

## 粉末冶金法による 65/35 黄銅リサイクル材料の特性

日大生産工 (院) ○渡辺 涼太郎

日大生産工 久保田 正広

### 1. 緒言

近年、省エネルギー化に伴う環境負荷の低減が求められている。このため、循環型社会の構築は急務な課題となっている。

機械材料は切削加工によって種々の形状に加工されて使用されている。したがって、切削加工時に排出される切削屑の有効利用は、循環型社会を構築する上で重要な要素となる。切削屑を回収して再利用する場合、一般的には、再溶解して同じ合金や同等組成の合金へ再生される<sup>1), 2)</sup>。再生されたりサイクル材料は不純物の混入などにより、回収前の材料特性より低くなったり、溶解工程で多量のエネルギーが必要になるという欠点がある。

本研究では、再溶解の工程をはさまず、切削屑から固相状態で直接リサイクル材料を作製することができる粉末冶金法に着目した。特に、粉末冶金法の一つであるメカニカルミリング(Mechanical Milling: MM)法と放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)法を組み合わせたプロセスを適用することを考えた。

MM法とは、切削屑とボールを同時に攪拌、混合することでボールから付与される機械的エネルギーにより切削屑を破碎し、微細な粉末を創り出すことが可能なプロセスである。同時に切削屑に高い塑性ひずみを付与し、機械的性質の向上を図ることもできる。したがって、このプロセスを適用すれば、切削屑に対して高い付加価値を付与することができる。

SPS法は、粉末の固化成形プロセスとして注目されており、原料粉末間に放電現象を起こしジュール熱によって粒子間接合を行う方

法である。従来のホットプレス法などと比較して、低い焼結温度かつ短時間で固化成形できるため結晶粒の成長が抑制でき、MM法により得られた粉末の優れた特性を失うことなくバルク材の作製が可能なプロセスである。

著者らは、これまでに粉末冶金法によって機械的性質がアップグレード化された材料を創製する研究に取り組んできた。特に、MM処理の際に必要な潤滑助剤としてステアリン酸( $C_{17}H_{35}COOH$ )を利用し、MM-SPSプロセスによって、純銅の高強度化<sup>3), 4)</sup>、工業用純アルミニウムの高強度化<sup>5)</sup>、アルミニウム合金切削屑を出発原料としたリサイクル材料の機械的性質のアップグレード化<sup>6)</sup>に成功している。

本研究では、スイッチ端子や配線金具、コネクタなどに広く使用されている黄銅に着目し、切削工程で排出される65/35黄銅(Cu-35Zn)切削屑を出発原料として、MM処理時間を変化させたときの粉末およびその粉末を固化成形して作製したSPS材の特性を評価することを目的とした。さらに、出発原料となる粉末の形態を変化させ、MM処理時間を変化させたときの粉末およびその粉末を固化成形したSPS材を作製し、硬さおよび導電率の測定結果を比較することを目的とした。

### 2. 実験方法

Table 1に出発原料となる黄銅粉末の種類と材料記号を示す。また、Fig. 1に出発原料となる各粉末の外観写真を示す。本研究では、出発原料として粒子径150  $\mu m$ 以下の黄銅粉末(AP)、カール状で長さ5 mm程度の黄銅切削屑(MCP)、および粒子径44  $\mu m$ 以下の

Properties of Recycled 65/35 Brass Materials Produced by Powder Metallurgy Process.

Ryotaro WATANABE and Masahiro KUBOTA

Table 1 Test materials and designation

Material	Type	Designation
Cu-35Zn	alloyed powder	AP
	machined chip powder	MCP
	elemental powder	EP

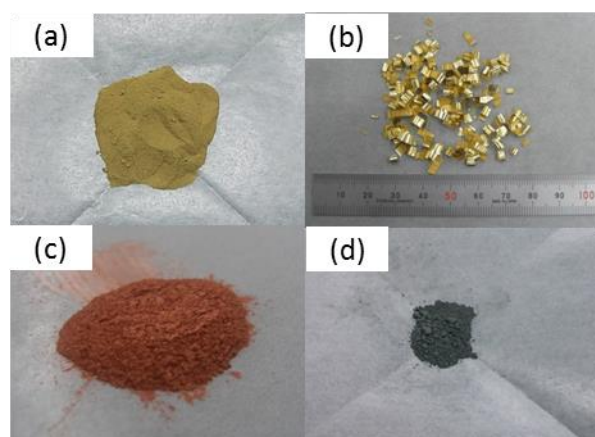


Fig. 1 Appearance of Cu-35Zn powder before MM ; (a) AP, (b) MCP, (c) EP(Cu) and (d) EP(Zn).

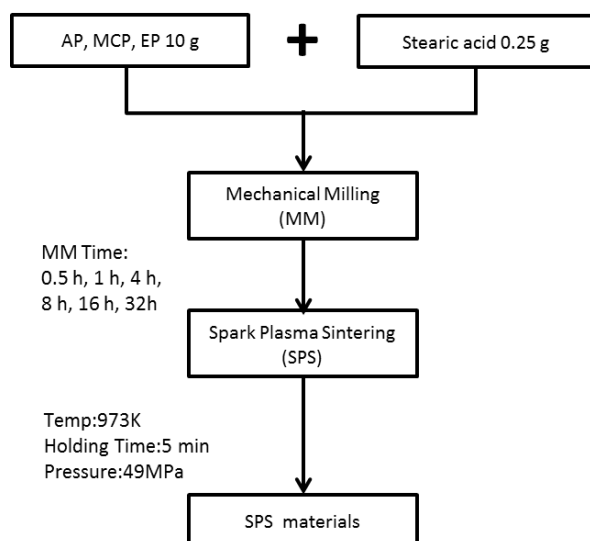


Fig. 2 Process chart for fabricating of test materials.

純 Cu 粉末に粒子径  $50 \mu\text{m}$  以下の純 Zn 粉末を 35 mass% 添加した粉末 (EP) を用いた。

Fig. 2 に各粉末からバルク材を作製する工程を示す。精密天秤を用いて各粉末を 10 g, MM 処理中の潤滑助剤として添加するステアリン酸を, 0.25 g となるように秤量した。それらを工具鋼製ボール 70 個 (70 g) とともに工具鋼製容器にアルゴンガス雰囲気中で装入した。ボールと原料の重量比は 7:1 である。MM

処理には振動型ボールミルを用い, MM 処理条件は回転数を 800 rpm 一定, MM 処理時間は 0.5 h, 1 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h の 6 条件とした。

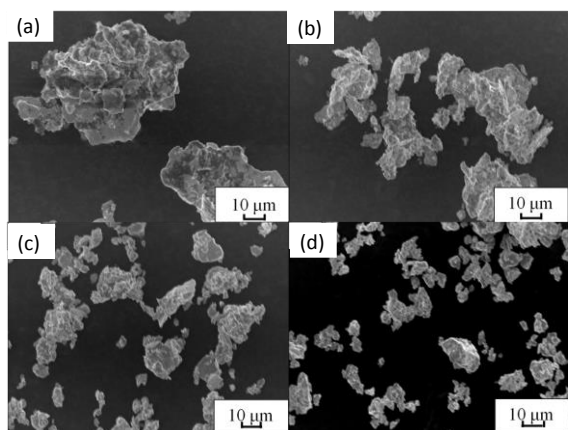
MM 粉末からバルク材作製のために SPS 装置を用いた。得られた MM 粉末 13 g を  $\phi 20$  の黒鉛型に装入し, 黒鉛パンチで圧力を加えた。焼結条件は, 昇温速度 4.17 K/s, 焼結温度 973 K, 加圧力 49 MPa, 保持時間 5 min 一定とし, 真空中で焼結した。離型剤としてカーボンペーパーを用いた。

MM 粉末の形状は, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。粉末の平均粒子径は, 撮影した写真から無作為に 40 個選び, その長軸を測定し, 上位と下位 2 点ずつを除いた平均値とした。MM 粉末および SPS 材の硬さは, それぞれマイクロビッカース硬度計 (荷重 10 g, 保持時間 15 s) で 15 ポイント, およびビッカース硬度計 (荷重 1 kg, 保持時間 20 s) で 7 ポイント測定し, それぞれ最大値, 最小値を除いた値から平均値を求めた。粉末および SPS 材の化合物相の同定は, X 線回折装置 (40 kV, 60 mA) の CuK  $\alpha$  線, 回折角度  $20 \sim 80^\circ$ , 回折速度  $1.66 \times 10^{-2} \text{ deg/s}$  で測定した。SPS 材の密度はアルキメデス法に基づいて求めた。相対密度の算出には化合物の生成を考慮しなかった。SPS 材の導電率はデジタル導電率計から求めた。

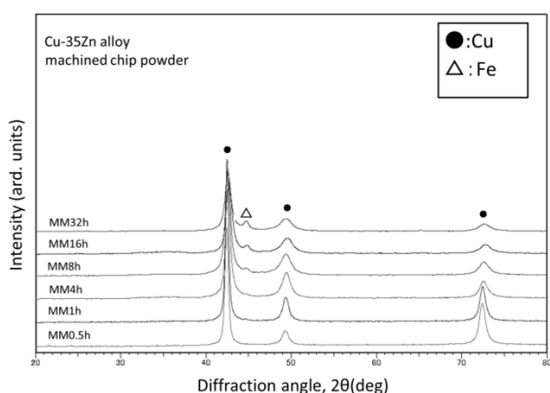
### 3. 実験結果および考察

Fig. 3 に MM 処理前後の MCP の大きさや形状の変化を SEM で観察した結果を示す。MCP を MM 処理した場合, ボールによる粉砕によって角が削られ MM 処理時間の増加に伴い, 平均粒子径が小さくなった。また, AP, MCP および EP の各 MM 粉末において, 特に MM 処理が 32 h となると微細に粉砕され, 平均粒子径は約  $9 \mu\text{m}$  を示した。これは粉末に巨大なひずみが導入され, 十分に加工硬化されたことを示唆している。

Fig. 4 に MM 処理時間を変化させた時の MCP における構成相の変化を示す。各 MM



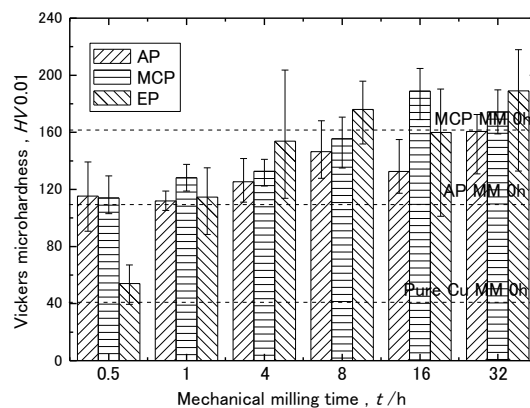
**Fig. 3** SEM micrographs of mechanically milled MCP ; (a) MM 0.5 h, (b) MM 1 h, (c) MM 8 h and (d) MM 32 h.



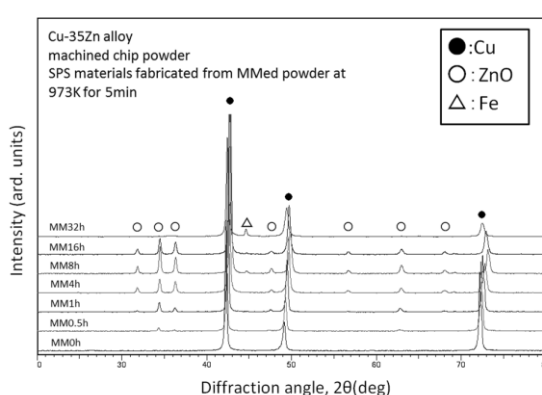
**Fig. 4** X-ray diffraction patterns of Cu-35Zn MCP as a function of MM time.

粉末で銅が同定され、MM 処理 8 h 以降の粉末の一部からは鉄のピークが確認された。これは、MM 処理時間が長くなったために MM 処理に用いた容器あるいはボールから混入したものであると考えられる。

Fig. 5 に MM 処理時間に対する各粉末の硬さの変化を示す。各 MM 粉末において、MM 処理時間が増加するに伴い硬さも増加する傾向が認められた。MM 処理前の AP の硬さは 110 HV を示し、MM 処理 32 h では 161 HV に増加した。また、EP においては、MM 処理 32 h において 189 HV を示した。一方、MM 処理前の MCP の硬さは 163 HV を示し、MM 処理時間が 0.5~4 h と短い時、硬さが切削屑の状態から低下した。これは、容器内でボール同士が激しく衝突することで発生した摩擦熱によって、切削屑の排出時に導入され



**Fig. 5** Vickers microhardness of different types of 65/35 brass powder as a function of MM time.



**Fig. 6** X-ray diffraction patterns of MCP of 65/35 brass fabricated into SPS materials as a function of MM time.

ていた塑性ひずみが回復したためであると考えられる。MM 処理 16 h 以降硬さが増加しているのは、MM 処理によって導入されるひずみが回復を上回ったためであると考えられる。MM 処理 16 h では 189 HV に増加し、切削屑と比較して約 30 HV のアップグレード化を達成することができた。

MCP を焼結温度 973 K で固化成形した SPS 材の構成相を Fig. 6 に示す。SPS 材においては ZnO の生成が確認された。ZnO の生成に伴い、例えば  $2\theta = 72^\circ$  付近の Cu の回折ピークが高角度側へシフトしていることが確認された。これは Cu に固溶していた Zn が MM-SPS 中に生じる固相反応によって ZnO を生成したためであると考えられる。MM 処理 16 h および 32 h から作製した SPS 材の一

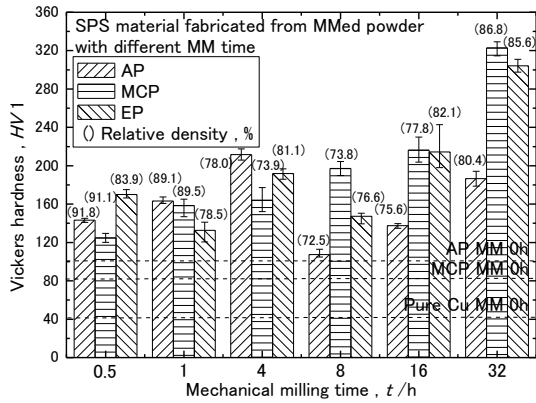


Fig. 7 Vickers hardness of different types of 65/35 brass fabricated into SPS materials fabricated from various powder at different mechanical milling time.

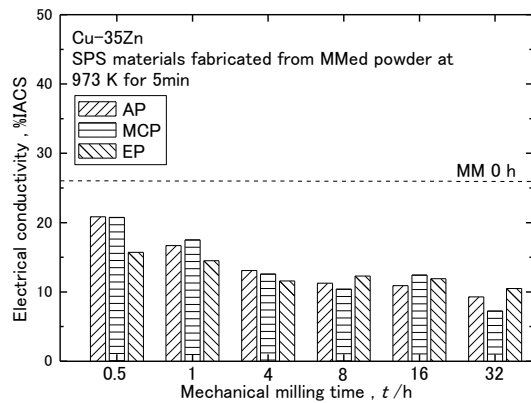


Fig. 8 Electrical conductivity of 65/35 brass SPS materials fabricated from various powder at different mechanical milling time.

部では Fe が同定された。

Fig. 7 に各 MM 粉末から作製した SPS 材の硬さを示す。粉末の場合と同様に、MM 処理時間とともに硬さが増加する傾向が確認できた。MM 処理 4 h を施した AP から作製した SPS 材の硬さは、211 HV を示し、MM 処理 32 h を施した EP から作製した SPS 材は 304 HV を示した。一方、MM 処理 32 h を施した MCP から作製した SPS 材では 323 HV を示し、粉末の硬さと比較して約 1.8 倍高い値を示した。これは MM 処理によるひずみの導入に加え、Fig. 6 に示すように ZnO の生成や Fe の混入などが寄与していると考えられる。したがって、SPS 材においても硬さのアップグレード化が達成された。

Fig. 8 に各 MM 粉末から焼結温度 973 K で作製した SPS 材の導電率を示す。MM 処理時間が増加するに伴い導電率は低下した。これは、MM 処理によって導入されるひずみ、および Fig. 6 に示したように Fe が混入したためであると考えられる。JIS における C2700 合金(Cu-35Zn)の導電率 27 %IACS であり、MM 処理 0 h の SPS 材の約 26 %IACS と同等の値を示した。しかしながら、MM 処理 32 h の SPS 材では約 9 %IACS に減少した。

#### 4. 結言

1. AP に MM 処理 32 h を行った粉末は 161 HV を示し、EP では 189 HV を示した。MCP は 189 HV を示し EP と同等の硬さが得られた。
2. AP から SPS 材を作製したとき、硬さは MM 処理 4 h で最大 211 HV を示し、EP では MM 処理 32 h で 304 HV を示した。MCP は最大 323 HV を示し、SPS 材においてアップグレード化が達成された。
3. SPS 材の硬さのアップグレード化は、MM 処理による加工硬化、Zn の固溶強化および ZnO や Fe の分散強化などが加算的に寄与していることが示唆された。
4. SPS 材の導電率は、MM 処理時間とともに Zn の固溶や ZnO の生成、Fe の混入によって約 26 %IACS から約 9 %IACS まで低下した。

#### 参考文献

- 1) 藤澤敏治, 銅のリサイクルプロセス, まてりあ, 35, (1996) p.1294-1297.
- 2) 谷敬三, 伸銅品のリサイクリング, Journal of MMIJ, 123, (2007) p.788-792.
- 3) 渡辺涼太郎, 久保田正広, メカニカルミリング法で作製した純銅粉末の特性, 銅と銅合金, 52, (2013) p. 236-239.
- 4) 渡辺涼太郎, 久保田正広, MM-SPS プロセスで作製した純銅の特性, 銅と銅合金, 52, (2013) p.240-244.
- 5) 久保田正広, 金子純一, 菅又信, メカニカルグラインディング法と放電プラズマ焼結法による工業用純アルミニウムの特性, 日本大学生産工学部研究報告 A, 36, 1, (2003) p.11-20.
- 6) 久保田正広, 渡辺涼太郎, MM-SPS プロセスによる Al-Mg-Si 系合金切削屑のアップグレードリサイクル材料の特性, 軽金属, 印刷中.