SPS法を用いた高密度石炭灰焼結体の試作および機械的特性^{*1}

金子玄洋^{1,*2} 長谷崎和洋¹ 中下明文² 角田秀昭²

¹島根大学総合理工学部

²中国電力株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 10 (2008), pp. 795-799

© 2008 The Japan Institute of Metals

Mechanical Properties of High Dense Coal Fly-Ash Bulk Materials by Plasma Spark Sintering (SPS)

Gen-yo Kaneko^{1,*2}, Kazuhiro Hasezaki¹, Akifumi Nakashita² and Hideaki Kakuda²

¹Department of Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504

²The Chugoku Electric Power Co. Inc., Hiroshima 730-8701

Coal fly-ash bulk materials were prepared by spark plasma sintering (SPS). The as-received coal fly ash produced by Misumi Power Station (The Chugoku Electric Power Co. Inc.), had an average particle size of 19 μm and contained about 2% carbon from unburned coal. The sintering temperature was 1273 K for 10 min. The mass density of the sintered compact was $2.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. After three-point flexural testing of the compact, the average flexural strength and Young's modulus were 25.6 MPa and 23.0 GPa, respectively. From the flexural strength, the Weibull modulus was found to be $m=6.13$, indicating that the compact was a typical ceramics. Fractographic examination indicated that in all specimens the fracture origin was located on the bottom surface and was not an intrinsic flaw. Vickers indentation test showed that the fracture toughness was $0.61 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ and the calculated critical flaw size c_0 , was 0.18 mm. This c_0 value was larger than that of the voids and the unburned carbon at the fracture surface. It is noteworthy that the mechanical strength of the sintered compact was not affected by the voids and unburned carbon.

(Received May 30, 2008; Accepted June 23, 2008)

Keywords: coal fly ash, spark plasma sintering, flexural strength, critical flaw size, Vickers indentation, recycling

1. 緒 言

石炭火力発電では、石炭燃焼時に大量に排出される石炭灰の有効利用が世界的に大きな問題となっている。加えて近年、石炭灰の排出量は、年々増加の一途をたどっている。そのため石炭灰の多くは、大量利用可能なコンクリート中のセメント添加材として使用されている。この用途のみでは完全に消費できず、利用されること無く廃棄されている石炭灰も多くあり、再利用つまり資源の有効利用が強く求められている。現在、土木工学の分野では、セメント、コンクリート、多孔質ブロック、人工砂利などの生産に使われており¹⁻⁵⁾、肥料の分野でも利用されている⁶⁻⁸⁾。これらは、石炭灰を単純に粉体としての利用方法であり、さらに付加価値の高い多方面での有効的な利用方法が求められている。

ところで石炭灰を大気中で焼結した場合、石炭灰中に残留する未燃カーボンの燃焼反応により二酸化炭素ガスが放出される。このガス化により焼結体内部に多数のポアが形成される。これにより石炭灰の焼結体は、強度に劣ることが報告さ

れている⁹⁾。ところでプラズマ焼結 (SPS) は、真空中短時間で高密度の焼結体を試作できる方法として知られている。そのため、未燃カーボンのガス化により発生するポアの形成を抑制し、強度劣化を防ぐ可能性がある。

そこで本研究では、SPSにより石炭灰の焼結体を試作し、その機械的特性を評価した。

2. 実 験 方 法

原料の石炭灰は、中国電力㈱三隅石炭火力発電所から排出されたものを使用した。石炭灰の平均粒径は 19 μm であり、Table 1 に化学成分を示す。特徴的として、石炭灰には微粉炭からの未燃カーボン分が、およそ 2~4 mass% 程度含まれている。

石炭灰の温度変化による相変態挙動を調べるために、これらの粉末について、理学電機㈱製の Thermo plus を用いて示差熱分析 (TG-DTA) を行った。未燃カーボンの影響を調べるために、流量 100 sccm で大気又は窒素雰囲気中の分析を行った。標準試料にはアルミナ (Al_2O_3) を使用し、1200°C までの昇温降温測定を行った。昇温および降温速度は 20 K/min とした。

^{*1} Mater. Trans. 48(2007) 3062-3065 に掲載

^{*2} 島根大学大学院生 (Graduate Student, Shimane University)

SPS にはエスエスアロイ(株)製の PLASMAN を用いた。秤量した原粉末の石炭灰を直径 10 mm 又は 100 mm の黒鉛のダイス内に入れて黒鉛パンチで挟み、減圧雰囲気 10 Pa、プレス圧力 50 MPa のもとパルス通電により加熱し、800~1100°C の目的温度まで昇温させて 10 分間保持し、その後 30 分間で常温まで冷却し、焼結体を試作した。なお、温度計測には放射温度計を用いた。焼結時の収縮特性は、SPS 上部電極の変位を測定することで行った。

このようにして得られた各焼結体の密度は、アルキメデス法により求めた。焼結体同定のための X 線回折には理学電機(株)製の RINT2500HD/PC を使用した。CuK α 線を用い、走査範囲は、 $2\theta=20\sim70$ deg で行った。組織観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)により行うとともに、Si, Al, Fe について EPMA による濃度分析を行った。SEM および EPMA は(株)日本電子製 JXA-8800M 型を用いた。

得られた焼結体の最大寸法は、直径 100 mm $\times$ 厚さ 5 mm の円盤状であり、三点曲げ試験片として、42 mm $\times$ 4.0 mm $\times$ 3.0 mm の形状で 14 本同じ焼結体から切り出した。JIS R 1601 に準拠し、島津製作所(株)製 AG-100kNG を用いてクロスヘッド速度 0.5 mm/min で三点破断曲げ試験を実施した¹⁰⁾。すべての試験片に対して、光学顕微鏡による破断面

観察を行い、破壊の起点と形態を観察した。三点曲げ試験において、ヤング率は荷重—変位曲線から評価した。曲げ強度 σ は、式(1)のワイブル分布関数を用いて、評価を行った。

$$P_f = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (1)$$

ここで P_f は破壊確率、 σ_0 は特性強度値を示す¹¹⁾。ワイブル係数 m は、強度データのばらつきを意味し、ばらつきが大きい分布を取るとき、 m の値は小さくなる。

ビッカース硬さは、JIS R 1607 に準拠し、(株)アカシ製 AAV502 を使用し、荷重 300 gf、加重時間 10 秒とした。破壊靱性値 K_{Ic} は、式(2)で与えられる。

$$K_{Ic} = 0.026 \left(\frac{E \cdot P}{C^3} \right)^{1/2} a \quad (2)$$

ここで、 E はヤング率(Pa)、 P は押し込み荷重、 C は放射状の亀裂長さの半分(m)、 a は押し込み時の圧痕長さの半分(m)を示す¹²⁾。

3. 結 果

Fig. 1 に (a) 大気中、(b) 窒素気流中での石炭灰の TG-DTA 結果を示す。(a) 大気中の DTA 曲線には、昇温時に 580, 700, 950°C に発熱ピークが観察された。一方降温時には、発熱および吸熱ピークを観察することは困難であった。したがって、この発熱ピークは不可逆反応が寄与しているものと推察される。TG 曲線においても大気中で 580°C を超えると重量減少を起し、950°C を超えると飽和した。(b) 窒素気流中の DTA 曲線では、700 および 950°C に発熱ピークが観察された。TG 曲線においても 700°C を超えると重量減少を起し、950°C を超えると飽和した。大気中のみ観察された 580°C の発熱ピークは、重量の減少からも石炭灰中に含まれる未燃カーボンの燃焼による発熱と推測される。700°C と 950°C の発熱ピークは、石炭灰中に含まれる Na₂O や K₂O の低融点アルカリ金属酸化物の蒸発もしくはガラス成分の結晶化によるものと推測される。これらの熱特性から最適な焼結条件温度としては、1000°C 以上と

Table 1 Chemical compositions of coal fly ash from Misumi Power Station.

composition	mass%
SiO ₂	63.5 $\pm$ 5.1
Al ₂ O ₃	22.5 $\pm$ 3.0
Fe ₂ O ₃	4.3 $\pm$ 1.0
CaO	1.8 $\pm$ 1.3
MgO	0.8 $\pm$ 0.4
SO ₃	0.3 $\pm$ 0.1
Na ₂ O	0.6 $\pm$ 0.3
K ₂ O	1.0 $\pm$ 0.3
C	2.0–4.0

Fig. 1 TG-DTA curves of raw powders in (a) air and (b) nitrogen flow.

判断した。

加えて、800～1100℃の範囲でSPSを実施し、石炭灰焼結体の密度を測定した。Fig. 2にSPS温度に対する焼結体の

Fig. 2 Mass density of coal fly ash prepared by SPS plotted in terms of sintering temperature.

Fig. 3 (a) SEM micrograph and (b-d) EPMA elemental distribution of sintered compact.

の密度依存性を示す。密度は1000℃以上で、 $2.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の値で飽和した。Fig. 1とFig. 2の結果から、最適なSPS条件が、真空中で1000℃であることを示唆している。

Fig. 3に1000℃のSPSによって得られた石炭灰焼結体切断面のSEM写真とEPMA元素分布を示す。亀裂やポアは、SEM観察では確認することが困難であった。(b-d)の元素分布およびX線回折結果から、石炭灰焼結体はTable 1の構成成分に一致し、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)と SiO_2 を主成分にしていることが明らかになった。SPSは真空雰囲気で行われるため、未燃カーボンの燃焼が抑制されたものと考えられ、Fig. 3の中心部に存在する60 μm程度の低検出領域は、微粉炭からの未燃カーボンを構成している可能性がある。

三点曲げ試験の後、破壊起点を同定するために光学顕微鏡を用い、14本の試験体のすべての破断面の観察を行った。

Fig. 4に、三点曲げ試験後の典型的な破面観察結果を示す。

(a)は破壊起点を示し、(b)は破面上のボイドと未燃カーボンを示す。破壊起点は底面表面に存在し、(b)のボイドや未

Fig. 5 Weibull flexural strength distribution plots for sintered compacts.

Fig. 4 The fractographic examination of sintered compact after the three point bending test. (a) fracture surface, (b) void and unburned carbon.

Fig. 6 Vickers indentation of (a) characteristic lengths of the cracks and (b) optical microphotograph in sintered compact of coal fly ash.

燃カーボン等の内部欠陥を破壊起点とする試験片は皆無であった。破面上のボイドの平均粒径は、約 $80\ \mu\text{m}$ 、未燃カーボンの平均粒径は、 $60\ \mu\text{m}$ であった。未燃カーボンの粒径は、Fig. 3(a)–(d)の低検出領域と同じであった。

Fig. 5 にすべての曲げ強度データのワイブルプロットを示す。焼結体の平均強度は $25.6\ \text{MPa}$ 、ヤング率は $23.0\ \text{GPa}$ であった。曲げ強度と破壊確率の直線関係から、最小二乗法によりワイブル係数 m は、 6.13 と計算された。この数値は、典型的な脆性材料であるセラミックスに一致する¹³⁾。

Fig. 6 にビッカース硬さ試験後の(a)圧痕のクラック長さの例、(b)焼結体圧痕の光学顕微鏡写真を示す。測定された機械的特性を、Table 2 に示す。ビッカース硬さは、 $630\text{--}680\ \text{Hv}$ であり、破壊靱性値は $0.61\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であった。許容欠陥寸法 c_0 は、式(3)で示される。

$$c_0 = \frac{K_{Ic}^2}{\pi\sigma^2} \quad (3)$$

ここで K_{Ic} と σ は、それぞれ破壊靱性値と平均三点曲げ強度を示す。これらの特性から、石炭灰焼結体の c_0 は、 $0.18\ \text{mm}$ と計算された。Fig. 4(b)で破面表面上のボイドや未燃カーボンは、この c_0 より小さい。つまり、破面観察によるボイドや未燃カーボンを破壊起点としていない観察結果と観測されるボイドや未燃カーボンの寸法と比較し許容欠陥寸法が大きいことから、SPS 焼結体中のボイドや未燃カーボンは、機械強度に悪影響を及ぼさないことが明らかになった。

4. 結 論

石炭灰の SPS によって得られた石炭灰の焼結体において、焼結特性と機械特性を評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) SPS を用いて石炭灰を 1000°C 、10 分間焼結することにより、 $2.4 \times 10^3\ \text{kg/m}^3$ の焼結密度を得た。
- (2) 平均三点曲げ強度、ヤング率はそれぞれ $25.6\ \text{MPa}$ 、 $23.0\ \text{GPa}$ の値が得られた。ワイブル係数は 6.13 であり、焼結体は、典型的なセラミックスであることを示した。
- (3) 三点曲げ試験後の焼結体の破面観察により、すべての

Table 2 Summary of mechanical properties for sintered compacts of coal fly ash prepared by SPS at 1000°C .

Material	Density $\rho\ (\text{kg/m}^3)$	Average three point bending stress $\sigma_b\ (\text{MPa})$	Average Young's modulus $E\ (\text{GPa})$
Sintered compacts of coal fly ash	2.4×10^3	25.6	23.0
	Weibull modulus m	Vickers hardness (Hv)	Fracture toughness $K_{Ic}\ (\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5})$
	6.13	630–681	0.61

試験片において破壊起点は底面表面であり、内部欠陥を起点とするものは観察されなかった。

(4) これらの測定結果から破壊靱性値 K_{Ic} は $0.61\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、計算された許容欠陥寸法 c_0 は $0.18\ \text{mm}$ と推定された。この値は、破面上の未燃カーボンやボイドよりも大きい。したがってこのことから、焼結体の強度に焼結体に含まれるボイドや未燃カーボンが悪影響を及ぼしていないことが明らかになった。

石炭灰焼結体の試験片精密加工に関し、株式会社コーク永島正人代表取締役より、多大なご支援を受けたことを感謝申し上げます。石炭灰焼結体の機械強度試験に関し、地方独立行政法人鳥取県産業技術センター機械素材研究所 無機材料科 菊井一樹科長ならびに三島栄氏に、多大なご支援を受けたことを感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. H. Lee, H. J. Kim, E. Sakai and M. Daimon: Cement and Concrete Research **33**(2003) 763–768.
- 2) A. Oner, S. Akyuz and R. Yildiz: Cement and Concrete Research **35**(2005) 1165–1171.
- 3) C. Berryman, J. Zhu, W. Jensen and M. Tadros: Cement and Concrete Research **35**(2005) 1088–1091.
- 4) M. J. McCarthy and R. K. Dhir: Fuel **84**(2005) 1423–1432.
- 5) R. S. Iyer and J. A. Scott: Conservation and Recycling **31**(2001) 217–228.
- 6) M. R. Khan and M. W. Khan: Environmental Pollution **92**(1996) 105–111.
- 7) S. K. Rautaray, B. C. Ghosh and B. N. Mittra: Bioresource Technology **90**(2003) 275–283.

- 8) L. P. Singh and Z. A. Siddiqui: *Bioresource Technology* **86** (2003) 73–78.
- 9) M. Ilic, C. Cheeseman, C. Sollars and J. Knight: *Fuel* **82** (2003) 331–336.
- 10) *Testing method for flexural strength (modulus of rupture) of fine ceramics*, (JIS R 1601, 1995).
- 11) W. Weibull: *A statistical theory of strength of materials*, (Royal Swedish Institute for engineering Research, 1939) pp. 1–45.
- 12) *Testing method for fracture toughness of high performance ceramics*, (JIS R 1607, 1990).
- 13) The Ceramic Society of Japan: *Evaluation methods of Ceramic*, (1993) p. 157.