

粉末冶金法により作製したアルミニウム-酸化物複合材料

日大生産工(院) ○中島 遼 日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

著者らはこれまでに、アルミニウム（以下 Al）を母材としてフライアッシュ（以下 FA）の添加量を変化させメカニカルアロイング（以下 Mechanical Alloying : MA）-放電プラズマ焼結（以下 Spark Plasma Sintering : SPS）プロセスによって作製した複合材料に関する研究を行ってきた¹⁾。

Al は、比重が 2.7 であり鉄 (7.9) や銅 (8.9) の約 1/3 と小さい。また、添加元素を加えて合金にすると強度が高くなる。他にも、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い。そして、融点が低いためリサイクル性が高い²⁾。

FA 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である。電気集塵器で採取され、石炭灰の約 90 %を占める³⁾。FA には SiO₂ が最も多く含まれており、次いで Al₂O₃ が含まれている⁴⁾。FA 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、廃棄される量はごくわずかとなっているが、それでもセメント原料として頼らざるを得ない状況となっている³⁾。例えば、2022 年の電気事業における分野別石炭灰の有効利用構成比は、セメント分野は約 59.2 %、土木分野は約 10.3 %、建築分野は約 4.5 %、農林・水産分野は約 0.6 %、その他は約 25.3 %となっている⁵⁾。また 2022 年の電気事業における石炭灰発生量は約 8774000 t であり、その有効利用量は約 8462000 t、埋立処分等の量は約 361000 t となっている⁵⁾。

本研究で用いた 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⁶⁾。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⁶⁾。既報¹⁾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⁶⁾。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、SPS（バルク）材を作製する手法である⁶⁾。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⁶⁾。

既報で得られた知見を以下に示す¹⁾。

- (1) 作製した SPS 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 SPS 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 SPS 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 SPS 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 SPS 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。

以上の知見を踏まえ本研究では、母材として Al、添加元素として酸化物粉末のシリカ (SiO₂) およびアルミナ (Al₂O₃)（以下 EPII）を選択した。その理由は既報¹⁾で添加元素として使用した FA との比較を行うためである。既報¹⁾と同様に、MA-SPS プロセスを用いて Al-EPII SPS 材を作製し、硬さと構成相の関係について明らかにすることを目的とした。また、Al-FA¹⁾および Al-EPII SPS 材の硬さと構成相を比較し、FA および EPII のどちらが硬さの向上に効果があるのかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

FA の主要な酸化物として、SiO₂ が 62.6 mass%、Al₂O₃ が 23.3 mass%、Fe₂O₃ が 4.4 mass% 含まれている。その他の酸化物はそれぞれ 2 mass% 以下である。既報¹⁾では Pure Al 粉末に対して、FA 粉末を 10, 20 および 30 mass% 添加した。一方、本研究では既報¹⁾と

同様の割合で酸化物の各素粉末を Pure Al 粉末に添加した。また、化学組成が 2 mass%以下の酸化物および Fe_2O_3 については添加しないこととした。Table 1 に Pure Al 粉末に添加する各酸化物素粉末の割合を示す。また具体例として、下記に示す通り SiO_2 および Al_2O_3 の添加量 30 mass%について示す。

30 mass%添加の場合

・ SiO_2 の場合

$$3 \times \frac{62.6}{100} = 1.878 \approx 1.88 \text{ g}$$

・ Al_2O_3 の場合

$$3 \times \frac{23.3}{100} = 0.699 \approx 0.70 \text{ g}$$

Table 1 Amounts of each oxide powder added to pure Al powder.

Compositions (mass%)	Oxide powder	
	SiO_2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Amounts (mass%)	
	62.6	23.3
Amounts (g)		
10	0.63	0.23
20	1.25	0.47
30	1.88	0.70

MA 処理時に潤滑助剤(以下 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 秤量し、原料粉末、PCA および工具鋼製ボール 70 個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 および 6 h 行った。

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、SPS 材を作製した。また離型剤として、黒鉛シートを使用した。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。これらの MA および SPS プロセス条件は、既報¹⁾と同様である。

作製した SPS 材の加圧面をエメリー紙で研磨し、硬さ試験に供した。ビッカース硬さ試

験機を用いて、荷重 1 kg、荷重保持時間 15 s の条件で 10 点測定し、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、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、回折速度 1.66×10^{-2} °/s で回折角度 2θ が 20 ~ 80 ° の範囲で行った。また、各元素および化合物の同定には JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードを使用した。これらのビッカース硬さ試験および X 線回折条件は、既報¹⁾と同様である。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に Al-EPH SPS 材のビッカース硬さを示す。まず MA 2 h で比較すると、Al-10 EPH に対し 20 EPH および 30 EPH の硬さは、それぞれ 18 HV および 33 HV の増加を示した。次に MA 4 h では、Al-10 EPH に対し 20 EPH および 30 EPH の硬さは、それぞれ 15 HV および 39 HV の増加を示した。最後に MA 6 h では、Al-10 EPH に対し 20 EPH および 30 EPH の硬さは、それぞれ 14 HV および 39 HV の増加を示した。またどの MA 処理時間においても、EPH の増加にともない硬さも増加した。これは既報¹⁾では認められなかった傾向である。

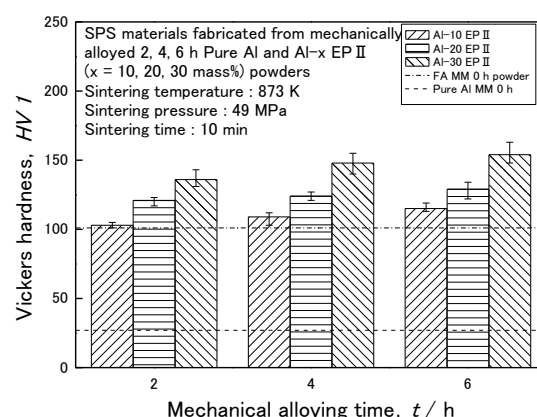


Fig. 1 Vickers hardness of Al-x EPH (x = 10, 20, 30 mass%) SPS materials fabricated from mechanically alloyed 2, 4, 6 h powders.

Fig. 2 に Al-30 FA および Al-30 EPH SPS 材のビッカース硬さを比較した結果を示す。MA 2 h では Al-30 FA SPS 材が Al-30 EPH SPS 材より 65 HV 高く、MA 4 h では 44 HV 低く、

そして MA 6 h では 4 HV 高い値を示した。したがって、廃材の FA 粉末の再利用は有効であると考えられる。

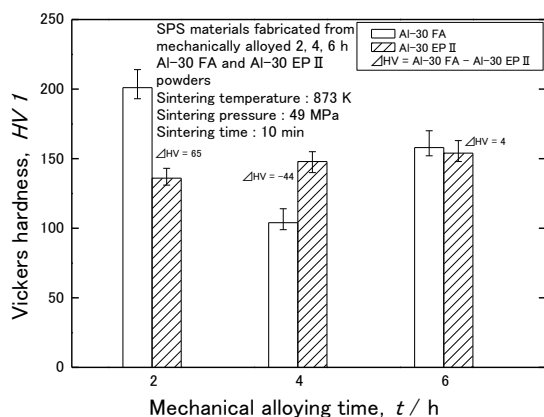


Fig. 2 Vickers hardness between Al-30 mass% FA¹⁾ and Al-30 mass% EP II SPS materials fabricated from mechanically alloyed x h (x = 2, 4, 6) powders.

Fig. 3 に Al-30 EP II 粉末を用いて作製した SPS 材の X 線回折結果を示す。各 MA 処理時間で Al および α - Al_2O_3 が同定された。MA 4 h および 6 h で Al_4C_3 が同定された。MA 6 h で $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) および Si が同定された。また添加した SiO_2 は同定されなかった。しかし回折角度 2θ が $20 \sim 30^\circ$ の範囲において回折線が水平ではないため、添加した SiO_2 が存在する可能性が考えられる。

Table 2 に Al-FA SPS 材の X 線回折で同定された構成相¹⁾を示す。Table 2 で記載した $\text{N}_1 \sim \text{N}_7$ (Unknown の回折ピーク) について、 N_1 および N_7 の可能性として Al_4C_3 および α - Al_2O_3 , N_2 の可能性として SiO_2 (cristobalite), N_3 の可能性として $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite), N_4 の可能性として γ - Al_2O_3 が考えられたため、下記に示した観点から同定を試みた。SPS プロセスでは、黒鉛シートを使用していたことから C を確認したが該当しなかった。Al が酸化していた可能性も考慮し、 α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 を確認したが該当しなかった。MA 処理に潤滑剤としてステアリン酸を使用したことから Al_4C_3 および AlH_3 を確認したが該当しなかった。添加元素として FA を使用したことから SiO_2 (quartz and cristobalite), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) および Fe_2O_3 を確認したが該当しなかった。

Table 3 に Al-EP II SPS 材の X 線回折で同定

された構成相を示す。Table 3 で記載した $\text{U}_1 \sim \text{U}_5$ (Unknown の回折ピーク) について、 U_2 の可能性として SiO_2 (cristobalite), U_3 の可能性として $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) が考えられたため、下記に示した観点から同定を試みた。SPS プロセスでは、黒鉛シートを使用していたことから C を確認したが該当しなかった。Al が酸化していた可能性も考慮し、 α - Al_2O_3 を確認したが該当しなかった。MA 処理に潤滑剤としてステアリン酸を使用したことから Al_4C_3 および AlH_3 を確認したが該当しなかった。添加元素として SiO_2 を使用したことから SPS プロセスの過程で非晶質系から結晶系に変化した可能性を考慮し、 SiO_2 (quartz and cristobalite) を確認したが該当しなかった。SPS プロセス中に添加元素である SiO_2 が固相分解した可能性も考慮し、Si を確認したが該当しなかった。FA MM 0 h 粉末で同定された $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) を確認したが該当しなかった。

Table 2 および 3 を比較すると、Al-FA SPS 材¹⁾でのみ SiO_2 (quartz) が同定され、Al-EP II SPS 材でのみ α - Al_2O_3 および Si が同定された。Al-30 FA MA 4 h SPS 材以外では、Al-FA SPS 材¹⁾において Al-EP II SPS 材と比較し高い硬さが得られた。その要因は、Al-FA SPS 材¹⁾でのみ同定された SiO_2 (quartz) である可能性が示された。

4. 結言

- ① MA-SPS プロセスで Al-EP II SPS 材の作製が可能である。
- ② Al-EP II SPS 材の構成相は、Al, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite), α - Al_2O_3 , Al_4C_3 および Si であった。
- ③ Al-30 EP II MA 6 h SPS 材が最も高い硬さ 154 HV を示した。 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite) および Si が Al-EP II SPS 材の高硬度化に関与している可能性が示された。
- ④ Al-EP II SPS 材でのみ同定された α - Al_2O_3 および Si よりも Al-FA SPS 材¹⁾でのみ同定された SiO_2 (quartz) が硬さに最も影響を与えている化合物である可能性が示された。

以上より、FA (廃材) を用いた Al-FA 材¹⁾の有効性が示された。

参考文献

- 1) 中島 遼, 久保田正広, 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, 日本大学生産工学部第 56

- 回学術講演会講演概要, (2023), pp. 1-4.
- 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.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 一般財団法人カーボンフロンティア機構, 石炭灰全国実態調査報告書 (令和 4 年度実績), (2024), <https://www.jcoal.or.jp/ashdb/ashstatistics/>, (参照 2024-10-07) .
- 6) 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.

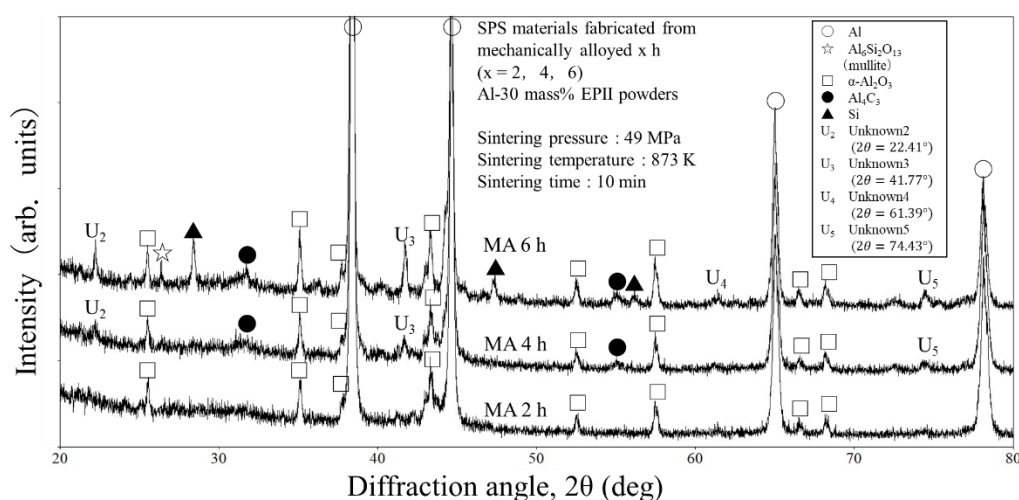


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of SPS materials fabricated from mechanically alloyed x h (x = 2, 4, 6) Al-30 mass% EPII powders.

Table 2 Constituent phases identified by X-ray diffraction in Al-x mass% FA (x = 10, 20, 30) SPS materials¹⁾.

SPS material (mass%)	MA time (h)		
	2	4	6
	Compound		
Al-10 FA	○▽☆N ₁		○▽☆●N ₁
Al-20 FA	○▽☆N ₁ N ₄	○▽☆●N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅	○▽☆N ₁
Al-30 FA	○▽☆●N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅	○▽☆N ₁ N ₆ N ₇	○▽☆●N ₁ N ₆ N ₇

○ Al, ▽ SiO₂ (quartz), ☆ Al₆Si₂O₁₃ (mullite), ● Al₄C₃, N₁ Unknown1, N₂ Unknown2, N₃ Unknown3, N₄ Unknown4, N₅ Unknown5, N₆ Unknown6, N₇ Unknown7

Table 3 Constituent phases identified by X-ray diffraction in Al-x mass% EPII (x = 10, 20, 30) SPS materials.

SPS material (mass%)	MA time (h)		
	2	4	6
	Compound		
Al-10 EPII	○□●		
Al-20 EPII	○□U ₁	○□●	○□●U ₁
Al-30 EPII	○□	○□●U ₂ U ₃ U ₅	○☆□●▲U ₂ U ₃ U ₄ U ₅

○ Al, ☆ Al₆Si₂O₁₃ (mullite), □ α-Al₂O₃, ● Al₄C₃, ▲ Si, U₁ Unknown1, U₂ Unknown2, U₃ Unknown3, U₄ Unknown4, U₅ Unknown5