

水質系材料と金属材料との自己伝播燃焼合成反応

芦谷, 竜矢
九州大学大学院農学研究院

押川, 智視
九州大学大学院農学研究院

友重, 竜一
崇城大学工学部

坂井, 克己
九州大学大学院農学研究院

<https://doi.org/10.15017/14844>

出版情報 : 九州大学農学部演習林報告. 84, pp.21-29, 2003-03-27. 九州大学農学部附属演習林
バージョン :
権利関係 :

論文

木質系材料と金属材料との自己伝播燃焼合成反応*

芦谷 竜矢**, 押川 智視**, 友重 竜一***, 坂井 克己****

和文抄録

スギや南洋材など、広く一般に利用されている木材の端材やおが屑の利用を検討するため木質系廃棄物由来の炭化チタンの合成を検討した。用いたすべての樹種の材粉末とチタン粉末を用いた燃焼合成反応で有用な工業材料である炭化チタンの製造が可能であることがわかった。また、木質材料由来の炭化チタンは非化学量論組成で生成することが示唆された。そこでスギ木粉を用いて木粉とチタンとの混合比 (C/Ti) の影響について検討した。その結果、C/Ti比を高くすると、反応速度は小さくなったことから、この反応は木質材料の熱分解が律速段階となっているであろうと推察された。また、X線回折パターンの比較により、グラファイトより調製された炭化チタンがTiC_{1.0}であるのに対し木粉から調製された炭化チタンはTiC_{0.55}-TiC_{0.6}であると考えられた。

キーワード：木質系廃棄物，燃焼合成，炭化チタン

*Tatsuya ASHITANI, Tomomi OSHIKAWA, Ryuichi TOMOSHIGE., and Kokki SAKAI:
Combustion Synthesis Reaction of Woody Material with Metal

**九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門森林生態圏管理学講座
Division of Forest Ecosystem Sciences and Management, Department of
Forest and Forest Products Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu
University, Fukuoka 811-2415

***崇城大学工学部衝撃先端技術研究センター
Research Center for Advances in Impact Engineering, Faculty of
Engineering, Sojo University, Kumamoto, 860-0082

****九州大学大学院農学研究院森林資源科学部門森林機能開発学講座
Division of Forest Bioscience, Department of Forest and Forest Products
Sciences, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

1. 緒 言

木材を製材する際、端材、おが屑等の廃棄物が発生するが、このような木質系廃棄物は、現在のところ焼却処分されることが多く、その有効利用法の開発が望まれている。

これまでに提案されているそれら木質系廃棄物の無機工業材料への利用法として、岡部ら(1985)は、高温下真空中で、フェノール樹脂を木材へ含浸させて調製されるウッドセラミックスと呼ばれるC-Cコンポジットの作製を行っている。また、Ohtaら(1995)、Greilら(1998)は、炭化した木材から含浸法によって有用な工業材料である炭化珪素や様々な金属炭化物を調製している。しかしながら、上記の方法による炭化物やC-Cコンポジットの合成は大量のエネルギーと特殊な装置を必要とする。そこで、より高度な利用法として、より低コストで、簡便に大量生産できうる新たな利用法を考案する必要があると考えられる。一方、工業的に用途の高い、高融点を有するセラミックスや複合材料の調製法として、自己伝播高温合成法または燃焼合成法が知られている。その合成法は、燃焼反応で解放される反応生成熱を利用する材料合成法であり、素粉末を混合した粉体の一端を加熱し、化学反応を励起させ、その化学反応を燃焼波として粉体中に伝播させるものである。また、過剰の反応熱を焼結作用に利用できることから、従来の焼結法のように高温炉などによる外部からの加熱を必要とせず、高融点化合物を迅速で経済的に合成できる方法として研究がなされている(Munir, Tamburini, 1989; 燃焼合成研究会編, 1992; Munir, 1998)。

これまで、友重ら(1995; 1996; 1997)は、特殊な装置を用いることなく、大気中で燃焼合成法によって簡便に、炭化物、ホウ化物、窒化物およびそれらの複合材が得られることを報告している。特に、切削工具や高温材料などの用途に使用される炭化チタンは金属チタン粉末とグラファイトまたは活性炭粉末から容易に調製される。しかしながら、その研究においても、原料として用いたグラファイトと活性炭を得るには予め高温での炭化過程が必要であることがよく知られている。よって、これまでのグラファイトや活性炭を用いる方法よりも低エネルギーで炭化チタンの合成を行うため、炭化工程を経ることなく木質系廃棄物のみを炭素源として炭化チタンを燃焼合成法により合成することができれば、木質系廃棄物の新たな用途開発の展望を拓く可能性があると考えられた。そこで著者らは、木質系廃材として多量に排出されているスギ樹皮からチタンとの燃焼合成反応で炭化チタンの合成が可能であることを示し、木質系廃材の新たな有効利用法を提案した(Ashitani *et al.*, 2002)。

本論文では、スギ樹皮以外の建築資材に用途の高い樹種の廃材から炭化チタンの合成の可能性を検討し、さらに木粉と金属原料との混合比を変化させることで合成反応にどのような影響が生じるか検討した。

2. 実験方法

2.1 木材原料の調製

九州大学福岡演習林から入手したスギ(*Cryptomeria japonica*)、および福岡県インテリア研究所より供与されたキリ(*Paulownia tomentosa*)、アユース(*T. scleroxylon*)、ニヤト(*Palaquoum luzoniense*)、オクメ(*Aucoumea klaineana*)、イロコ(*Chlorophora excelsa*)材を

Wiley millにより粉碎し、目開き $177\mu\text{m}$ (80メッシュ)のふるいを通過した木粉を 105°C で24時間乾燥したものを試料として用いた。さらに、試料木粉の元素分析を行った。

2.2 燃焼合成反応

木粉に含まれる炭素と等モルのチタン(住友シチックス製、 $45\mu\text{m}$ 以下)と木粉を乳鉢中で1時間混合した。図1に反応容器(軟鋼製)の概要を示す。混合粉末を充填し、粉末上部にタングステン製のヒーター(線径 0.45mm)を設置した。上部にアスベスト製の耐熱シートと軟鋼製の蓋を乗せ、タングステンヒーターへ通電(約 5kVA)することで、反応を開始した。反応開始の火炎を視認してから、底部の熱電対までの距離を火炎が伝播するときの時間を計測し、その値から燃焼波伝播速度を算出した。また、この時の伝播速度を反応速度として読みかえることとした。

燃焼合成反応により得られた生成物はX線回折分析(島津製作所製XD-D1, 線源: CuK α)により同定した。

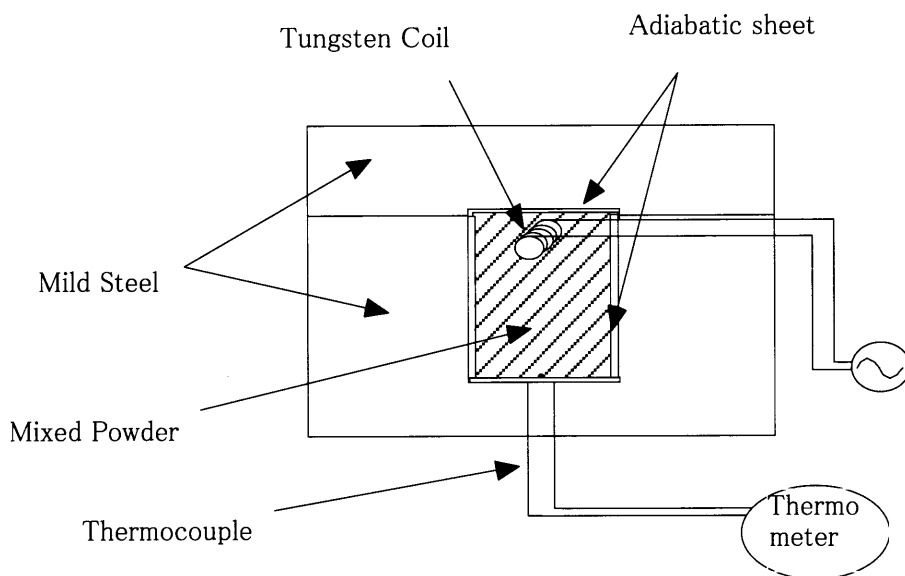


Fig. 1 Schematic illustration of container for SHS reaction.

図1 燃焼合成反応装置

2.3 スギ木粉と金属原料との混合比の検討

スギ木粉を用い、木粉に含まれる炭素とチタンの比(C/Ti)が0.6, 0.8, 1.0, 1.2となるように混合粉末を調製し、燃焼合成反応を行った。また、比較のため、炭素源としてグラファイトを用い、同様の混合比で燃焼合成反応を行い、生成物をX線回折分析により比較検討した。

3. 結果および考察

3.1 各樹種の木粉を用いた炭化チタンの合成

表1に各樹種木粉の元素分析結果を示す。各樹種で炭素含有量は約48-50%の範囲であり、大きな差はなかった。

表1 元素分析結果(wt%)

Table 1 Elemental composition of woody materials.

Content of oxygen was calculated by subtracting carbon and hydrogen contents from 100.

	C(wt%)	H(wt%)	O(wt%)*
<i>C. japonica</i>	48.5	6.21	45.29
<i>P. tomentosa</i>	45.29	5.94	43.69
<i>T. scleroxylon</i>	49.71	5.77	45.48
<i>A. klaineana</i>	49.4	5.81	45.21
<i>P. luzoniense</i>	49.62	5.77	45.39
<i>C. excelsa</i>	50.88	5.97	46.85

* O(wt%)=100-{C(wt%)+H(wt%)}により算出した値

図2に各種木粉とチタンの反応により得られた生成物のX線回折パターンを示す。図2 a-fに示される各種木粉由来生成物のX線回折パターンは、Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)カードのTiCのパターン(図2g)と大筋で一致した。よって、用いた全ての樹種の木粉から、炭化チタン(TiC)を合成できることが明らかとなった。したがって、木質原料から炭化チタンを合成する際、広葉樹、針葉樹を問わず、本法は木質材料一般に使用できることが示唆された。そこで以降の実験はスギ材木粉を用いて行った。

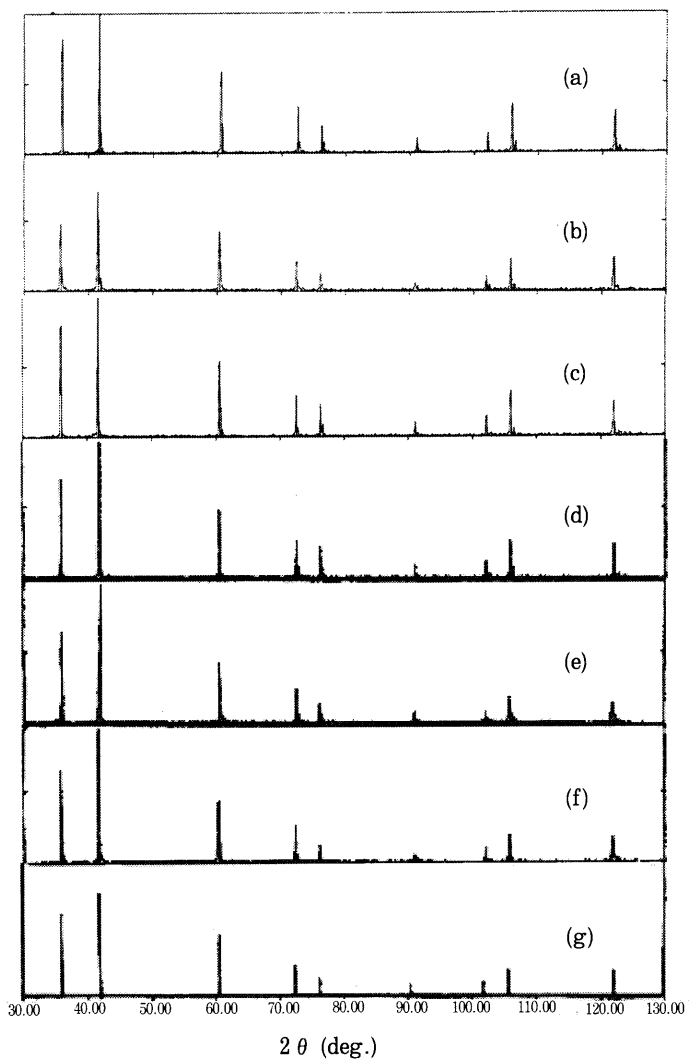


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of products prepared from *P. luzoniense*(a), *T. scleroxylon*(b), *C. excelsa*(c), *P. tomentosa*(d), *A. klaineana*(e), *C. japonica*(f), TiC(JCPDS) (g).

図2 各木粉とチタンとの反応の生成物のX線回折パターン

3.2 スギ木粉を用いた燃焼合成時にC/Tiを変化させた影響

図3にスギ木粉またはグラファイトとチタンの反応系におけるC/Ti比と燃焼波伝播速度との関係を示す。炭素源がグラファイトの時は、C/Tiが大きくなるほど速度は速くなったが、スギ木粉の場合には逆にC/Tiが大きくなるほど速度は遅くなる傾向が示された。一般に、化学反応系では供給される熱量が多いと反応速度は速くなるが、燃焼合成反応においても同様であることが知られている(燃焼合成研究会編, 1992)。燃焼合成反応は燃焼反応で解放される反応生成熱が連続して生起する反応の活性化エネルギーとなって伝播していく反応である。グラファイトとチタンの反応時の各反応段階は、まずチタンの融解が生じ、そのチタンにグラファイトが反応して炭化チタンが生成すると考えられている(燃焼合成研究会編, 1992)。この場合、グラファイトの系では、吸熱過程は主にチタンの融解であり、C/Tiが化学量論組成に近づくほど初期発熱量が大きくなるため(友重ら, 1995)にC/Tiが大きくなるほど速度は速くなったものと思われる。一方、スギ木粉の系では、TiC生成時に発生する生成熱が、チタンの融解に加え、吸熱反応である木粉の熱分解にも消費されるために、この熱分解の段階が律速となりC/Tiが大きくなるほど木粉の相対量が増加し、その熱分解により熱量を奪われるため速度が遅くなったと考えられる。

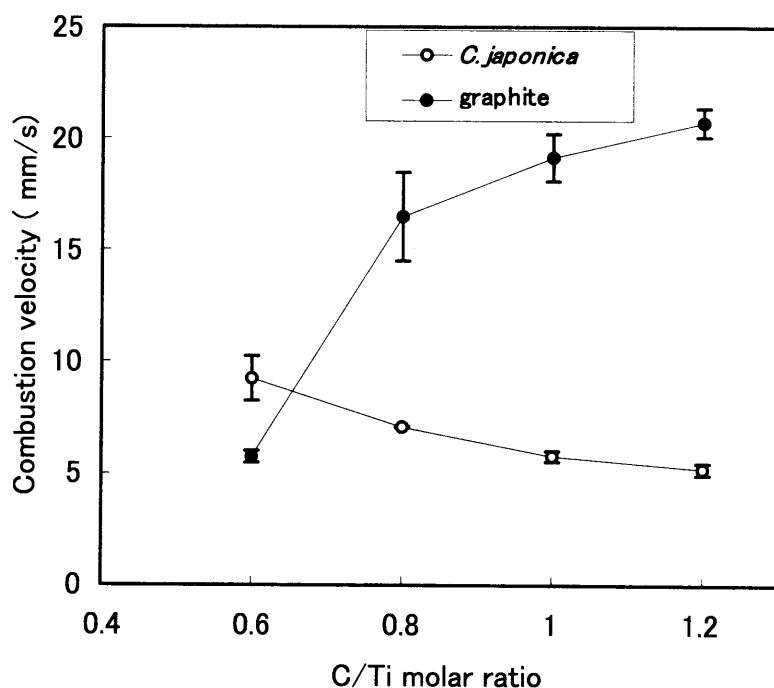


Fig. 3 Relation between combustion velocity and C/Ti molar ratio

図3 燃焼波伝播速度とC/Ti比の関係

既報において、樹皮から炭化チタンの合成が可能であることを示した際、得られる炭化チタン結晶は炭素欠損を有することが示唆された (Ashitani *et al.*, 2002) .そこで、生成物である炭化チタン結晶に木粉とチタンの混合比がどのように影響するか検討するために、X線回折ピークの詳細な検討を行った。C/Ti比1.0で反応を行うと、木粉から得られた炭化チタンの回折ピークは、グラファイトから得られた炭化チタンと比べて特に高角領域のピークが、わずかに高角側にシフトしていること、およびピークの幅が拡大していることが示された。X線回折ピークの幅の拡大は結晶面の面間隔が均一でないことを示し、ピークの高角側へのシフトは結晶の面間隔が狭くなることを示すことが知られている (加藤, 1999) .炭化チタンは、非化学量論組成を取りうる化合物であり、これまでに、 $TiC_{1.0}$ - $TiC_{0.6}$ の非化学量論組成を取る炭化チタンがグラファイトまたは活性炭とチタンとの燃焼合成反応で合成されている (友重ら, 1995 ; 1996) .

図4および図5にスギ木粉またはグラファイトとチタンとの各C/Ti比での反応によって得られた炭化チタンの(422)面の回折ピークの半値幅とピークの回折角を示す。図4からスギ木粉から合成したTiCの半値幅には、各C/Ti比であまり差はないが、図5から、炭素源がスギ木粉の時とグラファイトの時では、ピークの回折角に大きな差が見られた。さらに、グラファイトについて見ると、C/Tiの変化に伴い回折角は大きく変化している。グラファイトの系について炭素は全てTiC形成に消費され、C/Ti=0.6,0.8,1.0のときには $TiC_{0.6}$, $TiC_{0.8}$, $TiC_{1.0}$ が生成していると仮定すると、回折角を比較することにより木粉から調製されたTiCの組成を予想することができる。スギ木粉の系ではC/Ti=1.2の時にグラファイト系のC/Ti=0.6と近い回折角であることから、スギ木粉由来のTiCは、 $TiC_{0.55}$ - $TiC_{0.6}$ の組成を有するものが合成可能であると考えられる。よって、スギ木粉からTiCを合成すると、チタンに対して最大約6割の炭素をTiCとして固定することができると考えられた。

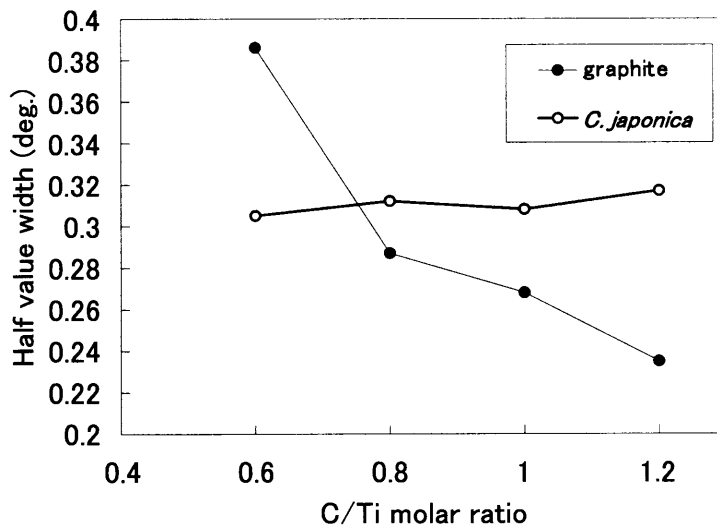


Fig. 4 Half value widths of peaks in X-ray diffraction patterns of TiC (422) prepared from graphite or sugi

図4 スギ木粉またはグラファイトとチタンとのC/Ti比での反応によって得られた炭化チタンの(422)面の回折ピークの半値幅に及ぼすC/Ti比の影響

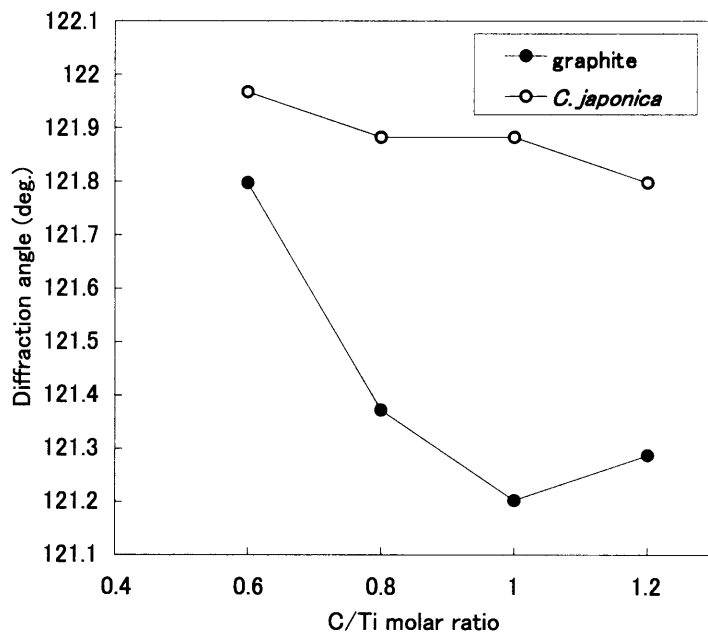


Fig. 5 Diffraction angle of peaks in X-ray diffraction patterns of TiC (422) prepared from graphite or sugi

図5 スギ木粉またはグラファイトとチタンとの各C/Ti比での反応によって得られた炭化チタンの(422)面の回折ピークの回折角

引用文献

- ASHITANI, T., TOMOSHIGE, R., OYADOMARI, M., UENO, T. and SAKAI K. (2002): Synthesis of Titanium carbide from woody materials by self-propagating high temperature synthesis. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**(7): 632-638
- GREIL, P., LIFKA, T. and KAINDL, A. (1998): Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I processing and microstructure, *J. Europ. Ceram. Soc.* **18**: 1961-1973
- 加藤誠軌 (1999) : X線回折分析., 内田老鶴圃, 東京, pp. 197-209
- MUNIR, Z.A. and TAMBURINI, U.A. (1989): Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Rep.* **3**: 277-365
- MUNIR, Z.A. (1998): Synthesis of high temperature materials for self-propagating combustion method, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67**(2): 342-349
- 燃焼合成研究会 編 (1992) : 燃焼合成の化学., ティー・アイ・シー, 大阪, pp. 1-107
- OHTA, T., TAKAHASHI, M., HIBI, T., OZAWA, M., SUZUKI, S. and HIKICHI, Y. (1995): Biomimetic process for producing SiC "Wood", *J. Am. Ceram. Soc.* **78**: 3409-3411
- 岡部敏弘監修 (1985) : 木質系多孔質炭素材料ウッドセラミックス, 内田老鶴圃, 東京, pp. 1-269
- 友重竜一, 鹿子木陽二郎, 千葉昂, 今村喜八郎, 松下徹 (1995) : 自己伝ば燃焼合成と水中衝撃圧縮の複合プロセスによる高密度炭化チタンの作製. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103**: 634-638
- 友重竜一, 松下徹 (1996) : 燃焼合成による微細TiC粒子分散Ti-Al-C三元系複合材の作製と微細組織観察. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **104**: 94-100
- TOMOSHIGE, R., MURAYAMA, A. and MATSUSHITA T. (1997) : Production of TiB₂-TiN composites by combustion synthesis and their properties, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**: 761-764
- (2002年12月9日受付 ; 2003年1月31日受理)

Summary

Woody waste materials were used for the preparation of titanium carbide ceramics by utilizing combustion synthesis or self-propagating high temperature synthesis (SHS). The various hard and soft wood species were used as raw materials for the SHS reaction with titanium powder. It was detected by X-ray diffractometry that the titanium carbide phase was obtained directly arose from the mixture of the wood and titanium powder. As C/Ti ratio was increased in the reaction of wood and titanium powder, combustion velocity decreased. Comparison of X-ray diffraction patterns of titanium carbides prepared from woody materials with that from graphite suggests that the formers have compositions between TiC_{0.55} and TiC_{0.6}.

Key words : woody waste material, combustion synthesis, titanium carbide