

鉄系研削屑を用いた金属間化合物の作製

Formation of FeAl alloy from Fe Grinding Swarf

松原敏夫*, 平島 康**

Toshio MATSUBARA and Yasushi HIRASHIMA

抄 録

鉄系研削屑の有効利用を目的として、粉末冶金的手法による Fe-Al 系金属間化合物を作製をした。

研削屑と試薬 Al 粉末を用いた場合、大気中ガスバーナーによる加熱で燃焼合成反応が生じ、優れた耐食性、耐酸化性を有する FeAl 粉末が簡便に作製できた。次に Al 源として Al 缶粉碎粉末を用い、廃棄金属同士から FeAl の作製をした。この場合、メカニカルアロイング法による微細混合および熱間静水圧プレスによる緻密化を行うことにより微細組織と砥粒の分散強化により高強度バルク材料が作製できた。

1 緒言

切削や研削などの機械加工により排出される切り屑については、従来の埋め立て処理が困難になりつつある。特に排出量の多い鉄系研削屑（以下研削屑）については微細であり再溶融によるリサイクルが困難であることから鉄屑としての品位が低く、現在では排出側が費用を負担して処理されている。しかし近年の地球環境問題に対する関心の高まりから、こういった難リサイクル材料についても新たな処理技術の開発が求められている。

我々の研究グループでは、これまでに研削屑の有効利用について検討し、プラスチック材料に対する繊維強化材としてその破壊靱性値が向上できること、また Al と複合化させることによってその耐食性が改善できることなどを明らかにした¹⁾。

本研究では研削屑自体を有用な材料へと転換することを目的として、研削屑を Fe 源とした Fe-Al 系金属間化合物の作製を試みた。次世代の軽量耐熱合金として注目されている金属間化合物の中でも Fe-Al 系は比強度と耐食性に優れるとともに、両元素とも資源的に豊富であることからステンレス鋼の代替材料としても期待されている²⁾。その作製方法としては研削屑が粉末と類似した形状であることに注目し、メカニカルアロイング(Mechanical Alloying:MA)と燃焼合成法(Self-propagating High-temperature Synthesis:SHS)の粉末冶金プロセスによる反応合成について検討した。粉末冶金的手法を用いる利点と

しては、通常ガスアトマイズ法などにより作製されている粉末を廃棄物のまま利用できること、溶融法では不純物として除去される砥石なども分散強化粒子として利用できることなどが挙げられる。また Al 源として Al 缶を粉碎した材料を用いることで、廃金属同士からの化合物合成についても検討した。

2 供試材料および実験方法

研削屑は鍛造品(SUJ2)を研削加工した際に発生したものをを用いた。遠心分離器(H-122:(株)コクサン)を 1500rpm, 60s の条件で用いて約 5kg の研削屑から研削液を脱水した。その後、353K で 1 日乾燥させたものを供試材料とした。Al 缶粉((株)ハイネット)は飲料用 Al 缶を解砕したものをを用いた。また比較材料として試薬 Fe 粉末(<150 μ m, >95%)および試薬 Al 粉末(53-150 μ m, >99%)を用いた。これらを FeAl の化学量論組成である Fe-50mol%Al に秤量し、次に示す方法により金属間化合物の作製を行った。

2.1 燃焼合成法による作製方法

乳鉢で混合した粉末を一軸加圧(290MPa)により円柱状(ϕ 50mm $\times$ 5mm)の圧粉体とし、大気中においてガスバーナー(SK-11GAS TORCH170:藤原産業(株))を用いて試料の一端を Al の融点である 973K 以上まで加熱を行った。一部の試料は粉碎した後、約 10g を冷間静水圧プレス(MCT-100:三菱重工業(株)), Cold Isostatic Press:CIP)処理(196MPa)および真空炉(1.3×10^{-3} Pa 以下)を用いた熱処理(1273K $\sim$ $\times$ 3.6ks)を行った。

*電子機械課, **材料技術課

2.2 MA 法による作製方法

遊星型ボールミル(P-7:Fritsch)を用い、混合粉末 5g にエタノールを 1.5ml 加え Ar 雰囲気ですべて時間処理を行った。SUS304 製容器にジルコニアボール (φ 3-15mm) を用い、ボール/粉末重量比は 5 とした。その後、CIP 処理(294MPa)、真空炉($<1.3 \times 10^{-3}$ Pa)を用いた熱処理(1423K, 1.8ks)および熱間静水圧プレス(O₂-Dr.HIP: (株) 神戸製鋼, Hot Isostatic Press:HIP) 処理(Ar, 1373K, 147MPa, 3.6ks)により緻密体を作製した。

2.3 評価方法

作製した試料の組織観察には走査型電子顕微鏡 (S-4300: (株) 日立製作所, Scanning Electron Microscope:SEM) を用いた。相同定には X 線回折装置 (RINT: (株) リガク) により Cu-K α 線 (40kV, 30mA) を用いた。また反応過程を調査するために示差走査型熱分析装置 (DSC6300:セイコーインスツルメンツ (株), Differential Scanning Calorimeter:DSC) を用いた。圧粉体約 20mg を Ar フロー中で加熱速度 0.67K/s(20K/min)で分析した。機械的、化学的特性についてはビッカース硬さ試験, 3%NaCl 水溶液に対する耐食性試験, 高温酸化試験(大気中 873K $\sim$ ×158.4ks)および 3 点曲げ試験を行った。

3 実験結果および考察

3.1 燃焼合成法による FeAl 粉末の作製

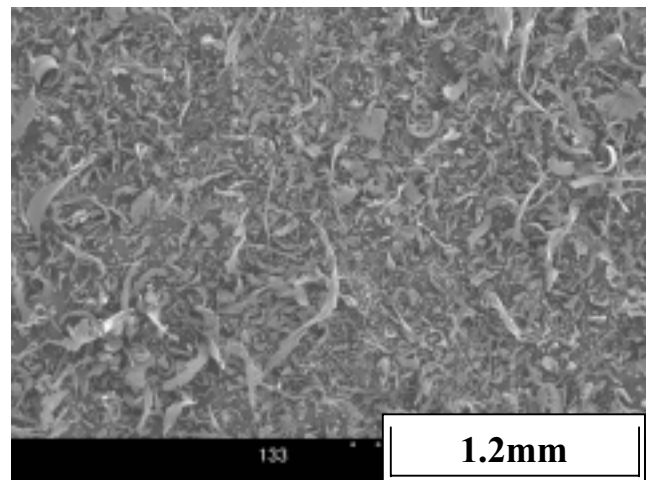
Fig. 1 に本研究で用いた研削屑と Al 缶粉の観察結果, Table 1 に蛍光 X 線による成分分析結果を示す。研削屑は 300 μ m 程度のらせん形状をしたもの, 数 μ m 程度の微細粉が混在しており, 成分は SUJ2 にアルミナ砥粒の混入がみられた。Al 缶粉は 1mm 程度の塊状のもの, 数 μ m 程度の微細粉が混在していた。また塗料も見られた。Al 缶の隠蔽材として TiO₂ が使用されることから, Ti の混入はこれによるものと考えられる。

Table1 Chemical compositions of Fe grinding swarf(a) and Al can tip(b).

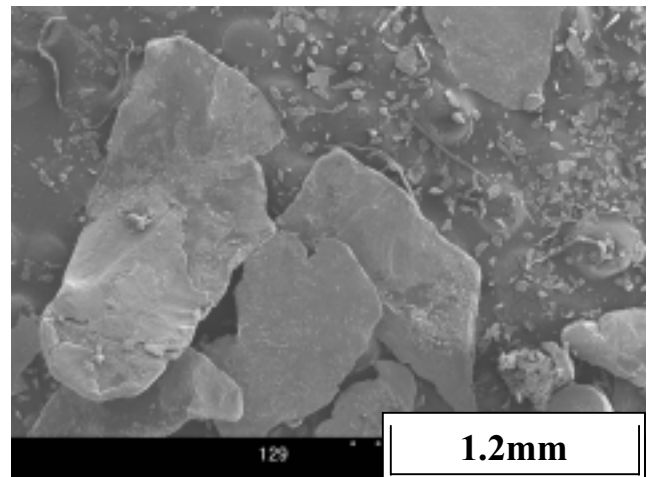
(a)Fe grinding swarf (wt.%)				
Fe	Al	Cr	Mn	Si
Bal.	6.16	1.76	0.46	0.22

(b)Al can tip (wt.%)					
Al	Ti	Si	Fe	Mn	Mg
Bal.	3.77	3.11	2.49	1.88	1.52

まず試薬粉末で作製した圧粉体について DSC 熱分析結果を行った。Al の熔融直後に急激な発熱がみられ、固相/液相間の燃焼合成反応が生じていることがわかった。一方、研削屑と Al 缶粉の場合では発熱量が小さくなった。熱分析後の X 線回折結果より、試薬同士の場合では FeAl の合成が確認できたが、研削屑と Al 缶粉では FeAl はわずかで、未反応の Fe と Al がみられ、ほとんど反応が進行していなかった。これは Al 缶粉を覆う強固な酸化物により、十分な Fe と Al の接触が生じなかったためと考えられる。



(a) Fe grinding swarf



(b) Al can tip

Fig.1 SE images of Fe grinding swarf(a) and Al can tip(b).

次に Al 箔粉を研削屑と混合し、大気中でガスバーナーにより加熱を行った。加熱中、燃焼合成反応に特有な反応熱の伝播が観察された。加熱後の X 線回折結果から、FeAl 単相ではないものの大気中で処理したにもかかわらず、酸化物の形成はなかった。この試料を粉碎後、再び成形して熱処理を行った結果、均一な FeAl が作製できた。

このようにして研削屑と試薬 Al 粉から作製した FeAl に対して、3%NaCl 水溶液を用いた浸せき耐食性試験を行った。その結果、研削屑のみでは 3.6ks 後にはすでに赤錆が生じたのに対して、作製した FeAl は比較材料として用いた SUS316L 同様に 32.4ks(96h)後も変化がなかった。また Fig. 2 に高温酸化試験による重量増加を示す。SUS316L は 973K において酸化が急激に進行したが、作製した FeAl は 1273K まではほとんど変化がなかった。

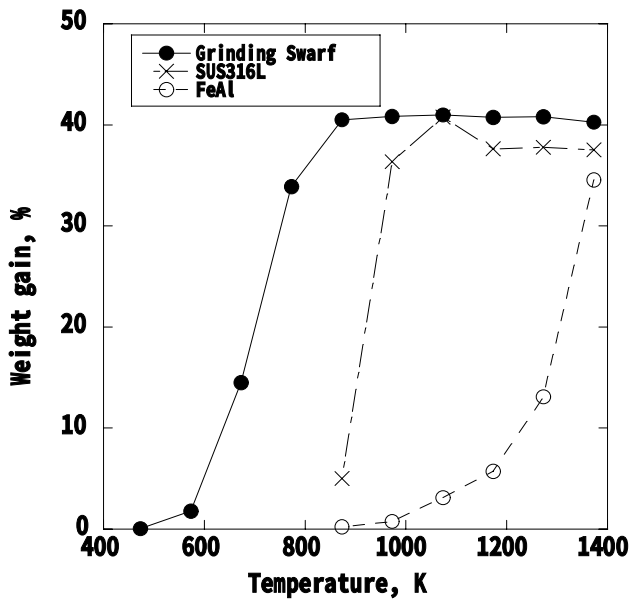


Fig.2 Weight changes of samples after oxidation test in an open air for 158.4ks at various temperatures.

3.2 MA 法による高機能 FeAl バルク材料の作製

Fig.3 に研削屑と Al 缶粉を用いて HIP により作製した試料の 3 点曲げ強度試験結果を示す。試薬を用いて作製した試料と比較して、低強度でありながらも大きくなった。Fig.4 に研削屑と Al 缶粉を用いた曲げ試験後の断面組織観察結果を示す。これより組織は粗大な 2 相であり、その界面で亀裂が進行していることがわかった。そこで強度上昇を目的として MA による組織の微細化について検討を行った。

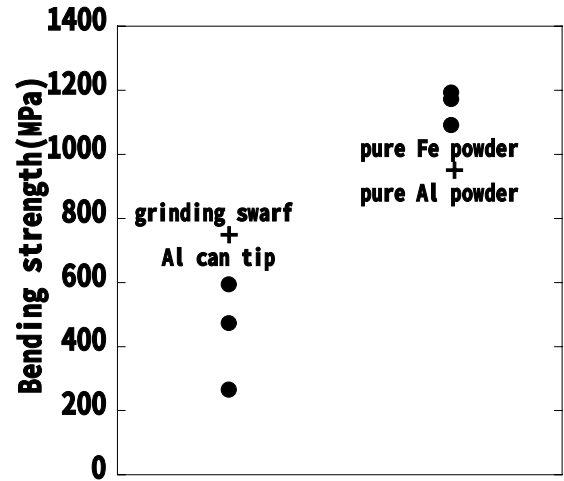


Fig.3 Bending strength of FeAl alloys formed by HIP.

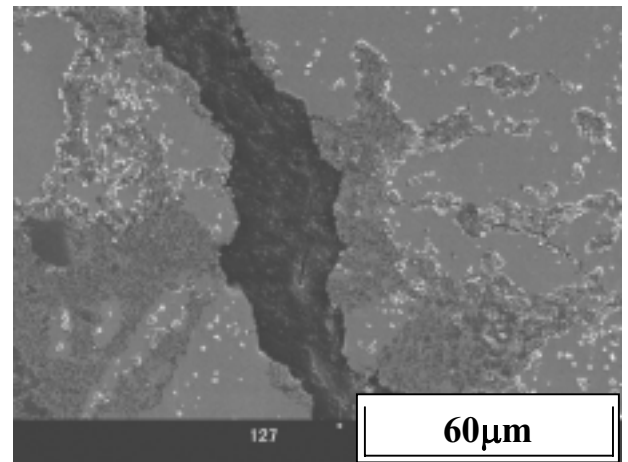
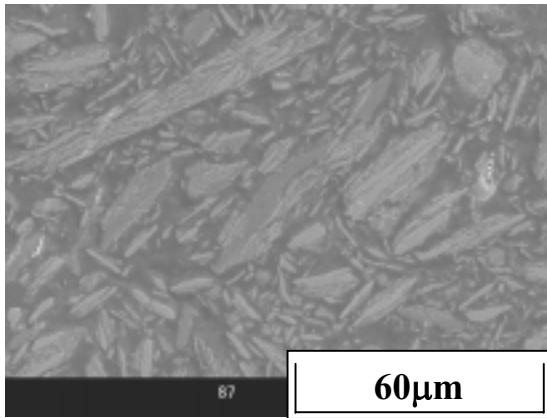
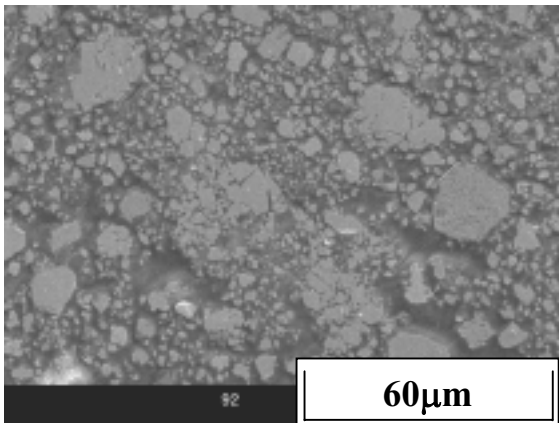


Fig.4 SE image of fracture path for FeAl alloy formed by HIP from Fe grinding swarf and Al can tip.

Fig.5 に研削屑と Al 缶粉の MA による組織変化を示す。暗灰色部が Al で明灰色部が Fe である。MA により冷間接合と破断を繰り返すことからラメラ組織が形成され、時間の増大に伴い微細化する様子が見られた。72ks の段階では SEM による観察からは Fe と Al の区別はできなくなった。Fig.6 に MA 後の X 線回折結果を示す。MA の進行にともない回折ピークがブロードになっていき、Fe のピークが低角側へ移行していった。ここで Fe(110)ピーク値と Bragg の法則から Fe の格子定数を求めた結果、MA 時間が長くなるとともに Fe の格子定数が増大していくことがわかった。このことは MA により Fe(Al)固溶体が形成されることを示す。



(a)18ks



(b)72ks

Fig.5 SE images of Fe grinding swarf and Al can tip mechanically alloyed for various time.

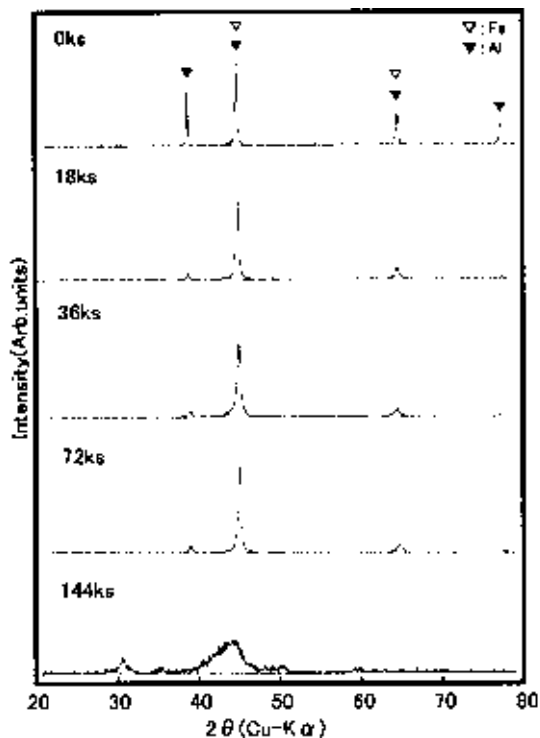
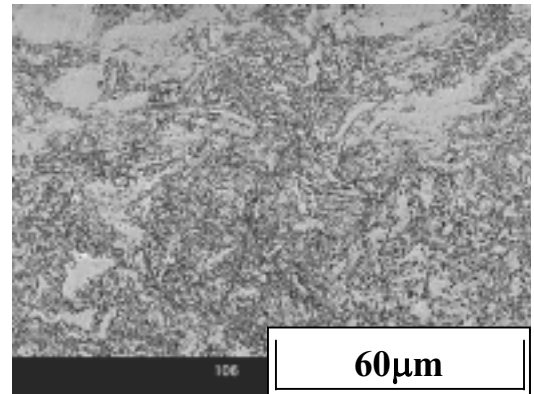
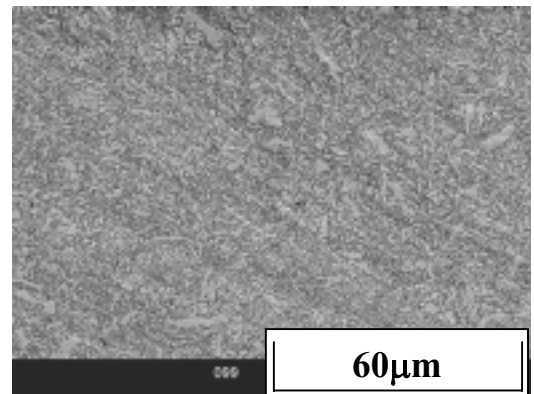


Fig.6 XRD patterns of Fe grinding swarf and Al can tip mechanically alloyed for various time.

Fig.7 に MA 時間が 18ks と 72ks の粉末を用いて HIP により作製した試料の組織観察結果を示す. MA 時間の増加により HIP 後の組織も微細化していくことがわかった. Fig.8 に曲げ強度を示す. MA 時間の増加により組織が微細化し, 研削屑に含まれる砥粒が分散したために強度が上昇した. 硬さ試験についても強度と同じ傾向を示し, 72ks の試料では HV1000 以上となった.



(a)18ks



(b)72ks

Fig.7 SE images of FeAl alloy formed by HIP from various mechanically alloyed powders.

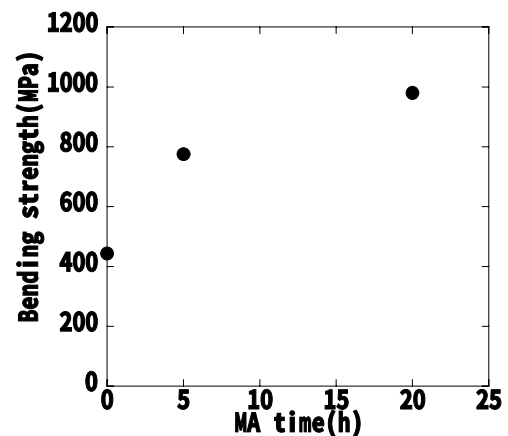


Fig.8 Relationship between bending strength and MA time.

4 結言

本研究では、廃棄物である鉄系研削屑の有効利用方法として、粉末冶金的手法により Fe-Al 系金属間化合物の作製を行った。

その結果、研削屑と試薬 Al 粉末を混合した圧粉体を大気中でバーナーにより急速加熱する簡便な手法により優れた耐食・耐酸化性を示す FeAl が作製できた。また研削屑と Al 缶粉碎粉末を MA 処理することにより微細組織制御と砥粒の分散が可能で、廃金属から高強度バルク材料が作製できた。

謝辞

本研究に当たっては（株）ヨコタコーポレーション森本正文専務，山本和敏博士，徳島大学工学部坂巻清司名誉教授，堀川敬太郎博士に有益なご助言を頂いた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 山本和敏:”ベアリング研削加工屑の高度再資源化技術開発に関する研究”, 徳島大学博士論文, (2003)
- 2) M.Yamaguchi, H.Inui and K.Ito:”High-temperature structural intermetallics”, Acta Mater., Vol.48, pp307-322, (2000)