置。

本装置の試作にあたって牧野が採用した重量検出機構は微小荷重変換機で、それは取付面に垂直に作用する力を検出する形式である。すなわち、試料容器（パイプにねじ込み）と試料支持管（ガス流通できるパイプ）の下端を、荷重検知部分に静置するものである。したがって、筐体中の試料容器は左右に揺れ、内壁に接触して測定不能となるため、試料支持管を筐体の中心に保持させることを目的に、細孔を有する支持版を設け、支持管のセンタリングを行おうとしたのである。この試作機を用い、しゅう酸カルシウム ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の熱分解による減量曲線を Fig. 3 の a 曲線に示した³⁾。試料量は約 2g とした。これによると、第 1 段の H_2O の減量はまだはっきりしているが、第 2 段の CO 、第 3 段の CO_2 の減量はかなり乱れて実用にならない。この原因は金属製の試料支持板の細孔と支持管の接触による摩擦抵抗にある。したがって、高温になるほど金属板の軟化が進むため抵抗が大きくなる。

この装置を実用化するためにはこの試料管支持板を取り除くことが必須であった。そのため、荷重変換器を荷重の方向が取付面に平行になる形式のものを採用した。この形式の荷重検知シャフトに支持管を垂直に差し込む方法をとった (Fig. 1, 2)。

本実用機を用い、同じくしゅう酸カルシウムの熱減量を測定した結果を Fig. 3 の b 曲線に示した。試料量は約 1g とした。この結果、スムーズな曲線よりその反応過程を明らかに解析することができる。

本実用機を用い各種の気固反応について、本流通式熱天秤の検証を行った実験結果を以下に述べる。

3. 本装置の構成

Fig. 1 に本実験で使用した強制通気式熱天秤の概略図を示す。試料の入った容器は支持管 (310mm) によって支えられ、昇温過程での重量変化が測定できるように荷重変換器に連結してある。流通ガスは、ガス入口から入り可撓性パイプおよび支持管を経て容器内へ供給される。流通ガスは支持管を通過する際、容器周辺の電気炉により容器内の試料とほぼ等温まで加熱される。熱電対 T_3 により

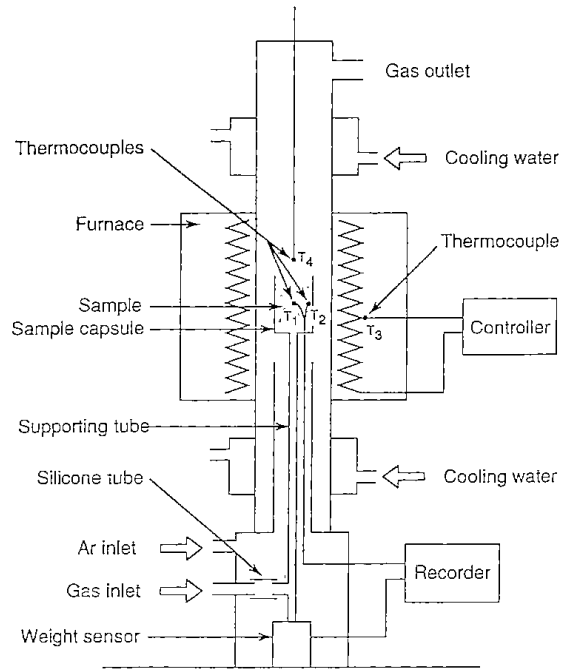


Fig.1 Gas flow type thermobalance

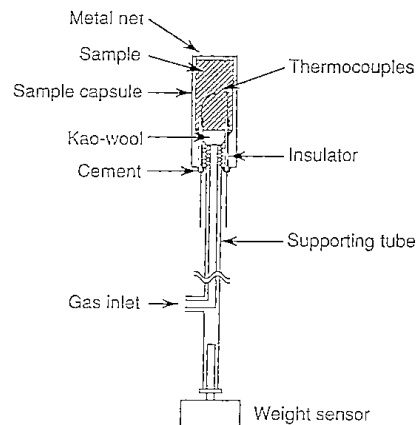


Fig.2 Sectional view of thermobalance capsule

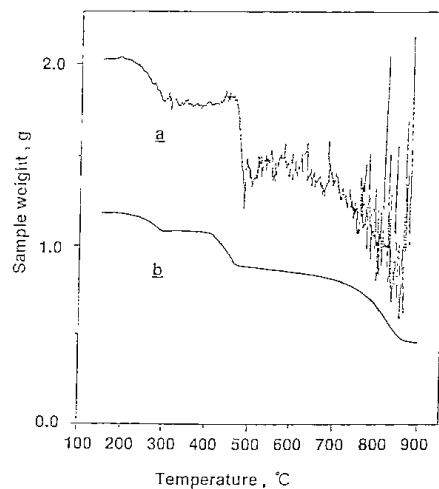


Fig.3 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ decomposition using thermobalance before (a) and after (b) remodeling

電気炉の温度を測定しコントロールしている。Fig. 2 に容器内部と試料保持部の略図を示す。内径8mm、最大試料高さ15mmの試料容器内には、中心部T₁および外縁部T₂に0.32mmΦの熱電対(クロメル-アルメル)2本が軸方向のほぼ中央に設置されていて試料温度が測定できる。そして、容器上部には試料の飛散防止のために金網が設置されている。T₄は炉内温度を測定するために用いる。反応管の上下は水ジャケットにより冷却されている。

4. 実験結果

本実用機を用い石炭の着火温度、生石灰の炭酸化反応、ゼオライトの炭酸化反応の3種の実験を行った。反応管内の雰囲気はArを200ml/min流通し、試料量は何れも約0.5gとした。

4-1 模擬燃料(石炭)の着火点⁴⁾

固体燃料の着火温度を本装置によって求めた。試料として固体燃料の主成分となる固定炭素、揮発分および灰分に相当する物質を混合した合成模擬燃料を調製した。この模擬燃料は、揮発分としてのサリチル酸をエチルアルコールに溶解し、この中に固定炭素としての活性炭を入れて十分に混合した後エチルアルコールを蒸発させ、粉碎し、灰分としてのベントナイトと混合後、水を加えて加圧成形し、乾燥後粉碎し、ふるいによって0.25~0.42mmの粒度範囲のものを選別し使用した。

一般の固体燃料の着火点測定法は、酸素含有気体を流通させた管中に置かれた試料を外部より加熱し、試料温度が急激に上昇する温度で定義される⁵⁾。この方法では、揮発分の放出重量を測定していない。

Fig. 4 に本熱天秤を用いて測定した空気を300ml/min流通下、昇温過程での試料温度と重量の時間履歴の一例を示す。合成試料の組成は固定炭素60wt%、揮発分30wt%、灰分10wt%のものである。図中の線Wに示されるように試料の加熱とともに揮発分の放出が始まり試料重量は減少する。さらに加熱すると試料重量は急激に減少する。この点は試料中心温度T₁が急上昇する点A

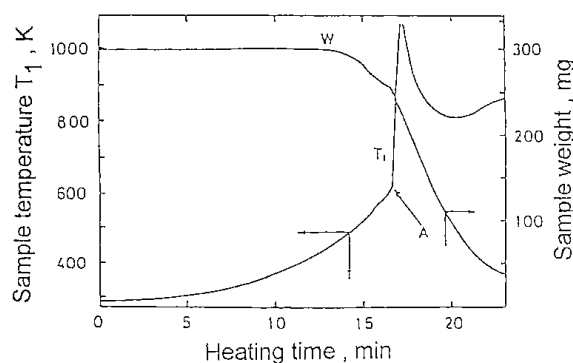


Fig.4 Time history of artificial coal sample temperature and weight

と一致し、この温度を以降着火点と定義できた。

4-2 生石灰(CaO)の炭酸化反応

試薬Ca(OH)₂(キシダ化学(株)製、特級)をAr 200 ml/min気流中700℃で1hr脱水した後、室温まで放冷しCaO試料とした。

(1)昇温実験

試料を充填した容器にCO₂ガスを20 ml/min流通しながら、10℃/minで昇温を行った。その結果をFig. 5に示した。この結果270℃で炭酸化が開始し、680℃で反応が終了することが分かる。また、炭酸化の反応率は0.76である。

この増量曲線をよく観察すると、昇温過程の約400℃で反応が2段階に分かれており、CaOの炭酸化反応速度が400℃を境に速くなっていることが分かる。これは、渡辺らの報告によれば、石灰石の水和・脱水処理により40nm前後のマクロポアと1nm前後のミクロポアが形成され細孔容積および面積が増大し、その結果、CO₂ガスが粒子内拡散抵抗を受け難くなると述べていることから、CaO試料の細孔構造と関係があるものと思われる。

(2)等温実験

Fig. 6に450℃でCO₂ガスを20 ml/min導入し、等温反応を行った結果を示した。炭酸化反応

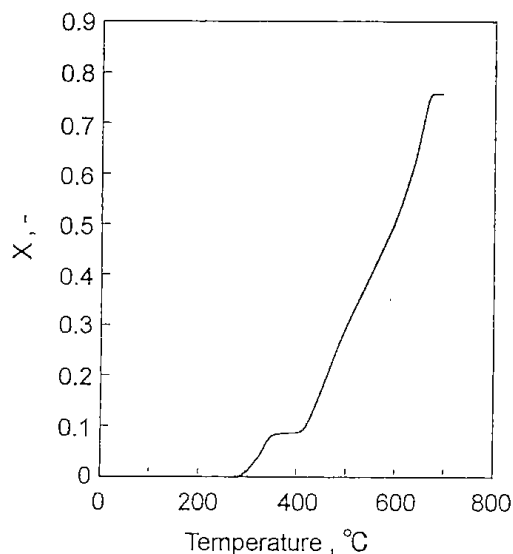


Fig.5 Carbonation of CaO at elevating temperature

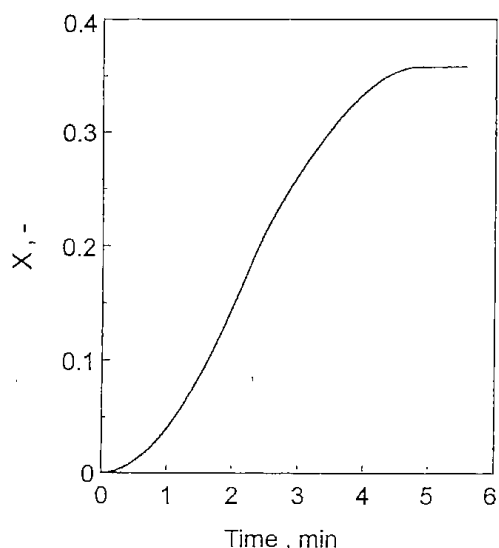


Fig.6 Carbonation of CaO at constant temperature

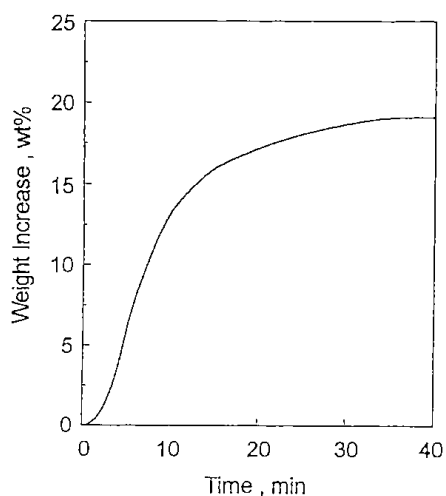


Fig.7 CO₂ adsorptivity of zeolite at constant temperature

は約5minで終了する。この等温反応による増量曲線は1段で、その反応率は0.36であった。

4-3 ゼオライトの炭酸ガス吸着

天然ゼオライト粉体を320°Cで1時間脱水・脱炭酸を行ったものを試料とした。Ar気流中で室温(25°C)まで放冷後、CO₂を流量20 ml/minで容器に導入し、等温吸着線を求めた結果をFig.7に示した。吸着反応は約35minで終了する。また平衡吸着量は約19 wt%であった。この吸着ガス容量は49.6 ml/gであり、文献値の合成ゼオライトの結果とほぼ一致する⁶⁾。

5. 従来型熱天秤との比較

用いた装置は島津製作所製TGA-50H型である。不活性ガスとしてAr、反応ガスとしてCO₂を用いた。試料は何れも流通式熱天秤の実験と同一であり、また、試料量は何れも3mgとした。

5-1 生石灰(CaO)の炭酸化反応

試薬Ca(OH)₂を熱天秤中で、Arを流通させ700°Cで1hr脱水した後、室温まで放冷しCaO試料とした。

(1) 昇温実験

CO₂ガスを流通しながら、10°C/minで昇温を行い、700°Cに達してから更に1hr保持した。

その結果をFig.8に示した。この結果によると昇温過程終了時(70min後)の反応率は0.58、700°C 1hr保持後の反応率は0.74である。また、流通式熱天秤の場合に観察された約400°Cで反応が2段に分かれる現象はみられなかった。

(2) 等温実験

Fig.9に450°CでArをCO₂に切り替えて導入し、等温反応を行った結果を示した。急激な炭酸化反応は約4minで終了し、引き続きなだらかに反応は進行する。60min後の反応率は0.40であった。

5-2 ゼオライトの炭酸ガス吸着

試料を熱天秤中で 320°C で、1 hr 脱水・脱炭酸を行ったものを試料とした。Ar 気流中で室温 (30°C) まで放冷後、CO₂ を導入し、等温吸着性を求めた結果を Fig.10 に示した。この平衡吸着量は約 20 wt% であった。なお、従来型熱天秤の方が初期反応は急激に進む。

6. 両天秤の実験結果の比較

6-1 生石灰 (CaO) の炭酸化反応

(1) 昇温実験

従来型熱天秤は室温→300°C の反応が明らかに読み取れる。流通式熱天秤では約 400°C で反応が2段階に分かれることが観察された。昇温過程 700°C までの反応の進行は流通式の方が速い。

(2) 等温実験

450°C で 6 min 後の反応率をみると、従来型 0.28、流通式 0.36 で、流通式の方が高い。

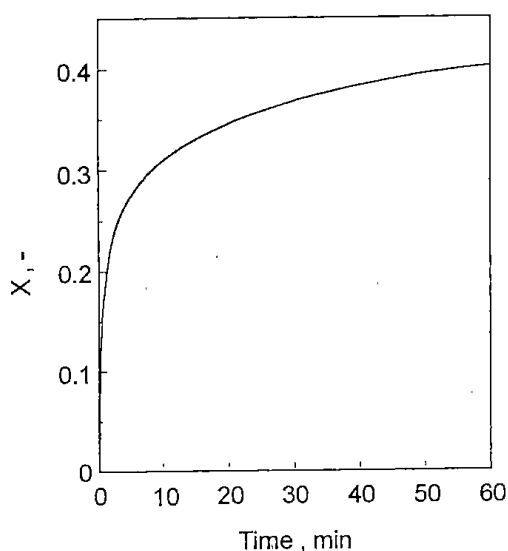


Fig.9 Carbonation of CaO at constant temperature with conventional thermobalance.

6-2 ゼオライトの炭酸ガス吸着

平衡吸着量は、従来型 20 wt%、流通式 19 wt% でほぼ同じであるが、従来型の方が初期の反応速度が速い。

7. 結言

ガス流通式熱天秤の実用機を完成させ、模擬燃料の着火、生石灰の炭酸化およびゼオライトの炭酸化の3種の異なる気固反応に関し熱重量曲線を測

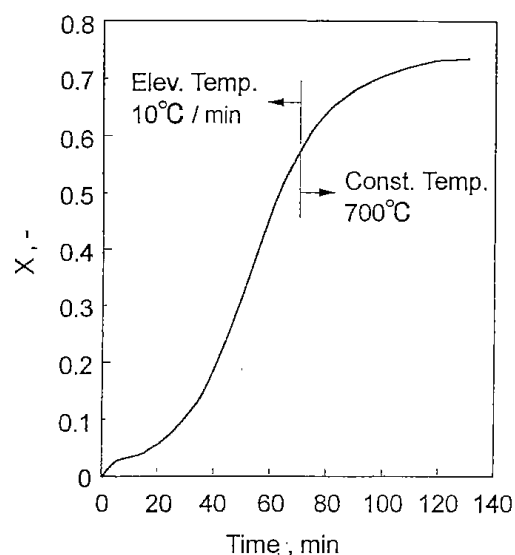


Fig.8 Carbonation of CaO at elevating temperature with conventional thermobalance.

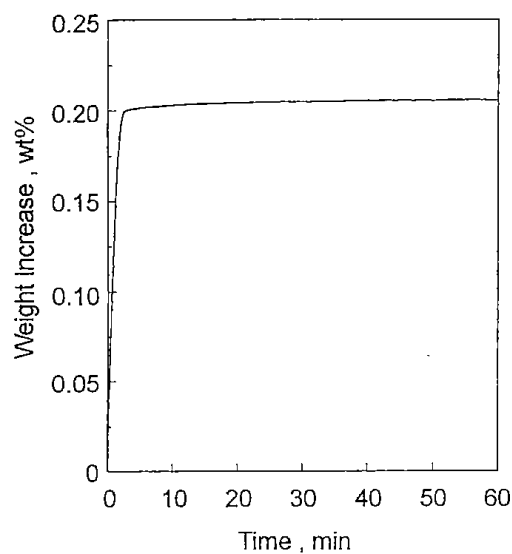


Fig.10 CO adsorptivity of zeolite at constant temperature with conventional thermobalance

定した。その結果、本装置の実用性を立証し、さらに本装置を高活性な SO₂ ガス反応吸着材の開発など広分野の気固反応の解析に有効に活用する研究方針を得た。

参考文献

- 1) 渡辺智秀、林幹人、松田仁樹、架谷昌信、化学工業論文集、19(1)、91(1993).
- 2) 牧野和夫、特許公報、平2-11856(1990.3.16).
- 3) 牧野和夫、佐山惣吾、武田詔平、未発表(1980).
- 4) 上出光志、工藤一彦、谷口博、佐山惣吾、竹並覚、阿部淳一、日本機械学会論文集55、512(B)、1217(1989).
- 5) 架谷、木村、燃焼の基礎と応用、共立出版(1986).
- 6) Tomoyuki Inui, Yoshitaka Okugawa, Masaki Yasuda, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1103(1988).

※5.10.1 所名変更

北海道工業技術研究所報告
第60号

平成6年1月31日 印刷
平成6年1月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業技術研究所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (857) 8400
印刷所 東日本印刷株式会社
札幌市中央区南6条西17丁目
電話 011 (551) 1120

**REPORTS OF
HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL
RESEARCH INSTITUTE**

No.60 January 1994

Contents

- Preparation and Properties of BN-dispersed Glass-Ceramics derived via in situ Reaction of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass and Si_3N_4 (1)**
Hidero Unuma, Atsushi Kikuchi, Toshiaki Nakagawa and Tsuyoshi Yamamoto
- Liquid Encapsulated Flux Growth of ZnSe Single Crystals from Se Solvent**
Hideo Unuma, Jiro Nagao, Yuichi Yamakawa, Mikio Higuchi, Kohei Kodaira,
..... (5)
Yasunori Okano, Keigo Hashikawa, and Tsuguo Fukuda
- Improvement of Mechanical Properties of Machinable Glass-Ceramics through Postmachining Heat-Treatments..... (9)**
Hideo Unuma, Koh Miura, Kohei Kodaira
- Rapid Pyrolysis of Chinese Chaili Washing Middling Coal in a Down-flow Reactor and Combustion of Mixture of Char and Sand in an Up-flow Reactor..... (13)**
Kunio HIROSAWA, Zhufeng YU, Tomiki TAKAHASHI and Mikio MORITA
- Development of Gas-flow Type Thermobalance..... (23)**
Munehiro Yamaguchi, Sogo Sayama, Yasunori Nishikawa
Mitsushi Kamide, Hitoki Matsuda
-

Published by

Hokkaido National Industrial Research Institute
2Jo 17Chome, Tshkisamu-Higashi, Toyohira-Ku, Sapporo, Japan