研究論文

熔融塩法によるアルミニウム基複合材料からの アルミニウムの回収*

井上 哲雄**・稲吉 裕***・兼松 秀行**
国枝 義彦**・林 茂雄****・沖 猛雄*****

The recovery of aluminum from aluminum matrix composites by a molten salt process*

Tetsuo INOUE**, Hiroshi INAYOSHI***, Hideyuki KANEMATSU**
Yoshihiko KUNIEDA**, Shigeo HAYASHI**** and Takeo OKI*****

In order to develop the recycling process of aluminum, the recovery of aluminum and the removal behaviors of reinforced materials from aluminum matrix composites have been investigated experimentally by using molten salt process, and its mechanism have been discussed. $\text{Si}_3\text{N}_4/2024$ and $\text{SiC}/6061$ aluminum composites $\text{SiC}/\text{Al-Si}$ alloy composite containing K_2TiO_3 and Al_2O_3 were used samples. These aluminum matrix composites were treated in equimolar KCl-NaCl molten salts involving NaF , KF and LiF at 1033 K and the extent of the separation of various components was measured by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electron probe microanalysis (EPMA) respectively. The results indicated that various components of the composite specimens were eliminated from these composites by being transferred into molten salts. The extent of elimination of carbide and nitride components was different from oxide components, such as Al_2O_3 .

Keywords: recycling process, molten salt, aluminum matrix composite, reinforced materials, recovery

(Received July 31, 1995)

1. 緒 言

資源枯渇化や環境破壊が叫ばれる現在において、種々の金属材料のリサイクリング技術の確立はますます重要となってきた^{1)~4)}。とりわけアルミニウムおよびその合金⁵⁾は、二次合金地金の製造コストが一次合金地金の製造コストに比べてかなり低いため、そのリサイクリング技術の確立が急務となっている。

また、アルミニウムおよびその合金は比強度が高いため、自動車、航空機等の輸送機器の部材として使用される量が増大してきており、使用後のスクラップ材料もそれとともに増大し、そのスクラップアルミニウムのリサイクリングにおいては鉄分などの不純物の低減およびそれらの除去方法の確立が大きな課題となっている⁶⁾。

さらに近年では、セラミックス等の特性と非金属材料の特性との両方の性質を備え合わせた複合材料としての

需要が増加し、それに伴い増えつつある使用済複合材料のリサイクリング等⁷⁾その有効利用方法の早急な確立が望まれている。しかしながら、その廃棄物有効利用および金属部の分離回収技術はほとんど未開発の分野であり、近年報告^{8),9)}されつつあるが、いまだ具体的かつ有効なリサイクル技術は確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、アルミニウム合金からの不純物の低減および除去方法、さらに分散強化および繊維強化複合材料からの強化材の除去方法の確立をめざし、構造用材料の代表的なセラミックス強化アルミニウム基複合材料を試料とし、ハライド系熔融塩中にて処理を行った。そしてアルミニウム基複合材料からの金属アルミニウムの分離回収を行い、新しいリサイクリング技術の確立のための基礎的な考え方およびその検討を行った。

* 軽金属第86回春期大会(平成6年5月)にて一部発表。

** 鈴鹿工業高等専門学校(鈴鹿市)。Suzuka College of Technology (Suzuka-shi, Mie)。

*** 鈴鹿工業高等専門学校専攻科学生(鈴鹿市)[現在:東京エレクトロンFE(府中市)]。Student of Advanced Course, Suzuka College of Technology (Suzuka-shi, Mie) [Present: Tokyo Electron FE Co., (Fuchu-shi, Tokyo)]。

**** 三重県窯業試験場(四日市市)。Mie Prefectural Ceramic Research Institute (Yokkaichi-shi, Mie)。

***** 名古屋大学工学部(名古屋市)[現在:同大名誉教授]。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi) [Present: Professor emeritus]。

Table 1 Chemical compositions of samples (mass%)

Sample	Si	Cu	Mg	Cr	Components
1	0.4-0.8	0.15-0.40	0.8-1.2	0.04-0.35	SiC VT=20%
2	<0.5	3.8-4.9	1.2-1.8	<0.1	Si ₃ N ₄ VT=30%
3	6.5-7.5	0.2	0.2-0.4		K ₂ TiO ₃ , Al ₂ O ₃ , SiC VT=30%

1: SiC /Al-Mg-Si(6061)/IM
 2: Si₃N₄ /Al-Cu (2024)/PM
 3: K₂TiO₃, Al₂O₃, SiC/Al-Si (AC4C)/IM

analytical conditions

XRD : Cu anode, 40kV, 20mA, 8deg./ min.

XPS : 7kV, 30mA

EDX : 20kV, 2x10⁻¹⁰A, W.D. 15mm

Fig. 1 Flow chart of molten salt process.

2. 試料および実験方法

2.1 供試材

実験にはマトリックスおよび強化材成分の異なる3種類の試料を用いた。その化学組成および各強化材の体積率をTable 1に示す。試料1は6061アルミニウム合金をマトリックスとし、強化材としてSiC ウィスカ (βタイプ, 径0.3~0.6 μm, 長さ5~15 μm) を約20%含んだ材料, 試料2は2024アルミニウム合金をマトリックスとし、強化材としてSi₃N₄ ウィスカ (径0.3~0.8 μm, 長さ約10 μm) を約30%含んだ材料, 試料3はAC4C合金にK₂TiO₃, Al₂O₃ およびSiC_p (それぞれ平均粒子径0.3~0.8 μm) を全体で約30%含んだ材料である。

2.2 試験方法

それぞれの鋳塊から約15グラムを切出し1回当たりの処理に供した。使用した塩は等モルのNaCl-KCl浴を基本とし, これにNaF, KF, LiFなどのアルカリフルオ

(a)

(b)

Fig. 2 Aluminum alloy treated for 3.6 ks in molten salt; (a) in KCl-NaCl salt and (b) in KCl-NaCl salt with 10%NaF.

ライドを加えたものを用いた。この組成を持つ混合塩を1073 Kにて1.8 ks加熱溶解し, 塩に含まれる水分を充分除去した後実験に用いた。処理時間は熔融確認後0.9 ks~9 ksとした。本実験はFig. 1に示す手順にて行い, 処理後の試料を板状に切出した後X線回折(XRD), X線光電子分析(XPS)およびエネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDX)等を用いて分離度を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 X線回折による分離度の評価

Fig. 2に熔融塩処理におけるふっ化物の添加効果を示す。(a)はKCl-NaCl等モル塩のみで処理を行った後取出したアルミニウム, (b)は10%NaFを添加した塩にて処理を行った後取出したアルミニウムの外観の写真である。ふっ化物を添加していない塩では, (a)に示すように回収したアルミニウムが, 凝固した塩と混合した状態となり一塊のアルミニウムとして回収することが不可能であった。しかし, 10%NaFを添加した塩にて処理を行った場合, 取出したアルミニウムは(b)に示すように金属光沢をした一塊のアルミニウムとして回収することができた。したがって, 以後本熔融塩処理においてはす

べつに化合物添加 KCl-NaCl 等モル塩を用いることとした。

Fig. 3 に本熔融塩処理を行った試料 1 の XRD 図形を示す。測定条件は Fig. 1 に示したとおりである。(a) は未処理材, (b), (c) はそれぞれ 5% および 10% NaF を含んだ熔融塩にて処理を行ったものである。未処理材には○で示したマトリックスであるアルミニウムのピーク以外に, 強化材として複合されている◇で示した SiC のピークが現れ, その存在が認められる。ところが, 熔融塩で処理した試料には SiC のピークは, (b), (c) ともに認められず, 得られたアルミニウム中には存在していないことがわかる。**Fig. 4** には各種ふっ化物を添加した熔融塩で 3.6 ks 処理した同試料の XPS スペクトルの 95 eV~110 eV 範囲を示す。未処理材には 101 eV 付近に顕著なピークが認められる。これはシリコンの炭化物による化学シフトによるもので SiC に対応する。他の (b)~(e) の熔融塩処理剤にはこのような顕著なピークは認められず, 103 eV 付近のシリコンの酸化物 (SiO_2) によるピークと, 98~99 eV 付近の $\text{Si}_{2p_{3/2}}$ の金属シリコンのピークが若干認められるだけである。すなわち各種ふっ化物を含んだ熔融塩で処理を行うことにより, 強化材として複合化されていた SiC 成分はほとんどマトリックスのアルミニウム中から取り除かれ, 熔融塩中に分散し

ていることがわかる。しかし, 10% NaF 添加の処理 (b) においてはほとんど完全に除去されているが, それ以外のふっ化物添加熔融塩処理ではシリコンの酸化物や金属シリコンの存在を示すピークが認められ, 完全な分離は

Fig. 4 XPS spectrum of $\text{SiC}_w/6061$ composite: retention time for 3.6 ks. (a) non treated, (b) treated by 10% NaF salt, (c) treated by 5% NaF salt, (d) treated by 10% LiF salt and (e) treated by 10% KF salt.

Fig. 3 XRD pattern of $\text{SiC}_w/6061$ composite: retention time for 3.6 ks. (a) non treated, (b) treated by 5% NaF salt and (c) treated by 10% NaF salt; ○: Al, ◇: SiC.

Fig. 5 XRD pattern of $\text{Si}_3\text{N}_{4w}/2024$ composite: retention time for 3.6 ks. (a) non treated, (b) treated by 10% NaF salt and (c) molten salt after treated; ○: Al, △: Si_3N_4 .

困難であった。

Fig. 5 に試料 2 の XRD 図形を示す。(a)は未処理材、(b)は10%NaFを添加した熔融塩にて処理した試料、(c)はその処理後の熔融塩の回折図形である。未処理材にはマトリックスのAlのピークとともに、強化材として複合されている Si_3N_4 のピークが認められる。しかし、熔融塩処理材ではマトリックスのAlのピークのみが観察され、未処理材で現れた Si_3N_4 のピークは認められない。

一方、処理後の熔融塩の回折図形中には、強化材成分として複合化されていた Si_3N_4 のピークが認められ、熔融塩内でのその存在が確認される。これは複合材料を本熔融塩処理することにより、マトリックス内に複合化されていたセラミックス成分は塩内に分散されるという事実を示唆している。Fig. 6 に窒化けい素、試料 2 および 10%NaFを含む熔融塩にて3.6 ks 処理した同試料の XPS スペクトルの145 eV~160 eV 範囲を示す。(a)の窒化けい素には153~154 eV 付近に顕著なピークが認められる。これはシリコンの窒化物による化学シフトによるもので Si_3N_4 に対応する。(b)の未処理材には同結合エネルギーの所に顕著なピークが観察され、窒化けい素の存在が確認できるが、熔融塩処理を行うと、(c)に示すように窒化けい素の存在を示すピークは消滅し、強化材成分の分離が行われたことがわかる。

Fig. 7 に試料 3 を10%NaFを含んだ熔融塩にて処理

Fig. 6 XPS spectra of Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_{4w}/2024$ composite: retention time for 3.6 ks. (a) Si_3N_4 non treated, (b) non treated and (c) treated by 10% NaF salt.

を行った試料の XRD 図形を示す。(a)は未処理材、(b)は熔融確認後撹拌しすぐに取出した試料、(c)は撹拌処理後0.9 ks 炉内保持後取出した試料、(d)は同 9 ks 保持後取出した試料である。未処理材にはマトリックスであるアルミニウム (○) および強化材成分であるチタン酸

Fig. 7 XRD pattern of Al_2O_3 , K_2TiO_3 and $\text{SiC}/\text{AC4C}$ composite treated by salt with 10% NaF; (a) non treated, (b) cooled just after agitation, (c) 0.9 ks after agitation and (d) 9 ks after agitation; ○: Al, ☆: Al_2O_3 , □: K_2TiO_3 , ▽: Si.

Fig. 8 Molten salt treated for 3.6 ks at 1033 K; (a) treated in pure aluminum and (b) treated in $\text{SiC}_w/6061$ composite.

カリウム (□) とアルミナ (☆) の存在を示すピーク、ならびに母材の合金成分であるシリコン (▽) のピークがそれぞれ認められる。熔融撹拌後すぐに空冷した試料 (b)、撹拌後0.9 ks 保持した試料 (c) および 9 ks 保持した試料 (d) すべてにおいて、チタン酸カリウムの存在は認められず本熔融塩処理時間の長短には無関係に、マトリックスから除去されることがわかる。しかし、約43°にピークを持つアルミナについては、(b)においては除去されておらず、熔融撹拌後ある一定時間 (0.9 ks 以上) 熔融塩内に保持することにより、(c)または(d)に示すように除去可能になることがわかる。これは K_2TiO_3 と Al_2O_3 のマトリックスである AC4C 材に対する濡れ性の差に起因すると考えられる。約48°および57°に現れるシリコンに対応する二つのピークは、マトリックスの AC4C 材に合金元素として含まれるものであり、第二相として析出せずに固溶される元素は本熔融塩法にて分離・除去することは不可能であることが判明した。したがって、本法ではアルミニウム合金として回収可能であることがわかる。

3.2 処理後の熔融塩の X 線回折図形

Fig. 8 に本実験に用いた KCl-NaCl 系熔融塩の1033 K-3.6 ks 処理後の色調変化写真を示す。純アルミニウム (AA1050) を処理した塩は(a)のように白色を呈し、塩内に不純物等を含有したことを示す色の変化が認められない。しかし試料1の複合材料処理後の塩(b)は、塩内に強化材成分を取込んだために黒みがかった灰色に変化する。このように本熔融塩処理で塩の色が変化することにより、塩中に強化材成分が分離され取込まれ、試料として用いた複合材料中にはそれらがなくなり、マトリックスのみのアルミニウム合金として回収可能であることがわかる。

Fig. 9 に Fig. 7 の処理を行った塩を水に溶解し、塩内に含まれている含有物のみを取出した成分の XRD 図形を示す。(a)は熔融確認後撹拌しすぐに冷却した塩、(b)、(c) および (d) は撹拌処理後それぞれ0.9 ks, 3.6 ks

および 9 ks 保持後冷却した塩である。(a)~(d)のいずれにも、強化材成分として複合材料に含まれていた K_2TiO_3 と Al_2O_3 の存在が認められ、本熔融塩処理によりそれらが塩の中に取り込まれていることが確認できる。また、処理時間が長いほど K_2TiO_3 および Al_2O_3 のピーク強度が大きくなる傾向を示し、保持時間を長くすることにより分離される強化材成分の割合が増加することが考えられる。さらに、Fig. 6(b)に示したように撹拌後すぐ冷却した試料では Al_2O_3 のピークが認められ、撹拌後一定時間熔融塩中に保持する必要性を述べたが、この図より塩内にも Al_2O_3 の存在を示すピークが多く認められている。このことより試料が塩中で熔融すると、強化材はただちに熔融塩と触れ、撹拌により塩内に取り込まれていくと考えることができる。

3.3 EDX によるミクロ組織分析

Fig. 10~Fig. 12 に試料1の SEM 観察像と併せて EDX 分析結果を示す。Fig. 10は未処理材、Fig. 11は未

Fig. 9 XRD spectra for materials in salts filtrated with water; (a) cooled just after agitation, (b) 0.9 ks after agitation, (c) 3.6 ks after agitation and (d) 9 ks after agitation; ☆: Al_2O_3 , □: K_2TiO_3 .

Fig. 10 EDX profile of $SiC_w/6061$ composite sample.

Fig. 11 EDX profile of 6061 region of the sample.

Fig. 12 EDX profile of SiC_w/6061 composite for 3.6 ks after agitation with 10% NaF salt.

処理材ではあるが強化材成分を含有しないマトリックス部分および Fig. 12は本系熔融塩処理を行った後の試料である。Fig. 10において白く析出物のように存在するのが、強化材として複合されている SiC (EDX 分析結果①) であり、黒い部分がマトリックスの 6061 合金 (EDX 分析結果②) である。マトリックス部の EDX 分析結果②において Si と C のピークが認められるが、計測器の X 線ビームを最小に絞って測定したので、周辺の SiC 成分を検出したものと考えられる。Fig. 11に示すマトリックス部においては、SEM 像、EDX 分析結果③のどちらも強化材成分の存在が認められない。Fig. 12に示す熔融塩処理後の試料においても、Fig. 11と同様に SEM 像、EDX 分析結果④いずれにも強化材成分 (SiC) の存在が認められず、Fig. 3 および Fig. 4 にも示したように、本熔融塩処理によりアルミニウム合金マトリックスから強化材が取り除かれていることが確認できる。

4. 結 言

十分に脱水処理を施したふっ化物添加 KCl-NaCl 系熔融塩を用いてアルミニウム基複合材料を処理することにより、強化材として添加されているセラミックス成分

を分離、除去し、マトリックス成分であるアルミニウム合金を回収することができた。また、除去された強化材成分は冷却後の塩内に存在していることが XRD 分析等により明らかとなった。

本研究の一部は、(財)軽金属奨学会および(財)東海産業技術振興財団の助成金により実施いたしました。ここに御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 南條道夫, 佐藤修彰: 資源素材学会誌, 105 (1989), 17.
- 2) 中村 崇: 日本金属学会報, 30 (1991), 706.
- 3) Ray D. Peterson: J of Metals, Feb. (1995), 28.
- 4) 中村 崇: 熔融塩, 35 (1992), 81.
- 5) 山本龍太郎: 資源素材学会誌, 107 (1991), 95.
- 6) 軽金属学会第42回シンポジウムテキスト「アルミニウムをめぐる環境, リサイクル問題の今後の展開」, (1993), 31.
- 7) David M. Schuster, Michael D. Skibo etc: J. of Metals, May (1993), 26.
- 8) T. Inoue, H. Kanematsu and T. Oki: Proc. Intern. Conf. on Proces. Mater. Properties, 755, (1993) TMS & MMIJ.
- 9) T. Inoue, H. Kanematsu and T. Oki: Proc. 9th Intern. Symp. on Molten Salts, 646 (1994), ECS.