

粉末冶金法により作製したフライアッシュとアルミニウム複合材料

日大生産工(院) ○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) は, ゴルフ用品, M 6~12ボルト, 自転車フレーム, 宇宙構造物パイプ接手およびガソリンエンジンのコネクティングロッドなどへ実用化されている¹⁾. 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²⁾.

MMCを作製する方法の1つに, 溶解鋳造法があり, 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, 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応えるためには, 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. そのため機械的性質を向上させた材料が作製できる可能性がある. 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, 母材としてアルミニウム (以下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¹⁾. 添加元素として選択したフライアッシュ (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, 電気集塵器で採取された灰のことであり, 石炭灰の約90%を占める⁴⁾. FAはシリカ (SiO_2) が最も多く含まれており, 次いでアルミナ (Al_2O_3) が含まれている⁵⁾.

日本の電力供給は火力, 原子力, 水力およびその他の発電を組み合わせた運用をこれまで行ってきた. しかし東日本大震災以降, 原子力発電の稼働率が低下し, 火力発電への依存度が増加している. 火力発電では使用する燃料により, 石炭, ガスおよびその他に分類できる. この中でも石炭火力は, 燃料の長期安定供給や低コストでの調達が可能である. また様々な利点を有する石炭を用いて発電する石炭火力発電所からは, 燃焼後に石炭灰が発生する. 石炭灰はセメント原料および混和材としての利用が進められた結果, その多くが有効に利用され, 廃棄される量はごく少ないが, セメント原料として頼らざるをえない状況となっている. 石炭火力発電所から発生する石炭灰の発生量は増加しており, 平成14年度には約700万トンであったが, 平成23年度には約860万トンとなった. 石炭灰の安定的な処理および利用は, 発電所の安定運転に不可欠な要素であり, その有効利用は環境を考慮した資源化の面において重要となっている. 石炭灰は, これまで様々な研究開発が行われ, 有効利用分野の拡大を目指してきた. その主な利用先にはセメント・コンクリート, 土木, 建築, 農林・水産などの各分野がある. 本研究で注目したFAは環境負荷低減資材および地域における環境配慮型資材としての利用促進が期待されている. さらに, 新たな利用用途も開発されており, 低炭素型コンクリート用資材としての活用, 漁場の整備, 三成分系セメントおよび細骨材と事前混合を行ったコンクリート材料などが挙げられる⁴⁾.

現在, 発生する石炭灰の多くは有効に利用されており, 廃棄処分される量はごくわずかであるが, FAとして混和材向けに利用されている割合は少量である. これは, 石炭の種類が多様化および石炭灰処理優先の運用などの様々な要因があるためと考えられる⁴⁾.

以上のことから, 今後は火力発電所が増加し, それにともなうFAの増加が予想されるため, FAを添加元素としたMMCを作製し, その特性を調査することは重要である.

本研究では, メカニカルアロイング (以下Mechanical Alloying: MA) と放電プラズマ焼結 (以下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。MA処理中に、結晶粒微細化、加工硬化、分散強化および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。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。

著者らはこれまでに⁶⁾、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、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した。得られた知見を以下に示す⁶⁾。

- (1) Pure AlにFAを添加し、MA-SPSプロセスによって、リサイクル複合材料は作製可能である。
- (2) Al-20 mass% FA, MA 4 hの条件において最も高い硬さ179 HVを示した。
- (3) FAによる分散強化は認められなかった。ただし、(2)については、その後の研究で、Al-30 mass% FA, MA 2 hの条件において最も高い硬さ201 HVが得られた。

以上の結果を踏まえ今年度は、供試材の化合物をX線回折で同定し、化合物と硬さとの関係についてより詳細な調査を行った。さらに、MA処理時間およびFA添加量を増加させた際の硬さについて調べた。

2. 実験方法

Pure Al粉末に対して、FA粉末を10%、20%、30%および40 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、2 h、4 h、6 hおよび24 h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 (50×20×40 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873 K、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。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 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ で回折角度 2θ が20 ~ 80 °の範囲で行った。

3. 実験結果および考察

既報では⁶⁾、Pure Al MM 0 h粉末は34 HVを示し、FA MM 0 h粉末は約3倍の101 HVを示した。Fig. 1にMA処理時間に対するバルク材の硬さを示す。Pure AlとFAを10、20および30 mass %添加したバルク材を比較するとMA 2 hでは、4 HV、38 HVおよび71 HVの増加を示した。同様にMA 4 hでは、11 HV、25 HVの増加および41 HVの減少を示し、MA 6 hでは、17 HV、13 HVおよび1 HVの減少を示した。

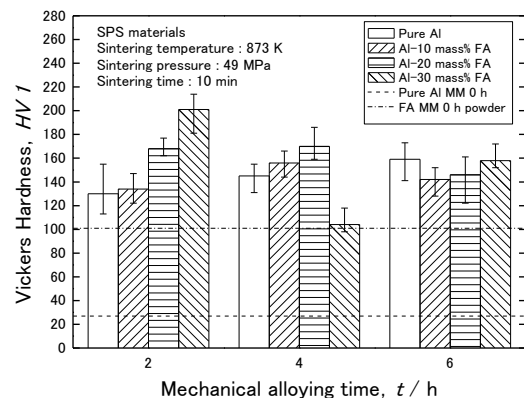


Fig. 1 Relationship between MA time and hardness of bulk material.

本研究で得られた知見を以下に示す。Fig. 2にMA-SPSプロセスにより作製したPure Alバ

ルク材のX線回折結果を示す。MM 0 h, 2 h, 4 hおよび6 h後のPure Al粉末のバルク材では、Al, γ - Al_2O_3 および Al_4C_3 が同定された。2 θ が約36°のUnknown1について、黒鉛シートを使用していたことからCおよび Al_4C_3 が考えられたが該当しなかった。また、Alがわずかに酸化した可能性も考えられることから、 α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 が考えられたが該当しなかった。以上より可能性として一番高かったのは α - Al_2O_3 であった。

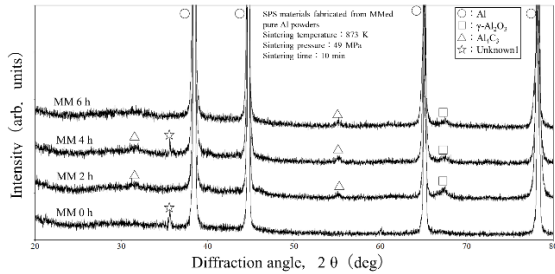


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Pure Al bulk materials prepared by MA-SPS process.

Fig. 3にMA-SPSプロセスにより作製したAl-30 FAバルク材のX線回折結果を示す。MA 2 h, 4 hおよび6 h後では、Al, γ - Al_2O_3 , Al_4C_3 , SiO_2 (石英) および $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (ムライト) が同定された。2 θ が約43°のUnknown2, 約41°のUnknown3, 約22°のUnknown4および約74°のUnknown5について、黒鉛シートを使用していたことからCおよび Al_4C_3 が考えられたが該当しなかった。また、Alがわずかに酸化した可能性も考えられることから、 α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 が考えられたが該当しなかった。さらに、 SiO_2 および $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ が考えられたが該当しなかった。また、MA処理時に潤滑剤としてステアリン酸を使用したことから AlH_3 が考えられたが該当しなかった。Fig. 2の2 θ が約43°, 約41°, 約22°および約74°の回折ピークは同定されなかったことより可能性として、Alおよびステアリン酸による化合物より、AlおよびFAによる化合物が高いと考えられる。さらにFig. 2と比較すると、MA 2 h以外では γ - Al_2O_3 が同定されず、MA 4 hでは Al_4C_3 も同定されなかったことからAlに30 mass% FAを添加すると、MA 4 hでは γ - Al_2O_3 および Al_4C_3 の生成が抑制される可能性を示唆している。

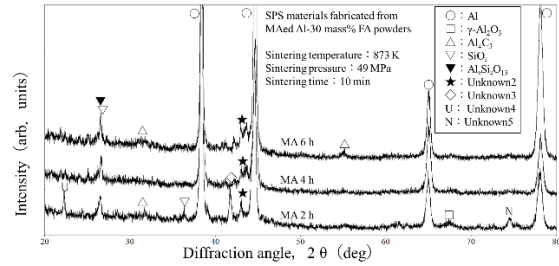


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Al-30 FA bulk materials prepared by MA-SPS process.

Fig. 4にMA 24 hで得られた粉末から作製したバルク材の硬さを示す。Pure Alでは112 HV, Al-10 FAでは140 HV, Al-20 FAでは167 HV, Al-30 FAでは150 HVを示した。Pure AlおよびFAを10, 20および30 mass% 添加したバルク材の硬さは、それぞれ28 HV, 55 HV および 38 HV の増加を示した。Al-20 FAが最も高い硬さを示した。Fig. 1で示した既報⑥の実験結果と比較すると、Pure Alにおいて、MA 6 hまでは硬さが増加したが、MA 24 hでは、硬さは減少した。Al-10 FAにおいて、MA 4 hまでは硬さが増加しているが、MA 6 h以降では、硬さは減少した。Al-20 FAにおいて、MA 4 hまでは硬さが増加したが、MA 6 hでは、硬さが減少し、MA 24 hでは、再度硬さが増加した。Al-30 FAにおいて、MA 4 hまでは硬さが減少したが、MA 6 hでは、硬さが増加し、MA 24 hでは、再度硬さは減少した。既報⑥と同様にPure Al MM 0 hのバルク材と比較した際に、MA 24 hの粉末を用いて作製したバルク材では、高い硬さが認められた。しかし本研究において、MA処理時間を増加させても既報⑥で示された硬さを大きく超えるような結果は得られなかった。

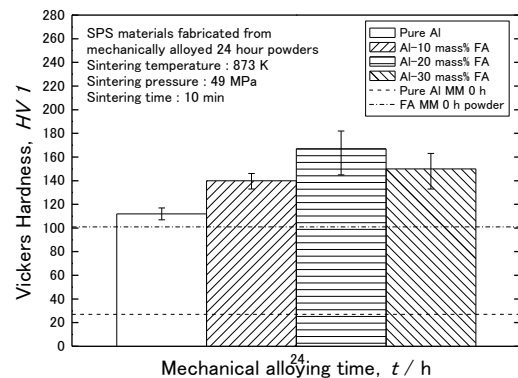


Fig. 4 Vickers hardness of bulk materials produced by MA 24 h powder.

Fig. 5 に Al-40 FA バルク材の硬さを示す。MA 2 h では 94 HV, MA 4 h では 121 HV, MA 6 h では 117 HV を示した。MA 4 h までは硬さが増加しているが、MA 6 h では硬さは減少した。Fig. 1 で示した既報⁶⁾の結果を考慮し Pure Al と FA を 10, 20, 30 および 40 mass% 添加したバルク材の硬さを比較すると MA 2 h では、4 HV, 38 HV, 71 HV の増加および 36 HV の減少を示した。同様に MA 4 h では、それぞれ 11 HV, 25 HV の増加, 41 HV および 24 HV の減少を示し、MA 6 h では、それぞれ 17 HV, 13 HV, 1 HV および 42 HV の減少を示した。次に MA 2 h では Al-30 FA, MA 4 h では Al-20 FA, MA 6 h では Pure Al が最も高い硬さを示した。既報⁶⁾と同様に Pure Al MM 0 h のバルク材と比較すると、Al-40 FA のバルク材では、高い硬さを示した。しかし本研究において、FA の添加量を増加させても既報⁶⁾で示された硬さを大きく超えるような結果は得られなかった。

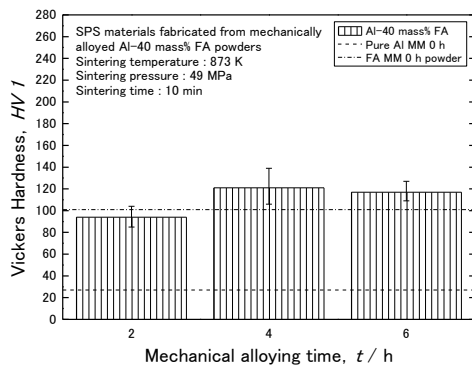


Fig. 5 Vickers hardness of bulk materials produced in Al-40 FA powder.

4. 結言

- ① 作製したバルク材には γ -Al₂O₃, Al₄C₃またはAlおよびFAによる化合物が生成された。
- ② FAを添加し作製したバルク材においてUnknown2~5とした回折ピークは黒鉛シート, ステアリン酸および酸化の影響で生成した化合物ではなかった。
- ③ Al-20 FA MA 4 h, 30 FA MA 2 hおよび6 h以外のAl-FAバルク材において γ -Al₂O₃およびAl₄C₃の生成が抑制された。
- ④ 作製したバルク材においてMA処理時間を変化させても回折角度の移動は確認されなかったためPure AlにFAは固溶していない。

- ⑤ Al-FAバルク材においてMA処理時間を長くしても高硬度化されなかった。
- ⑥ Pure Alに対してFA添加量の増加は、高硬度化に寄与しない。

以上より、バルク材の高硬度化に最も影響を与えるのは、固相反応によって生成された化合物である可能性が示された。

参考文献

- 1) 福永秀春, 金属基複合材料の新展開, 材料, 第43巻, 第487号, (1994), pp. 373-381.
- 2) 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.
- 3) 久保田正広, 粉末冶金プロセスによる多機能性軽金属基複合材料の創製, 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について, コンクリート工学, 第52巻, 第5号, (2014), pp. 393-398.
- 5) 大塚 拓, 森慎一郎, 石川元樹, 坂井悦郎, フライアッシュの鉱物組成とポゾラン反応性, セメント・コンクリート論文集, 第63巻, 第1号, (2009), pp. 16-21.
- 6) 中島 遼, 久保田正広, 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, 日本大学生産工学部第55回学術講演会公演概要, (2022), pp. 65-68.