

反復的強制ひずみ加工によるマグネシウムおよびガラスの廃材を利用した環境低負荷型リサイクルプロセスの構築

東京大学 先端科学技術研究センター

特任助教授 近藤勝義

(平成13年度研究開発助成 AF-2001004)

キーワード: マグネシウム合金, 反復式強制歪加工, 固相反応合成

1. 研究の目的と背景

エネルギー消費の削減や大気汚染物質 (CO_2 , NO_x/SO_x) の抑制などの環境負荷低減策を考える場合, 製品の使用/製造の両過程を考慮する必要がある. 例えば, 自動車や車両では走行時のエネルギー消費が支配的であるために軽量化技術は低負荷対策として有効な手段であり, 一方では素材を問わず製造過程において溶解工程を経由する場合にはエネルギー消費および大気汚染物質の排出が顕著に増えることも指摘されている. 当然ながら廃材の再資源化(リサイクル)による環境負荷削減への寄与はいうまでもなく, 2001/4 施行の家電リサイクル法も現在, 効果を出しつつある. こうした社会的背景のもと, 本研究者らは顕著な軽量化効果を有する反面, 機械的特性や耐食性が十分でないことやリサイクル溶解時のエネルギー消費が大きいなどの理由で用途範囲に制約があるマグネシウム合金に着目し, その廃材を溶解せずに固相状態でリサイクルするエネルギー低消費型プロセスを確立すべく, 塑性加工を基調とした反復的強制ひずみ付与加工法¹⁾を開発し, 素材としての機械的特性および摩擦摺動特性などを顕著に向上できることを実証した²⁾. 一方, 上記の環境負荷問題は金属材料以外にもガラスや樹脂など他の素材分野においても共通しており, 例えば, ガラス瓶は回収・洗浄して再利用する他, ガラス屑に粉碎して再溶解の後に容器にリサイクルする方法があるが, この場合も1600°C付近での溶解時に高いエネルギー消費と大気汚染物質の排出を伴う³⁾ために環境への負荷低減策の実施が急務である. したがって, マグネシウムのみならずガラスのスクラップも対象としたエネルギー低消費型環境低負荷リサイクルプロセスの構築とそれによるマグネシウム合金の高機能化が望まれている.

そこで本研究では, 常温高速押出/圧縮工程からなる反復的塑性加工によってマグネシウムとガラスのそれぞれの廃材からナノスケール超微細構造複合体を作成し, これ

を低温で熱処理することで $\text{Mg-Mg}_2\text{Si}$ 複合材料を創製する「マグネシウム合金の高機能化を目指した環境低負荷型固相リサイクルプロセス」を構築することでマグネシウム合金の用途拡大を狙う. 具体的には, 先ず, ガラス主成分であるシリカ (SiO_2) として結晶化石英を用い, 反復的強制ひずみ加工法による微細化組織制御を利用したマグネシウムとの固相反応プロセスとその実証結果を述べる. また本プロセスにおいて, マグネシウムの高い還元能を積極的に活用して石英との還元反応により超軽量・硬質マグネシウムシリサイド (Mg_2Si) と酸化マグネシウム (MgO) との固相反成の可能性を示差熱分析およびX線回折による構造解析により明らかにする. さらに, これらの微細合成粒子とマグネシウム合金との複合化によって得られる素形材の組織構造および機械的特性について調査する.

2. 反復式塑性加工法と固相反応合成によるマグネシウム基複合材料の創製

マグネシウム合金粉末とシリカ (SiO_2) 粉末からなる混合粉末を準備し, これをプレス加工機に到着した金型臼(図1)に重点した後, 杵に対応する2種類の上パンチを交互で押し込むことで金型内において両要素粉末の微細化および均一攪拌・混合を行う(通称:餅つき加工法). このような動作を繰り返し行った後, 同図に示す円柱状のマグネシウム基素形材を出力する. 繰り返し回数を増加することにより SiO_2 粒子とマグネシウム合金粉末の結晶粒径が減少し, マグネシウム合金の機械的特性の増加が期待できる. この方法を用いて本研究が提案する $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 粒子分散型マグネシウム基複合材料の製造プロセスを図2に示す. 餅つき加工法によって作製した押出用ビレットを不活性ガス(例えば, 窒素ガス)雰囲気中で加熱・保持することで, $4\text{Mg}+\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}+2\text{MgO}$ といった還元同時固相反成合成によって Mg_2Si と MgO の生成を試みる. なお, 適正なる加熱温度域

は示差熱量 (Differential Scanning Calorimeter; DSC) 分析により決定する。加熱後のビレットを直ちに温間押出法により緻密化し Mg_2Si 粒子分散型マグネシウム基複合材料を創

製する。得られた試料の機械的特性等を評価してプロセス因子との相関を定量化し、データベースの構築を図ると共に本材料・プロセス設計の最適化を行う。

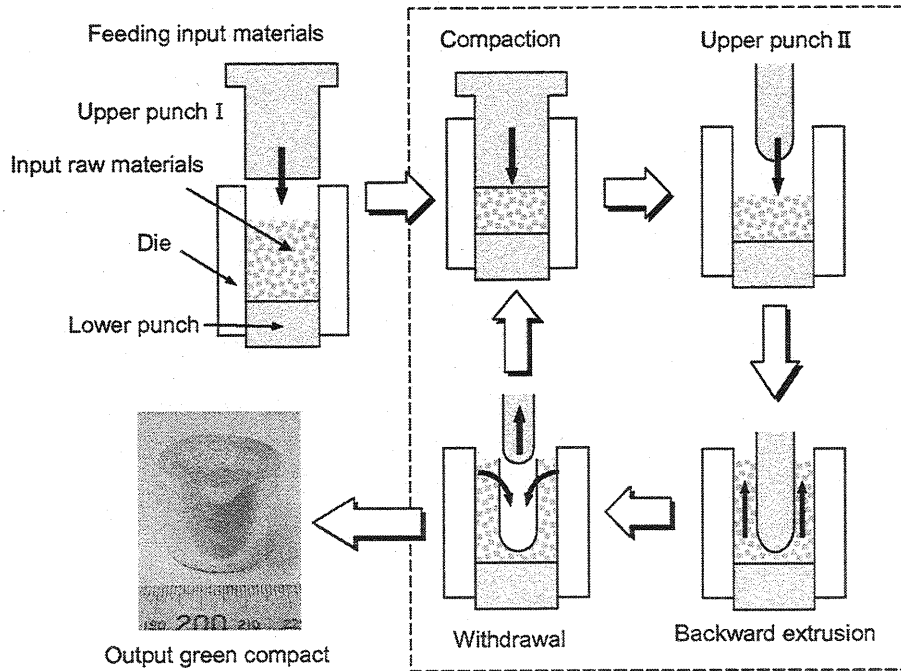


図1. 反復式塑性加工法の工程模式図

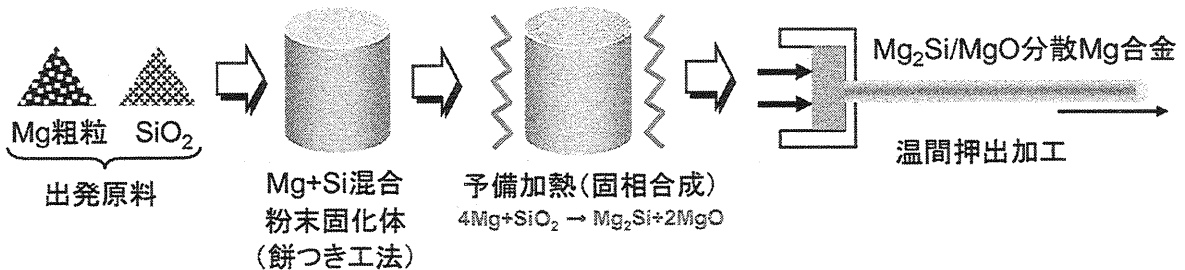


図2. Mg_2Si/MgO 粒子分散マグネシウム合金の製法模式工程図

3. 実験方法

出発原料粉末として工業用組成である AZ31D (公称組成: $Mg-3\%Al-1\%Zn$) マグネシウム合金粉末 (平均粒子径 $199\mu m$) とシリカ粉末 (純度 $99.5\%SiO_2$, 平均粒子径 $21\mu m$) を準備し, 両者の混合粉末に対してシリカ粉末の添加量を $0, 2, 4, 6, 8\text{mass}\%$ とした. 各混合粉末を単純に圧縮成形 (付加面圧 620MPa) して得られる固化体 (以降, 予備成形体と称する) と, 前記の反復式塑性加工法によって得られる複合成形体 ($AZ31D-4\text{mass}\%SiO_2$ についてのみ) をそれぞれ準備した. なお, 複合成形体を作製する際の反復回数 N に関しては $100, 200, 300$ の3条件とした ($N=1$ は予備成形体を意味する). 各成形体について温間押出加工を施す前に予備加熱によって Mg による SiO_2 の還元同時固相反応合成を進行さ

せる. 予備加熱には赤外線ランプイメージ炉 (ULVAC 製 QHC-E410) を用いるが, 加熱温度については DSC 分析 (島津製作所製 DTG-60, 雰囲気; Ar ガス, 昇温速度; $20\text{K}/\text{min}$) 結果に基づいて設定する. 予備加熱工程を経た成形体は直ちに温間押出法によって緻密化する. ここで用いる SKD11 製押出ダイスは 673K に加熱しており, その内径は $\phi 6.8\text{mm}$ (押出比 $r=37$), $\phi 7.1\text{mm}$ ($r=26$), $\phi 7.6\text{mm}$ ($r=20$), $\phi 8.5\text{mm}$ ($r=16$) の4種類を準備して押出材の組織および機械的特性に及ぼす塑性加工量の影響についても調査した. 得られた Mg 基押出素材について光学顕微鏡観察, X線回折 (X-ray Diffraction) による構造調査, マイクロビッカース硬さおよび常温での引張強さ・破断伸びの測定 (歪速度; $5 \times 10^{-4}/\text{s}$) を行った.

4. 実験結果

4.1 予備加熱温度設定のための DSC 分析結果

図3に AZ31D-4mass% SiO₂ 混合粉末の DSC 分析結果を示す。850K 付近に明瞭な発熱ピークが見られ、一方 900K 付近に吸熱ピークが検出される。後者はマグネシウムの液相出現による潜熱の影響である。前者の発熱反応を同定すべく、上記の混合粉末を 853K で 240s 熱処理した試料について X 線回折を行った。その結果を図4に示す。熱処理前の混合粉末で見られる SiO₂ の回折ピークは消滅し、それに代わって Mg₂Si および MgO のピークが検出され、また Mg の回折強度が低下している。つまり、SiO₂ は Mg による還元反応に基づいて Mg₂Si と MgO の合成に寄与し、その反応過程で Mg も消費されたと考えられる。

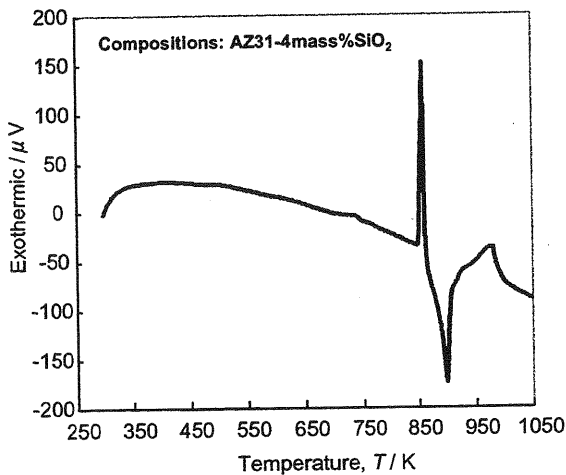


図3. AZ31D-4mass% SiO₂ 混合粉末の DSC 分析結果

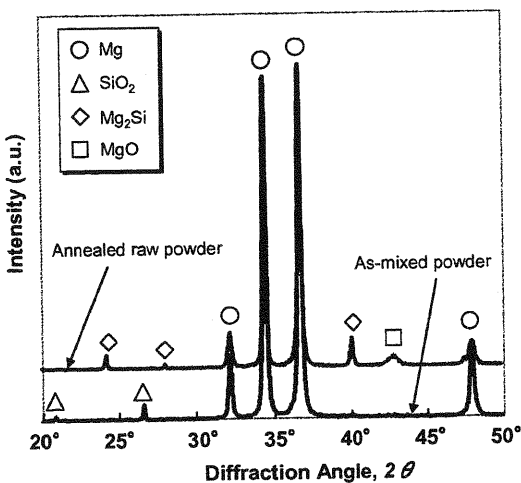


図4. 熱処理前後での AZ31D-4mass% SiO₂ 混合粉末の XRD 結果 (Mg による SiO₂ の還元同時固相合成反応の検証)

したがって、本研究において SiO₂ の還元同時固相反応を促進させるための予備加熱温度は 850K とする。なお、この予備加熱条件を経て押出加工を施した Mg 合金素材について DSC 分析を行った結果を図5に示す。原料混合粉末で見られるような発熱ピークがないことから押出材中には未反応の SiO₂ 粒子は存在しないといえる。

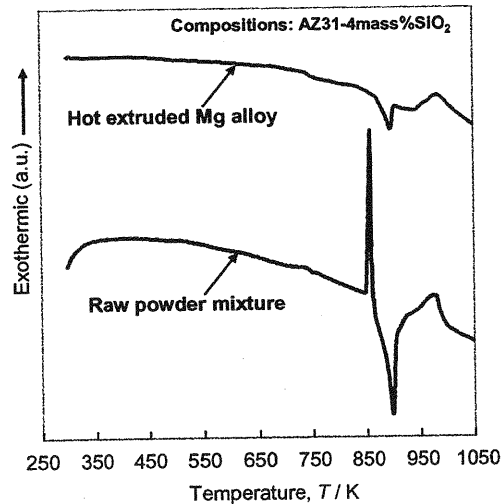


図5. 温間押出 Mg 素型材の DSC 分析結果

4.2 押出材の特性に及ぼす温間塑性加工比の影響

AZ31D-4mass% SiO₂ 混合粉末を用いた場合に得られた押出素材の光学顕微鏡観察結果を図6に示す。参考までに押出比 $r=1$ とした温間鍛造素材(単純圧縮)の結果も併せて示す。EDX 分析の結果より濃灰色部が Mg₂Si 粒子、黒色部が MgO 粒子にそれぞれ相当しており、押出材では加工方向に沿って組織の流動化が進行している。また押出比が増加するにつれて各生成粒子の凝集現象が緩和され、均一分散する傾向にある。また画像解析により生成物の粒子径を定量化した結果、平均値で約 1.7 μm にまで微細化していることが確認されており、これは押出加工過程において脆性な Mg₂Si および MgO 粒子が破碎されたことによると考えられる。押出素材から採取した引張試験片を用いて測定した引張強さ、0.2%耐力および破断伸びを図7に、ビッカース硬度値を図8に示す。引張強さと硬度に関して、押出比 $r \leq 26$ の範囲では r 値の増加と共にそれぞれの値は上昇しており、前述の塑性加工による生成分散粒子と素地結晶粒の微細化によると考えられる。破断伸びに関しては押出比が小さい領域では、Mg 合金粉末表面において新生成面の形成が十分でないために旧粉末粒子間の結合力の低下によって伸びが減少したと考えられる。しかしながら、 $r=37$

では引張強さが低下しており、同時に硬度低下が生じていることを踏まえると加工に伴う発熱量の増加により強度・硬さ

が低下し、伸び(靱性)が増加した可能性が考えられる。

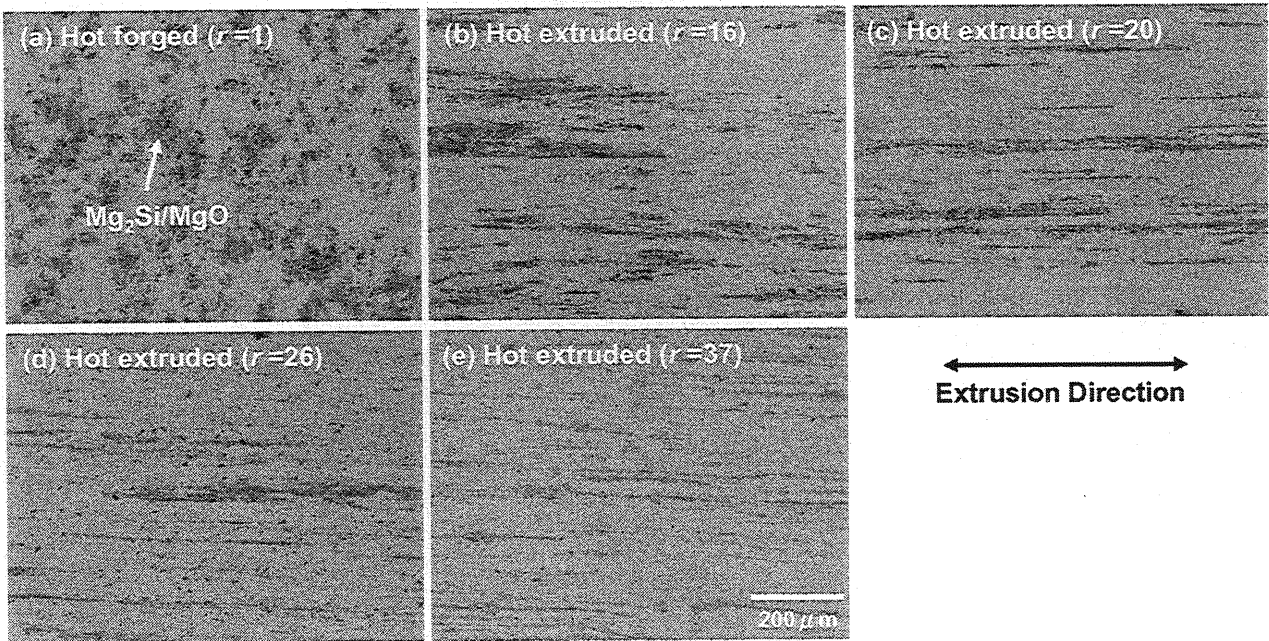


図6. AZ31D-4mass% SiO₂ 混合粉末を用いた場合の押出素材の組織観察結果:(a) 温間鍛造法, (b)~(e) 温間押出法により固化した Mg₂Si/MgO 粒子分散 Mg 合金

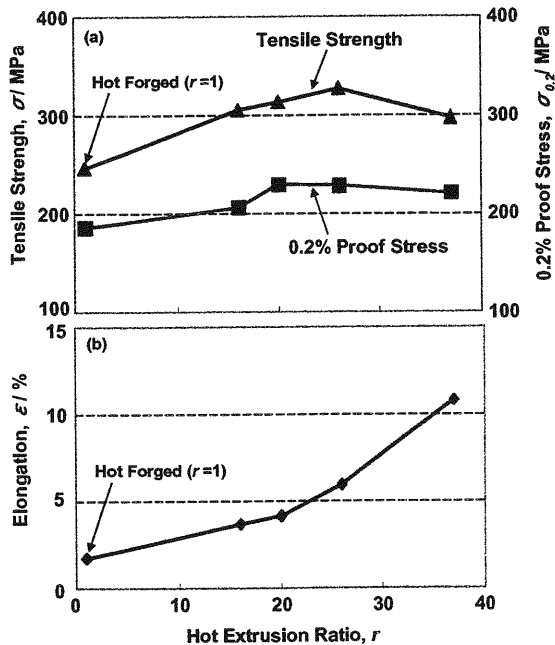


図7. Mg₂Si/MgO 粒子分散 Mg 合金の引張強さ(a)および破断伸び(b)に及ぼす押出比の影響(押出比r=1; 温間鍛造法)

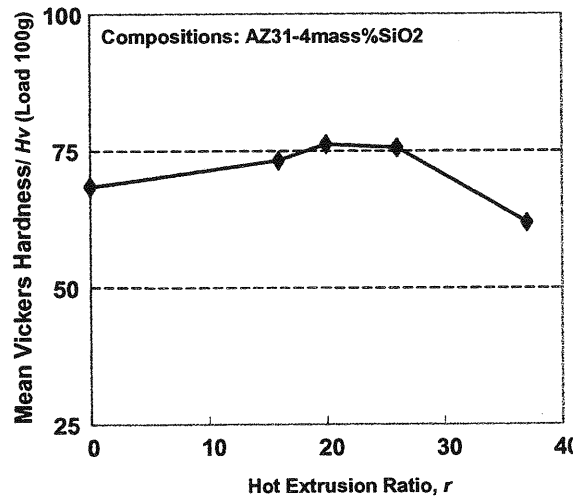


図8. Mg₂Si/MgO 粒子分散 Mg 合金のマイクロビッカース硬さに及ぼす押出比の影響(原料粉末の組成; AZ31D-4mass% SiO₂)

4.3 押出材の特性に及ぼす SiO₂ 添加量の影響

異なる SiO₂ 添加量からなる原料粉末を用いた場合の押出素材の XRD 結果を図9に示す。いずれにおいても SiO₂ の

回折ピークは見られず、 SiO_2 量の増加と共に反応生成する Mg_2Si および MgO のピーク強度比が増大している。また図 10 に見るように SiO_2 添加量の増加に伴い押出材のマイクロビッカース硬さも増大しており、硬質な $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 生成量の増加によるものと考えられる。図 11 の引張試験結果においても反応生成粒子の分散強化により引張強さ・耐力はいずれも増加傾向を示しているが、破断伸びに関してはこれらの分散粒子への応力集中によって急激に低下している。

4.4 押出材の特性に及ぼす反復式塑性加工の影響

図 12 に押出素材の光学顕微鏡観察結果(押出方向)を示す。N=1(単純圧縮による予備成形体を使用)に比べて反復式塑性加工法を経由した押出材における反応生成粒子は微細化しており、例えば N=300 サイクルにおいて分散する Mg_2Si の粒子径は $0.75 \mu\text{m}$ であり、原料粉末(SiO_2)の

粒子径と比較すると約 1/30 程度と小さいことがわかる。また分散状態も均一になっていることが伺える。素地の結晶粒径についても同様の傾向を示しており、N=200~300 サイクルにおいては平均値で約 $2\sim 3 \mu\text{m}$ と反復的な塑性加工による微細・粉砕効果が押出後の組織においても反映している。その結果、例えばビッカース硬さにおいては 100Hv (N=300) を超える値にまで達しており、引張強さに関しては図 13 に見るように 408MPa と高く、単純圧縮工程を経由した場合に比べて約 30% の強度増加が見られた。また引張試験片の破断面について SEM 観察を行った結果、反復式塑性加工によって細かいディンプルが確認されており、これは素地の結晶粒微細化が進行した結果を反映したものである。

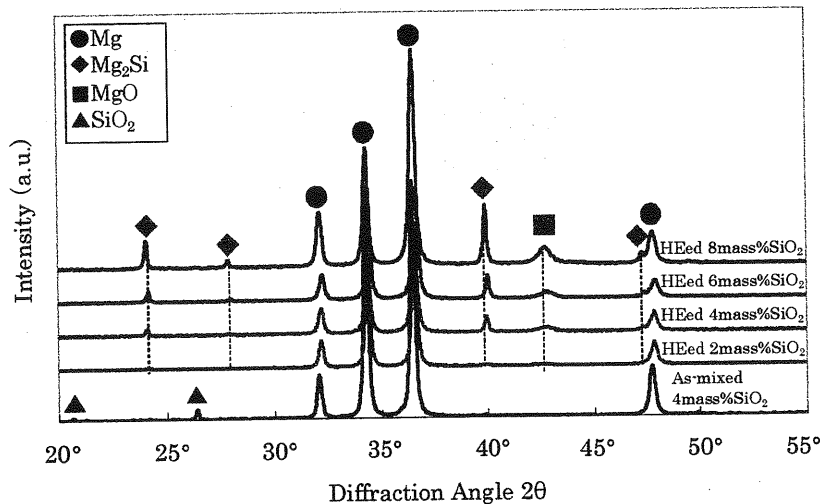


図9. 異なる SiO_2 添加量を含む出発原料を用いた場合の Mg 押出材の XRD 結果

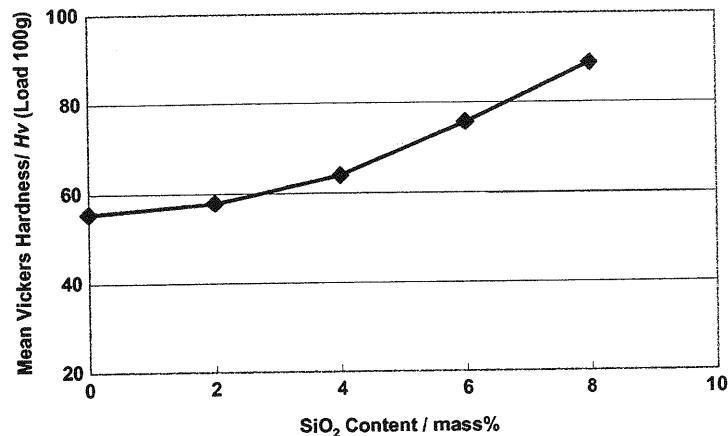


図 10. $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 粒子分散 Mg 合金のマイクロビッカース硬さに及ぼす SiO_2 添加量の影響(素地;AZ31D 合金)

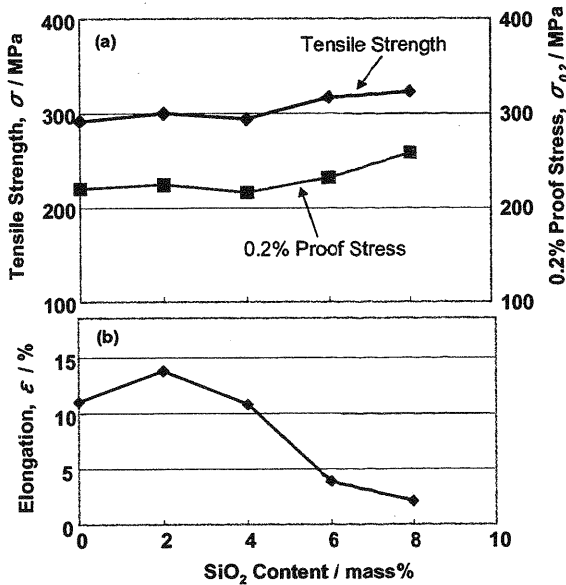


図 11. Mg₂Si/MgO 粒子分散 Mg 合金の引張強さ(a)および破断伸び(b)に及ぼす SiO₂ 添加量の影響(素地;AZ31D 合金)

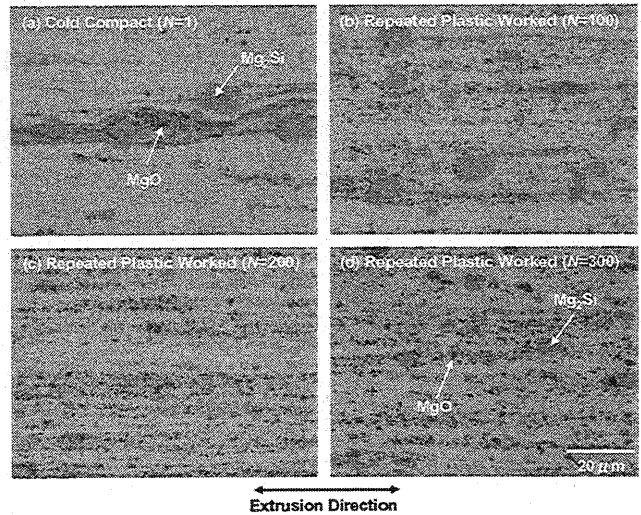


図 12. Mg₂Si/MgO 粒子分散 Mg 合金の組織構造に及ぼす反復式塑性加工量(サイクル数)の影響(原料粉末の組成;AZ31D-4mass% SiO₂)

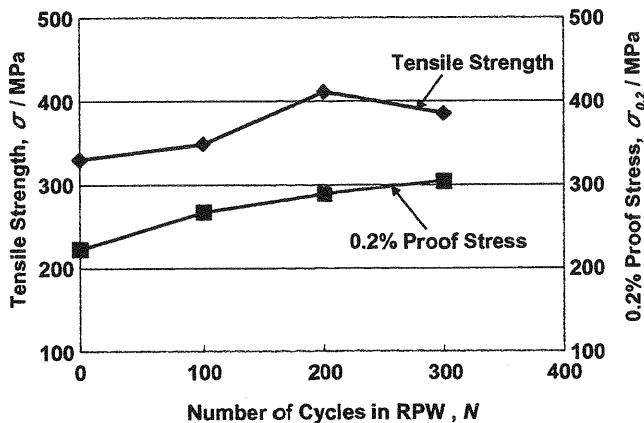


図 13. Mg₂Si/MgO 粒子分散 Mg 合金の引張強さに及ぼす反復式塑性加工量の影響(原料粉末の組成;AZ31D-4mass% SiO₂)

5. 結論

石英ガラス廃材の模擬回生材料としてシリカ(SiO₂)粉末を用いた際、熱処理過程において Mg によるシリカの還元反応(4Mg + SiO₂ → Mg₂Si + 2MgO)が進行し、それと並行して固相反応により Mg₂Si と MgO を合成できることを明らかにした。得られた Mg₂Si/MgO 粒子分散型マグネシウム合金の機械的特性は(i)温間押出加工時の塑性加工量、(ii)SiO₂ 添加量(Mg₂Si/MgO の生成量)、(iii)反復式塑性加工量に強く依存する。一例として、4mass%SiO₂ を出発原料とした場合、反復式塑性加工法を経由することによって引張強さは 400MPa、マイクロビッカース硬さは 100Hv をそれぞれ超えるような高強度マグネシウム合金を創製できることを確認した。これらの実験結果に基づき、石英ガラス廃材を本プロセスに適用する際の予想される技術課題として①SiO₂ 以外の成分・不純物の影響、②粉砕ガラス廃材の粒

子径の影響、③還元反応過程での結晶化に伴う粒子径の変化などを検討する必要がある。

謝辞

本研究を遂行するにおいて東京大学先端科学技術研究センターの都筑律子特任助手、杜文博特任研究員、梅田純子特任研究員からの多大な協力を頂戴した。

参考文献

- 1) K.Kondoh, H.Oginuma, E.Yuasa, T.Aizawa and A.Kimura: J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 48 (2001) pp.816.
- 2) K.Kondoh, H.Oginuma, R.Tsuzuki and T.Aizawa: Materials Transactions 44 (2003).
- 3) URL: <http://www.nsg.co.jp/nsg/menu/environ/2002> (Environment report 2002, Nippon Sheet Glass Co.,Ltd).