

粉末冶金法を用いたフライアッシュとアルミニウムとの複合化

日大生産工（学部） ○中島 遼 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

現在、母材が金属である金属基複合材料（以下Metal Matrix Composite：MMC）が実用化されている。MMCの特徴は、高分子系では得られない耐熱性、耐摩耗性などを兼ね備えている点である。そのため、高温環境下および振動が発生する場所での使用が可能となっている。さらに、MMCは、成形後に機械加工や塑性加工などの二次加工が可能であるという特徴も有している¹⁾。1980年代には、アルミニウム（以下Al）にシリコンカーバイド（SiC）およびアルミナ（ Al_2O_3 ）を添加した複合材料が研究されていた²⁾。MMCを作製する方法の1つに、溶解鋳造法がある。溶解鋳造法によるMMCは、合金元素の種類およびその添加量について平衡状態図の影響を考慮した改良、研究が行われてきた。しかし、現在は、これまでに要求されてきた機械的性質だけではなく、用途や範囲が拡大したことにより、機械的性質のさらなる向上や改善が必要とされている。以上のような要求に答えるためには、今まで用いられてきた溶解鋳造法では限界がある。この問題を解決する方法の1つに、粉末冶金法がある。粉末冶金法では、溶解鋳造法の工程である溶解が不要となるため、添加する元素の融点などに左右されることがない。そのため、新たな機械的性質を有する材料を作製することが可能である。また、粉末冶金法は、母材に対して、要求される機械的性質に合わせ、添加元素の種類および添加量を自由に選択し、必要とされる機械的性質の複合材料の作製が可能な手法でもある³⁾。

本研究では、母材としてAlを選択した。Alは、比重が2.7であり、鉄（7.9）や銅（8.9）の約1/3であるため軽く、添加元素を加えて合金にすると強度が高くなる。また、表面が安定な酸化皮膜に覆われるため高い耐食性を示す。さらに、塑性加工が容易であるため加工しやすく、融点が低いためリサイクル性が高い⁴⁾。

フライアッシュ（以下FA）とは、石炭火力発電所で微粉炭を燃焼させた際に発生する石炭灰の内、集塵器で採取された灰のことを言い、石炭灰の約90 %を占める。FAにはシリカ（ SiO_2 ）が40~75 %と最も含まれており、次いでアルミナ（ Al_2O_3 ）が15~35 %含まれている。

球状を呈しており、粒子サイズは20~30 μm と細かく、粉末冶金法を活用しやすい。FAをセメントと混合すると、水和反応で生成される水酸化カルシウムとシリカやアルミナが徐々にポゾラン反応し、コンクリートの耐久性や水密性を高められることが知られている^{4a)}。また、FAの形状は細かい球状であるため、コンクリートやモルタル施工時の流動性が良くなり、ワーカビリティが向上するとともに、充填性が良く仕上がり面が滑らかで美しくなる⁴⁾。現在、FAはセメント原料の1つとして使用されているだけでなく海面や陸上の埋め立て用として再利用されている。FAの再利用の分野別内訳は、セメント分野が68 %を占めているが、石炭灰以外にも有効利用を行っている産業副産物がある。また、セメント生産量が減少すると石炭灰の有効利用量も減少するため、余剰分は埋め立て処分にシフトされることになるが、埋め立て処分場にも限りがあるため、このままでは将来的に石炭灰が処理できなくなる可能性もある。FAの有効利用率は、海面への埋め立てでも有効利用率にカウントされるようになったことで、90 %後半を維持している。これは、新たな有効利用先が生まれない要因の1つとしても挙げられており、有効利用率が非常に高いがために、リサイクル材として活用の優先順位が下がっていると考えられる⁶⁾。以上のことから、FAを添加元素としたMMCを作製し、その特性を調べることは重要である。

本研究で、FAをAlと複合化することで、リサイクル材を作製し、安定したFAの有効利用が実現できるのではないかと考えた。

本研究では、メカニカルアロイング（Mechanical Alloying：MA）と放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering：SPS）を組み合わせたMA-SPSプロセスを適用した。MAとは、2種類以上の異なる粉末を攪拌、混合、粉碎し、複合化するプロセスである。なお、1種類の粉末を攪拌させる場合は、メカニカルミリング（Mechanical Milling：MM）と呼ぶ。Fig. 1に示すように、MA処理中に、結晶粒微細化、加工硬化、分散強化、固溶強化が粉末に付与されることで、機械的性質が向上する。本研究で使用したMA処理装置である振動型ボールミ

ルとは、粉末を工具鋼製ボールとともに容器内に装入し、その容器を攪拌させる装置である。本研究で使用する振動型ボールミルの内部および工具鋼容器の写真をFig. 2に示す。SPSとは、MA処理によって得られたMA粉末を黒鉛ダイに充填し、MA粉末に電流を直接流した際に発生するジュール熱および上下からの黒鉛パンチの圧力により、MA粉末を固化成形し、バルク（SPS）材を作製する手法である。これにより、黒鉛ダイを外部から加熱する方法では達成できなかった、低温かつ短時間での固化成形が可能となっている。Fig. 3にSPSの黒鉛パンチおよび黒鉛ダイの配置図を示す³⁾。

本研究では、Alを母材としてFAの添加量を変化させ、MA-SPSプロセスによってリサイクル複合材料を作製することを目的とした。また、純アルミニウム（以下Pure Al）を比較材とした。

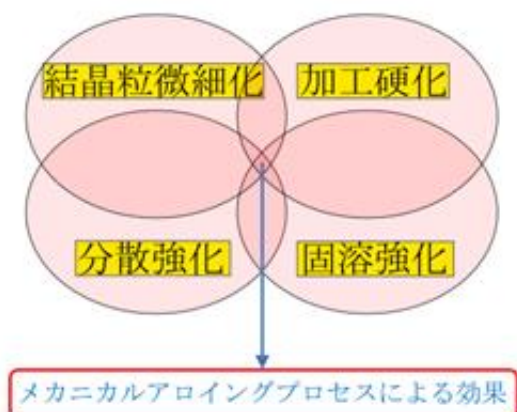


Fig. 1 メカニカルアロイング処理によって得られる機械的特性³⁾



Fig. 2 MA処理に使用する振動型ボールミルの内部および工具鋼製容器

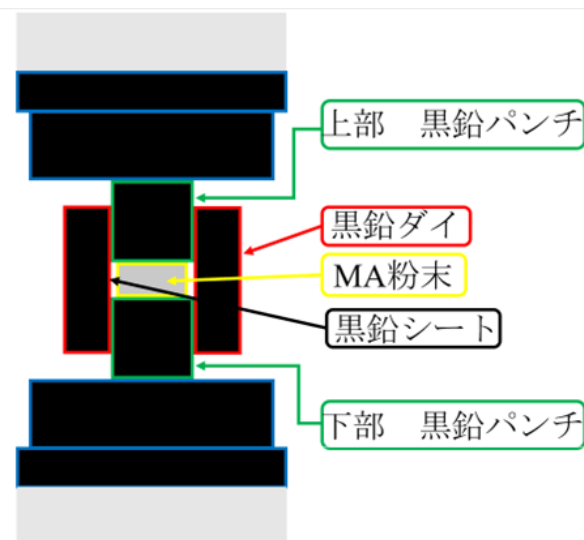


Fig. 3 放電プラズマ焼結法の配置図³⁾

2. 実験方法

2. 1 供試材の作製

Pure Al粉末に対して、FA粉末を10 mass%, 20 mass%, 30 mass%添加し、各組成の総量が10.0 gになるように精密天秤を用いて秤量した。MA処理時に潤滑助剤（Process Control Agent : PCA）としてステアリン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ）を0.25 g添加し、これらの粉末および工具鋼製ボール70個（70 g）を工具鋼製容器に装入した。その際、グローブボックス内で容器内をアルゴンガス雰囲気とした。MA処理には、振動型ボールミルを用い、MA処理時間は、2 h, 4 h, 6 hを行った。その後SPS装置を使用し、MA処理から得られた各MA粉末4 gを黒鉛ダイ（ $50 \times 20 \times 40$ mm）に装入し、SPS装置のチャンバー内の真空度を20 Pa程度に保持し、黒鉛パンチで上下から圧力を加え、バルク材を作製した。焼結温度は、873 Kで行い、加圧力49 MPa, 焼結保持時間10 min.とした。また離型剤として、黒鉛シートを使用した。

2. 2 材料特性の評価

作製したMA粉末およびバルク材の硬さを測定した。粉末の硬さは、Rapid press（温度423 K, 保持時間7.5 min.）を用いて、MA粉末を樹脂に埋め込み、エメリー紙 #2000で研磨した。次に、バルク材は、エメリー紙でバルク材の加圧面を研磨した。ビッカース硬さ試験機を用いて、MA粉末では荷重10 g, 荷重保持時間15 sとし、バルク材では荷重1 kg, 荷重保持時間15 sとした。すべての供試材について10

点試験を行い、最大値と最小値の除いた8点の測定結果から平均値を算出し、硬さとした。

供試材の化合物を同定するためにX線回折を行った。回折条件は、管電流40 mA、管電圧40 kVとし、CuK α 線を用いて、回折速度 1.66×10^{-2} deg/sで回折角度 2θ が $20 \sim 80^\circ$ の範囲で行った。

3. 実験結果および考察

MA処理前の粉末の硬さをTable 1に示す。

Pure Alは34 HVを示し、FAは約3倍の101 HVを示した。

各組成の粉末の硬さを複合則から計算した結果をFig. 4に示す。Al-10 mass% FA (以下Al-10 FA) は、40.7 HV、Al-20 mass% FA (以下Al-20 FA) は、47.4 HV、Al-30 mass% FA (以下Al-30 FA) は、54.1 HVとなった。

Fig. 5に、各MA処理時間から作製した粉末をSPSによってバルク化したバルク材の硬さを示す。MA処理時間で比較した際、2 hの硬さは、Pure Alで130 HV、Al-10 FAで134 HV、Al-20 FAで168 HV、Al-30 FAで111 HVとなった。4 hの硬さは、Pure Alで145 HV、Al-10 FAで156 HV、Al-20 FAで179 HV、Al-30 FAで171 HVとなった。6 hの硬さは、Pure Alで159 HV、Al-10 FAで142 HV、Al-20 FAで146 HV、Al-30 FAで158 HVとなった。Pure Alのバルク材では、複合則の理論値34 HVと比較すると、MA 2 h, 4 h, 6 hにおいては、それぞれ約4~5倍の高い硬さが得られた。Al-10 FAのバルク材では、複合則の理論値40.7 HVと比較すると、MA 2 h, 4 h, 6 hにおいては、それぞれ約3~4倍の硬さの上昇が認められた。Al-20 FAのバルク材では、複合則の理論値47.4 HVと比較すると、MA 2 h, 4 h, 6 hにおいては、それぞれ約3~4倍の硬さの上昇が認められた。Al-30 FAのバルク材では、複合則の理論値54.1 HVと比較すると、MA 2 h, 4 h, 6 hにおいては、それぞれ約2~3倍の硬さの上昇が認められた。

以上より、Pure Alのバルク材では、結晶粒微細化および加工硬化のみで、約4~5倍上昇した硬さが得られているのに対して、Al-10 FA, 20 FA, 30 FAのバルク材では、結晶粒微細化および加工硬化だけではなく、FAによる分散強化も付与されている可能性があるにもかかわらず、約2~4倍の上昇しか得られていなかった。

MA処理時間が2 hでは、Al-20 FAまでは硬さが上昇し、Al-30 FAでは硬さが下降していた。MA処理時間が4 hでは、Al-20 FAまでは

硬さが上昇し、Al-30 FAでの硬さにあまり変化が認められなかった。MA処理時間が6 hでは、Al-10 FAで硬さが下降し、Al-30 FAまで上昇した。Pure Alにおいては、MA処理時間が6 hのときが最も高い硬さを示し、Al-10 FA, 20 FA, 30 FAにおいては、MA処理時間が4 hのときがそれぞれ最も高い値を示した。

以上より、Pure AlにFAを添加したバルク材では、十分な硬さを得られているが、FAによる分散強化は得られないことが確認できた。

Table 1 粉末の硬さ

	MA処理時間
	0 h
Pure Al	34 HV
FA	101 HV

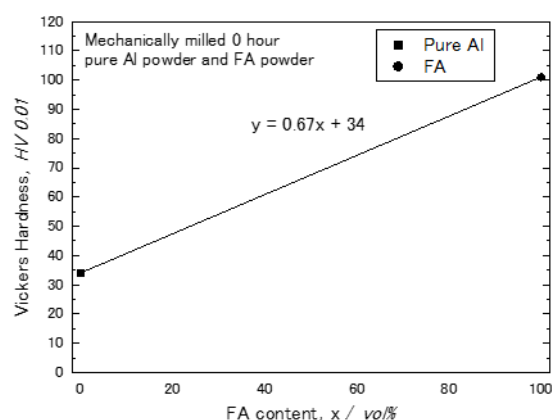


Fig. 4 複合則から求めた粉末の硬さ

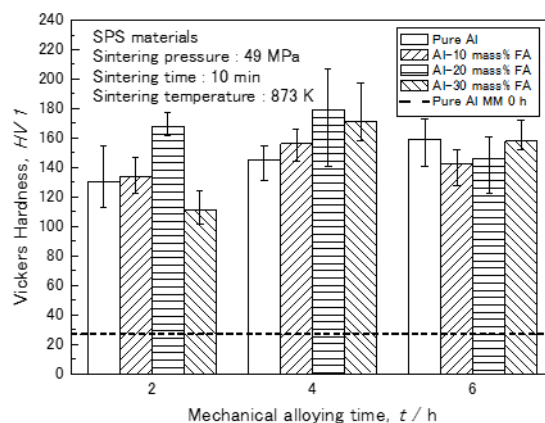


Fig. 5 MA処理時間とバルク材の硬さの関係

4. 結言

- (1) Pure AlにFAを添加し, MA-SPSプロセスを行うと, リサイクル複合材料は作製可能であることが確認できた.
- (2) Al-20 mass% FA, MA 4 hの条件の時, 最も高い硬さである179 HVを示した.
- (3) FAによる分散強化は認められなかった.

参考文献

- 1) 日本機械学会, JSME テキストシリーズ機械材料学, 日本機械学会, (2008), pp.121-122,152
- 2) 森田幹朗, MMC (MMC), 日本複合材料学会誌, 第 20 巻, 第 1 号, (1994), pp.27-33
- 3) 久保田正広, 粉末冶金プロセスによる多機能性軽 MMC の創製, 軽金属, 第 67 巻, 第 11 号, (2017), pp.564-570
- 4) 矢島典明, 最近のフライアッシュ事情, コンクリート工学, 第 52 巻, 第 5 号, (2014), pp.393-398
- 5) 今川健一, 資源循環に資するフライアッシュコンクリートの品質評価手法に関する研究, 明治大学大学院理工学研究科博士論文, (2017), pp.2-8
- 6) ふくしま環境リサイクル関連産業研究会, 石炭灰リサイクル事業化 WG 第 6 回資料, (2017), pp.2-10