研 究

鉄製粉末冶金材料におけるアクティブディスアセンブリー志向のリサイクル技術の開発

伊藤 傑^{☆1}, 山本 武志^{☆2}, 大槻 徹^{☆1}, 石原 慶一^{☆1}, 新宮 秀夫^{☆1}^{☆1}京都大学エネルギー科学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.^{☆2}大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

New Recyclable Materials based on the Active Dissassembly

Suguru Itou^{☆1}, Takeshi Yamamoto^{☆2}, Akira Otsuki^{☆1}, Keiichi N. Ishihara^{☆1} and P. Hideo Shingu^{☆1}^{☆1}Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆2}Fac. Eng., Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871.

Received September 17, 1999

SYNOPSIS

The purpose of this research is to propose a new recycle system of an iron, which is simpler, lower cost and lower energy consumption than the current recycle system. The concept of this system is called "active disassembly" a material includes an actuator which operates under special surroundings. Since large equipment and re-smelting will not be needed, it will be easy to recycle an iron and steel. In this research, Terbium was used as an actuator because rare earth metals have a nature of absorbing hydrogen gas and the volume change during absorbing hydrogen gas. The iron base new material was formed, which includes Tb actuator network spread into Fe particle boundary during the sintering process. The Tb actuator was triggered under hydrogen atmosphere and pulverized itself. The material showing the most suitable Tb network was Fe-2at%Tb sintered at 1673K for 600s and became embrittled after heat treatment under hydrogen atmosphere. The recycled materials can be obtained by sintering the pulverized material again at 1673K for 600s.

KEY WORDS

active disassembly, hydrogen, embrittlement

1 緒 言

鉄鋼材料のスクラップは、製鋼時に発生する自家発生スクラップと、製品として発生する市中スクラップに分類される。自家発生スクラップに関しては、既に製鋼時のリサイクルが実現されているが、市中スクラップに関しては圧縮、シャーリング、シュレッダーなどの様々な加工工程を経て、電気炉による製鋼によって行われている。その際、メッキ処理などの施されたものから鉄だけを回収するのは難しく、結果的に純鉄を混ぜることで希釈し再利用しているのが現状である。従って現在の市中スクラップのリサイクル工程では、大規模な装置と多大なエネルギーを必要とすることから、限られた設備環境を持つ企業しか行えない¹⁻³⁾。

そこで本研究では、特殊環境下でのみ脆化する金属を複合した粉末冶金材料を作製し、使用後のリサイクル工程において、特殊環境にさらすだけでほとんど機械加工を必要とせず粉砕し、その粉末を回収してもう一度焼結するというコンセプトで、新たなリサイクルシステムの開発を試みた。この

システムのメリットとして次の二つのことが上げられる。一つは粉末製品を溶解、希釈せずにリサイクルすることが可能になり、省エネルギー、省資源につながることで、もう一つは接合部品にこの材料を用いることで解体作業が容易になり、リサイクル工程の作業量の低減につながるということである。

このような解体法はアクティブディスアセンブリー⁴⁾と呼ばれており、その原理は製品がそのライフサイクルの最終段階で自ら分離解体するというものである。この実現のためには製品開発の段階で物理的な分離解体に寄与するアクチュエーターを内蔵する必要があり、製造コストの上昇は避けられない。しかし、解体時、リサイクルに要するエネルギーを低減できるので、ライフサイクルコストは低減されると考えられる。アクティブディスアセンブリーの例としては、アクチュエーターとしてバネを用い、キーとなる部分をはずすことでバネが解放されて部品がバラバラになるよう設計されたもの、また同じくアクチュエーターとして特定の溶剤にのみ溶解する熱可塑性ポリマーを用い、その溶剤を用いることで、選択

的な分離ができるようにしたものなどがあげられる。

Fig.1に具体的なフローチャートを示す。まず、鉄中にアクチュエーターとして水素化しやすい金属(Mとする)をネット状に分散させた試料を作製する。これを製品として利用した後、水素雰囲気中で高温保持することで金属Mを水素化させ、その際の体積増加によって鉄の粒界部に選択的にクラックを生じさせ、全体を粉砕させることができる。粉砕した粉は鉄であり、その周囲には金属Mが付着しているため、これを再び焼結させてはじめて同様に金属Mがネット状に分散した試料を作製することができ、再び製品として使用することができる。

本研究では、水素化しやすい金属として希土類金属のTbを選んだ。希土類金属は水素吸蔵合金として用いられている⁵⁾ように、水素との化合物を作りやすく、その際の体積増加率も大きい。なかでもTbは酸化しにくく、濡れ性がよいという特徴もあるため、今回の実験には最適であると判断した。

本研究の目的は、上記で示したリサイクルシステムが可能かどうかを調べることである。まず焼結の温度や保持時間などを変えることで、Tbがネット状に分散した試料の作製を試みた。次にその組織を持った試料が水素雰囲気中での熱処理によってどのような変化を起こすかについて組織観察などを行った。これらの結果について報告する。

2 実験方法

2.1 試料作製方法

用いた試料はいずれも市販のものであり、Fe粉は堺神戸製鋼製のアトメル300M、Tbは堺フルウチ化学製である。

Fig.1 Flow chart of this system.

まずFe粉と、あらかじめ乳鉢を用いて細かくしておいたTb粉を目的組成になるように混合した。その混合粉末を内径18mm、深さ80mmの焼入鋼製の円筒型のダイスにいれ、手動式油圧プレス機を用いて、上下方向に350MPaの荷重をかけ、直径18mm、高さ約10mmの円筒形の粉末混合ペレットを作製した。

このペレットをPseudo-HIP法⁶⁻⁸⁾を用いて焼結した。Pseudo-HIP法とは試料をヒーターとともに砂の中に埋め込み上からピストンを用いて圧力をかけることにより、試料に疑似静水圧をかけながら焼結の行える装置であり、緻密な試料を作製できるという特徴を持っている。本研究では電動式油圧プレス機を用いて100MPaの荷重をかけながら、所定の温度で所定時間保持することにより試料を作製した。

2.2 水素化処理方法

作製した試料を水素化させる方法として、水素フロー装置を用いた。Fig.2に装置の概略図に示すように、試料をいれた高温炉の中に水素を流し続け、炉の中を絶えず0.1MPaに保つことができるようになっている。この装置を用いる利点は、試料が水素を吸収して水素圧が減少し水素化が充分行えなくなることを防げるということである。本研究では、この装置で673Kで7.2ks保持することによって、試料の水素化を試みた。

3 実験結果

TbはFeに比べて高価な金属であるので、できるだけ少量のTbが試料全体をネット状に分散できるような条件を調べた。焼結温度が低いか保持時間が短い場合は全体的にTbが分散せず、また焼結温度が高いか保持時間が長い場合にはFeが粗大化してしまい、網目状に広がらない。以上のような難点を克服すべく、Tbの割合を1at%から5at%、焼結温度を1273Kおよび1673K、その温度での焼結時間を600sから7.2ksと様々に

Fig.2 Schematic drawing of a Pseudo-HIP apparatus.

条件を変えて調べた結果, 固液共存状態となる 1673K で 600s 保持したときに, 2at% という少ない量で Tb をネット状に分散させることができた. Fig.3 にその試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織写真を示す. 試料全体に Tb がネット状に分散し, そのネットの大きさが鉄の粒径である $50\mu\text{m}$ とほぼ同じであることから, 鉄の粉末界面に分散していることが分かる.

次に水素フローにより水素化を行い, その組織変化を観察した. Fig.4 a), b) に水素フロー前と水素フロー後の光学顕微鏡, および c), d) に SEM による組織観察結果を示す. 光学顕微鏡の写真から, 水素フローによって鉄の粒界部分に選択的にクラックが生じているのが分かる. また SEM の写真からは, Tb のみが微粉化し, 特に試料表面近傍では $1\mu\text{m}$ 以下の粒に粉砕されているのが分かる. これは一般的な水素吸蔵合金などに見られる微粉化現象と同じであり, 水素化に伴う体積膨張と脆化が起こっているものと言える. 特に試料表面においては内部と違って余剰空間が大きく, そのため微細な粒状になって存在したものと考えられる.

さらに水素フロー前後のビッカース硬さの変化を求めたところ, 水素フローによってビッカース硬さが 1100HV1 から 800HV1 程度まで減少していた. ここから, Tb が水素化してネット部分にクラックが生じることにより, 全体的に脆化していることが分かる.

以上の結果から, 水素フローを行うことによって Tb の部分に選択的にクラックが生じて全体的に脆化する事は分かった. しかしながら, フローチャートで示したように自ら破壊するという事は起こらなかった.

この試料を, Fig.5 に示すような餅つき型のダイスにいれ, 手動式油圧プレス機を用いて荷重をかけることで粉末状にすることができた. そこで, この方法によって回収できた粉末

Fig.3 Scanning electron microscopic images of Fe-2at%Tb sintered by the use of P-HIP, a) low magnification and b) high magnification.

Fig.4 Optical micrographs and scanning electron microscopic images of Fe-2at%Tb sintered by the use of P-HIP, a) c) as HIPed and b) d) annealed under hydrogen flow condition.

を、もう一度同じく成型して焼結した。焼結の温度、保持時間はともに、元の試料と同じく1673Kで600sとした。Fig.6に、この方法でできた試料のSEMによる組織観察結果を示す。一部分ネット部分が切れているものの、全体的にはほぼ元と同じ組織が得られた。このことから、本材料が繰り返し使用でき、繰り返し後もほぼ同じ組織を持った試料を得られることが分かった。

4 考 察

本研究においてはFig.4で示したように水素処理によって試

Fig.5 Scheme of a cemented carbide dies.

Fig.6 Scanning electron microscopic images of Fe-2at%Tb re-consolidated by the use of P-HIP after pulverizing, a) low magnification and b) high magnification.

料表面の脆化は見られるものの、それが内部におよび、自己分解するという事は起こらなかった。Fig.7に673Kで7.2ks水素フローを行った際の、試料の縦断面のSEMによる組織写真を示す。7.2ksの水素フローにおいては、200μm程度の深さまでしか水素が拡散しておらず、そのために全体的な脆化に至らなかったことが分かる。そこで、どのような条件にすれば水素が内部にまで拡散するかを以下に示す。

まず、673Kで3.6ks, 7.2ks, 14.4ks, 21.6ks および57.6ksの水素フローを行い、それぞれの場合の拡散距離 x と、時間の平方根 $t^{1/2}$ との関係をFig.8に示す。水素のTbへの拡散係数を D とすると、 x と t との間には

$$x = \sqrt{2Dt}$$

の関係⁹⁾があり、Fig.8のグラフの傾きから D を計算すると $D = 0.95 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。つまり、本研究において作成した試料において深さ1mmまで拡散させるには、約262.8ksの水素フローを行う必要がある。希土類系水素吸蔵合金として知られている LaNi_5 に対しての水素の拡散定数の文献値¹⁰⁾ は $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (423K) となっており、本研究で得られた値は温度が高い

Fig.7 Scanning electron microscopic image of cross section vertical to hydrogen diffusion in Fe-2at%Tb after hydrogen heat treatment.

Fig.8 Diffusion distance vs. $t^{1/2}$.

にも関わらず, それに比べて2桁ほど小さい。また文献に示されている α 鉄中の水素の拡散係数¹¹⁾は $1.93 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (673K)となっており, 水素のTbへの拡散が水素化を律速することがわかる。

また水素吸蔵合金そのものをリサイクルを目的とした材料に使うことも考えられるが, 分散させたほうがコストも低くなり, 製品の機械的強度を保持できるというメリットがある。実際に, 水素熱処理前のFe-2at%Tbについて圧縮試験を行ったところ, マトリックスである鉄に比べて, 降伏応力・破壊応力ともに若干の上昇がみられた。同時に10%をこえる歪みも生じているので, 加工性についての問題もないと思われ, 機械的特性の変化が少ないことがわかった。

以上のことから, 今回示したシステムの実現のためには, 水素の拡散係数の大きい金属をアクチュエーターとして用い自己粉碎を起こさせることが必要であると考えられる。さらに, 今後広く工業的に受け入れられるためには, 単価が安いことも求められる。例としてはミッシュメタルや, 希土類系, およびTi系水素吸蔵合金などが考えられる。

5 ま と め

- (1) Fe-2at%Tbにおいて, 1673Kで600sという焼結条件において希土類金属のTbがFeの一次粒界上にネット状に分散している組織をもった試料が作製された。
- (2) (1)で作成できた試料について, 水素雰囲気中で熱処理を行うことによりTbの部分だけに選択的にクラックが生じ, 試料の全体的な脆化が見られた。
- (3) 脆化した試料を粉碎したあと, もう一度焼結することで, 元と同様の組織を有する試料を作製することができた。

謝 辞

本研究は日本学術振興会 未来開拓学術研究推進事業におけ

るプロジェクト「環境負荷低減を目的とした新しい自律分散型都市エネルギーシステム」(プロジェクト番号: JSPS-RFTF 97P01002)の一環として行われました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 坂田直紀: "鉄鋼業におけるリサイクルの現状と課題", 日本鉄鋼協会白石記念講座資料, (1992.11.27).
- 2) A.W.Crmb and R.J.Fruhan: I&SM, 18(1991)11.
- 3) 出向井ら: "金属スクラップからの不純物の除去", 日本金属学会, (1990.1.25).
- 4) C.B.Boks and E.Tempelman: "Final report of the Delphi study on future disassembly and recycling technology for the electronics and automotive industry", TU Delft April, (1997).
- 5) 内田裕久, 久慈俊郎: 希土類系水素吸蔵合金, 金属 1, Vol.68, No.1, pp.29.
- 6) 新宮秀夫: "ニューセラミックス", 2(1990)670.
- 7) P.H.Shingu and K.N.Ishihara: "A pseudo-HIP process applicable for the near-net-shape synthesis of inter-metallic compounds", J. Jpn. Soc. Powder Powder-Metall. (Japan), 37(1990)670-673.
- 8) T.Yamamoto, A.Otsuki, K.Ishihara and P.H.Shingu: "Synthesis of near net shape high density TiB/Ti composite", Mater. Sci. Eng., A239-240(1997)647-651.
- 9) 竹内伸, 井野博満, 古林英一: "金属材料の物理", 日刊工業新聞社, (1992)37-38.
- 10) C.A.Ward, B.Farahkhsh and R.D.Venter: "Absorption Rate at the Hydrogen-Metal", Z. Phys. Chem. Neue Folge, 147(1986)89-101.
- 11) E.Fromm, H.Speck, H.Jehn and G.Horz: "Physik Daten (Physics data.)" Karlsruhe: Fach informations zentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Nr.5-13(1981).