Mechanical properties of spark plasma sintering body using alumite sludge and clay

○学 南竹 哲博 (琉球大院)

正 福本 功 (琉球大) 正 神田 康行 (琉球大)

Tetsuhiro MINAMITAKE, Graduate school, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa

Isao FUKUMOTO, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa

Yasuyuki KANDA, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa

Key Words: Alumite sludge, Clay, Spark plasuma sintering, Composite material

1. 緒言

アルミサッシに表面処理を施す過程で発生するアルミトスラッジは現在、年間数万トンが産業廃棄物として処理されている。本研究ではアルミトスラッジに熱処理を施した α アルミナスラッジ⁽¹⁾を用いて、放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering, 以下 SPS と称す) により焼結体を作製し、その機械的性質について検討した。その際、粘土の液相焼結を利用した複合材料の焼結体の場合と、 α アルミナスラッジ単体の場合は粒子サイズを変化させた固相焼結の場合について検討を行った。粘土は沖縄県内に大量に存在するクチャ粘土を用いた。

2. 実験材料及び実験方法

アルミトスラッジは、電気炉を用いて 1573K で熱処理を施し、結晶構造を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ としたものをを用いた。またクチャ粘土は水簾を行った後、1073K で 2 時間保持の仮焼成を行い、結晶水を除いた。各材料の化学組成を表 1、表 2 に示す。

材料の粉碎には自動乳鉢と遊星ボールミルを用いた。自動乳鉢は試料 100g を 1 時間、遊星ボールミルは、試料を計量カップで 100ml、直径 6mm のアルミナボールを 100ml、水を 120ml 入れ、回転数 300rpm、15 分湿式で粉碎を行った。

焼結は放電プラズマ焼結装置 (住友石炭鉱業, SPS-2050) を用い、加圧保持後、所定の温度で焼成を行い、焼結体を作製した。図 1 に SPS の概略図を示す。焼成条件は、複合材料の場合、 α アルミナスラッジと粘土を重量比 7:3, 8:2 で混合し、焼成温度を 1273~1573K、加圧力 40MPa、昇温時間 30 分、保持時間 15 分、真空中にて焼成した。また α アルミナスラッジ単体の場合は、焼成温度を 1473K~1673K、その他は複合材料と同様の条件で焼結体を作製した。

焼結体の評価には三点曲げ試験、ビッカース硬さ試験、密度測定、光学顕微鏡観察、X 線回折を行い、それぞれの機械的性質について検討した。

3. 実験結果及び考察

最初に複合材料を作成し、機械的性質について検討した。クチャ粘土は 1150℃以上で熔融することから⁽²⁾、アルミナ粒子を結合させるバインダーの効果を期待して、 α アルミナスラッジと粘土の混合比を 7:3 とした。焼成温度を 1273~1573K の範囲において変化させたときの曲げ強度の結果を図 2 に示す。曲げ強度は焼成温度上昇に伴い、増加する傾向を示した。次に、焼成温度 1573K で最も高い曲げ強度 (187MPa) を示した複合材料の X 線回折を図 3 に示す。図

Table 1 Chemical components of Kucha Clay (mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.Loss
55.9	16.9	7.8	2.7	2.8	1.3	3.3	9.3

Table 2 Chemical components of α Alumina sludge (mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Ig.Loss
0.99	91.2	0.3	0.02	0.21	0.71	6.57

Fig.1 Schematic drawing of SPS

Fig.2 Relationship between flexural strength and firing temperature

Fig.3 X-ray diffraction of Composite material

に示すように $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ のピークが多く認められた。このことは、 α アルミナスラッジの $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ が焼結後もそのまま残留していることから、クチャ粘土の溶融による化合物の生成は生じなかったことを示している。すなわち、焼成温度が高くなることにより、クチャ粘土の溶融が進行し、 α アルミナスラッジ粒子間の空孔に浸透し、 α アルミナ粒子を強固に固定化するため、焼結が促進され強度の向上に寄与したと思われる。さらに、 α アルミナスラッジの配合を増加させた 8:2 の混合比の複合材料を 1673K で焼成させた焼結体の曲げ強度は 221MPa とさらに向上した。

次に、 α アルミナスラッジ単体の機械的性質について検討した。 α アルミナスラッジ単体についてはスラッジ粒子の粒径の相違による固相焼結の進み方の程度について知るため、図 4 に示す粉碎方法によって未粉碎(平均粒径 7.6 μm)、自動乳鉢(平均粒径 3.6 μm)、遊星ボールミル(平均粒径 2.2 μm)の 3 種類の粒径の異なる材料を準備し、それぞれ 1473K~1673K の範囲で SPS 焼結を行った。

図 5 は未粉碎のときの焼成温度と曲げ強度の関係を示す。曲げ強度は温度上昇とともに増加し、1673K のときに 318MPa と高い値を得た。次に自動乳鉢粉碎のときの焼成温度と曲げ強度の関係を図 6 に示す。自動乳鉢粉碎では 1623K のときに 353MPa と高い曲げ強度を得た。また、図 5 と図 6 を比較してみると、1573K のとき未粉碎では 140MPa であるのに対し、自動乳鉢粉碎では 305MPa と高い曲げ強度を示していることが分かる。このことから、 α アルミナ粒子の粒径が小さくなることによって焼結が進みやすくなっていると考えられる。次に、遊星ボールミル粉碎のときの焼成温度と曲げ強度の関係を図 7 に示す。遊星ボールミル粉碎では 1573K のときに 402MPa と 3 つのタイプの中で最も高い曲げ強度を得た。このことから、粒径の大きさが固相焼結において最も大きな影響を与えていることが分かる。

また、一番高い曲げ強度を示した遊星ボールミル粉碎の 1573K 時の焼結体の密度は 3.8 であり、市販のアルミナ高純度 99.99% の密度 3.85~3.99 と比較して非常に近い値を示している。このことから、産業廃棄物であるアルマイトスラッジであっても熱処理を施し α アルミナスラッジとすることにより、放電プラズマ焼結法により、極めて高い曲げ強度が得られることが明らかになった。

4. 結言

放電プラズマ焼結法を用いて、アルマイトスラッジに熱処理を施した α アルミナスラッジと粘土を複合化させた焼結体と α アルミナスラッジ単体の焼結体の機械的性質について検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) α アルミナスラッジと粘土を 7:3 で混合した複合材料は、焼成温度の上昇に伴い、曲げ強度も増加し、8:2 ではさらに向上した。
- (2) α アルミナスラッジを用いた焼結体は、密度が通常のアルミナと同程度であり、遊星ボールミル粉碎することで、焼成温度 1573K のときに曲げ強度は 402MPa と最も高い値を示し、セラミックス材料として極めて有望である。

文献

- 1) 福本 功, 与那覇 勉, 軽金属, Vol.46, No.11(1996), pp.564-569
- 2) Isao FUKUMOTO, Yasuyuki KANDA, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.3, No.5(2009), pp.739-747

Fig.4 Comparison of grain size for different crushing method

Fig.5 Relationship between flexural strength and firing temperature using untreated alumina sludge

Fig.6 Relationship between flexural strength and firing temperature using automatic mortar alumina sludge

Fig.7 Relationship between flexural strength and firing temperature using planetary ball mill alumina sludge