種々のアルミニウムドロスの微細構造

福本 信次*・波々伯部朋子**・椿野 晴繁*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 8 (2000), pp. 392-397

Microstructures of various aluminum dross

Shinji FUKUMOTO*, Tomoko HOOKABE** and Harushige TSUBAKINO*

Microstructures of various aluminum dross generated from the aluminum scraps of 1000, 5000 and 6000 series alloys that were recovered individually were observed by an optical microscope, an electron probe microanalyzer (EPMA) and a transmission electron microscope (TEM). Various oxides such as MgO , Fe_3O_4 and SiO_2 in addition to metallic Al, AlN and Al_2O_3 were identified in the dross by X-ray diffraction analysis. Particularly, the formation of MgO and Al_2MgO_4 were marked in the 5000 and 6000 dross since Mg and Si are main additional elements in 5000 and 6000 aluminum alloys. Comparatively large blocks whose size was several tens mm were mainly composed of aluminum. Some inclusions such as Al_5Fe , Al_3Fe and $\alpha\text{-Al-Fe-Si}$ and a lot of filmy oxides and porosities were formed in the block. In the case of small particles in 1000 dross whose size was below several mm, Al_2O_3 was formed at the surface and AlN layer was formed in the interior side of Al_2O_3 layer. In 5000 dross, there was MgO or Al_2MgO_4 at the outermost layer of the dross powder.

(Received February 28, 2000)

Keywords: aluminum dross, microstructures, oxide, AlN

1. 緒 言

日本におけるアルミニウムの使用量は年々増加しており、年間約400万トンと金属材料としては鉄について多く使用されている。アルミニウムの二次地金製造に要するエネルギーの少なさはよく知られるところであり、そのためアルミニウム合金はリサイクルの最も促進されている金属材料といえるであろう。ただし、アルミニウム溶解時に生じるアルミニウムドロス（以下ドロス）問題が、ここ数年急に脚光を浴び始めている^{1)~3)}。ドロスはスクラップ、リターン材、ペースメタルの溶解時に顕著に発生し、主として、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、その他さまざまな窒化物、酸化物、塩化物などで構成されている。この中のいくつかの化合物がドロスを埋立て投棄した際に、水分（雨水など）と反応し、有害なガスを発生することが問題となっている^{4)~6)}。そこであらかじめドロスを水に浸漬し、安価に有害化合物を加水分解させる水処理法が考えられている。しかしながら、ドロスは発生場所、スクラップの種類・状態などによって成分が異なり、大量かつ効率的に水処理できないのが現状である。しかもドロスの微細構造についてはほとんど明らかになっておらず、AlN生成実験に関して報告⁷⁾されている程度である。

そこで本研究では、1000, 5000および6000系のアルミニウムスクラップから採取したドロス、および一般的なドロスとして展伸材から採取した混合ドロスの断面組織観察を行い、ドロスの微細組織ならびに化合物の分布状態を調べた。

2. 実験方法

合金系別に分別した1000, 5000および6000系のアルミニウム合金リターン材の再溶解時に発生したドロスを、光学顕微鏡およびEPMA観察に用いた。これらのドロスは993~1153 Kの溶湯から採取後、搾り機（MADOC）によって一回搾ったものである。これら1000, 5000および6000系ドロスの蛍光X線分光法によって分析した化学組成をTable 1に示す。またTable 2には1000系ドロスおよび合金系別に分別していないアルミニウム合金展伸材から得られた混合ドロスの化学組成を示す。これらドロスは一回搾った後、攪拌混合した粉末状のものである。これらは透過型電子顕微鏡（TEM）観察に用いた。各ドロス中のAlN量はケルダール法を用いて、発生したアンモニア量をAlNに換算したものである。

各ドロスを樹脂に埋入後、エメリー紙で#2000まで乾式研磨、その後ダイヤモンド砥粒（4 μm ）で速やかに仕上げた。この断面を光学顕微鏡観察およびEPMAによる観察・分析を行った。なおEPMA観察には試料に白金蒸着を行った。TEM観察用の試料は、樹脂に埋入後、マイクロームにて試料を切出し、炭素蒸着を行った。日本電子製JEM-2010を用い、加速電圧200 kVで観察した。またTEM付属のエネルギー分散X線分光装置（EDS）を用いて、元素分析を行った。X線回折（XRD）によって各ドロスの相間定もあわせて行った。

* 姫路工業大学工学部（〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167）。Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology (2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201).

** 姫路工業大学大学院（姫路市）〔現在：㈱三菱電機コントロールソフトウェア（神戸市）〕。Graduate school of Himeji Institute of Technology (Himeji-shi, Hyogo) [present: Mitsubishi Electric Control Software Co. Ltd. (Kobe-shi, Hyogo)].

Table 1 Chemical composition of dross squeezed by MADOC (mass%)

	AlN	Al	Fe	K	Cl	Ca	Zn	Mg	Si	Cu	S	Zr	P	Ni	Na	Cr	Ti
1000	2.7	90	2.2	0.86	0.47	2.2	1.3	0.16	1.0	—	0.57	—	0.52	—	0.4	—	—
5000	7.6	60	1.6	12	13	1.9	0.15	9.8	0.17	0.75	0.46	0.07	0.2	0.09	—	0.31	—
6000	8.4	81	2.0	1.8	1.7	0.79	0.47	4.6	3.5	—	1.2	—	—	1.1	—	—	1.1

Table 2 Chemical composition of dross after sieving (mass%)

	Al	Mg	AlN	Al ₄ C ₃	Cl
Wrought products alloy	35.3	0.87	1.2	1.14	2.2
1000	40.7	0.23	2.3	0.19	0.78

Fig. 1 XRD patterns of 1000 and 5000 series aluminum dross.

3. 結果および考察

3.1 ドロスの相同定

1000, 5000および6000系のドロスポ末(粒径: 数mm以下)の代表的なX線回折図形をFig. 1に示す。非常に複雑な回折パターンを示しており、測定箇所によってもパターンが異なることが多い。しかし傾向としては、金属アルミニウム、Al₂O₃、AlN、SiO₂はすべてのドロスにも含有されており、その他にはFe、Mgなどの酸化物、またKClなども含有されていることがわかった。5000および6000系のドロスにはMgOおよびスピネル(Al₂MgO₄)が、また1000系のドロスにはFe₃O₄が存在していた。これらの化合物の標準反応ギブスエネルギー(ΔG°)と温度の関係をFig. 2に示す^{8)~15)}。Fig. 1においてAl₂MgO₄とFe₃O₄はほぼ同じ回折ピーク位置となるために、いずれの回折ピークかという決定は困難であるが、いずれのΔG°も負で大きいので、これら

Fig. 2 Standard free energy of formation of inclusions in aluminum dross^{8)~15)}.

両方が生成する可能性が考えられる。しかしながら1000系ドロスではTable 1に示したように、2.2 mass% Fe、0.16 mass% MgとFeに比べてMgが少ないことから主にFe₃O₄が、また5000および6000系アルミニウム合金が、それぞれAl-MgおよびAl-Mg-Si系であることを考慮すると、これらのドロスには主にAl₂MgO₄が生成していたと考えられる。KClに関してはスクラップ溶解時に投与されるフラックス(主にKClとAlFなどのふっ化物の混合物)から混入したと考えられる。またドロスの加水分解反応時の悪臭の一つであるカーバイド臭はAl₄C₃の存在が原因と考えられるが、X線回折においてはAl₄C₃のピークは明瞭には確認できなかった。ただしAl₄C₃は他の窒化物や酸化物に比べると、ΔG°の絶対値は小さいが、その値は負であるので少量ながらもドロス中に生成していた可能性は十分考えられる。

次に1000および5000系ドロスに含有されている比較的大きな塊(粒径: ~20 mm)についてX線回折を行った結果をFig. 3に示す。主ピークはアルミニウムであり、その他にAl₂O₃、5000系ではスピネル(Al₂MgO₄)が同定された。したがってドロスに含まれる比較的大きな塊は金属アルミニウムがほとんどであることがわかった。

3.2 ドロスの組織観察

1000, 5000および6000系のドロス塊を樹脂埋めし、断面を光学顕微鏡により観察した。その光学顕微鏡写真例をFig. 4に示す。(a)はマクロ写真、(b)は1000系ドロス中に多く存在する介在物、(c)は5000系ドロス中に多く存在した介在物

Fig. 3 XRD patterns of bulks included in 1000 and 5000 series aluminum dross.

Fig. 4 Optical microscopy of dross. (a) Appearance of aluminum dross, (b) inclusions in 1000 series aluminum dross, (c) inclusions in 5000 series aluminum dross and (d) Oxides in aluminum dross.

である。Fig. 3 で示したようにこれらの塊はアルミニウムの塊と考えられる。内部にはこのような介在物が多数観察された。Fig. 3(d)に見られるようなフィルム状の介在物は、酸化物と考えられる。酸化物はアルミニウム合金の介在物中で最も多く観察されるもので、溶解時、溶湯の移動時などに溶湯の自由表面に形成される³⁾。Al₂O₃, MgO, Al₂MgO₄ が代表的な酸化物であり、それらの形態はフィルム状であることが多い。1000系アルミニウムにはスピネルを形成する元素の含有量が少ないので、酸化物としては主に Al₂O₃ が生成していたと考えられる。5000系のアルミニウムには後述するが、MgO や Al₂MgO₄ も生成していたと考えられる。その他の介在物を EDX によって分析した結果、Fe および Si が同定された。このことから、これらの介在物は1000系のアルミニウム鋳塊に多く存在する Al-Fe 系および Al-Fe-Si 系の Al₆Fe, Al₃Fe および α-AlFeSi であると考えられる¹⁶⁾。またFig.

Fig. 5 SEM image of 1000 series aluminum dross and EPMA analyses of some elements.

4(a)に認められるように、ドロス中のアルミニウム塊はボイドあるいはポロシティ、巣などが非常に多く存在する構造となっていた。これらはフラックスなどによる気泡発生や、酸化物の巻き込みなどが原因と考えられる。このような空隙の多さはドロスの表面積を増大させ、水との化学反応を促進させる要因の一つとなりうると考えられる。

次に比較的小さい粒径（数 mm 以下）のドロス粉末中の化合物分布を調べるために、1000, 5000 および 6000 系ドロスについて、粉末断面を EPMA を用いて元素分析を行った。さまざまな形態のドロスが観察されたが、ここではその中でも最も多く存在したタイプのドロス粉末の各元素分布（Al, N, Mg, O, Si, Fe, S, K）を Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 に示す。また1000および5000系のドロスについては線分析も行った。それらの結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。ほとんどのドロス粉末の内部には Al が多く存在し、外周部では若干減少する傾向にあった。また O はどのドロス粉末にもほぼ均一に含まれているが、外周部で若干多い傾向にあった。1000系と5000および6000系ドロスの違いは Mg の分布によく現れていた。1000系ドロスにも Mg は存在していたが、やはり5000, 6000系ドロスに多く、その分布は外周部に偏っていた。どちらもこれらの層の内側に N の層が認められた。（ただし、埋込み樹脂部においては、N, C の濃度が高いためにそこでの分布は省いて考える。）その他、S, Fe および K が多いドロスも認められた。Al 合金中の代表的な酸化物系介在物としては、1000（純アルミニウム）系のようなスピネルを構成する元素（Mg および Zn）が少ない Al 合金においては、上述のようにフィルム状の Al₂O₃ が生成する。また Mg を多く含有する5000（Al-Mg）および6000（Al-Mg-Si）系

Fig. 6 SEM image of 5000 series aluminum dross and EPMA analyses of some elements.

Fig. 7 SEM image of 6000 series aluminum dross and EPMA analyses of some elements.

Fig. 8 EPMA line analysis of some elements of 1000 series aluminum dross.

Fig. 9 EPMA line analysis of some elements of 5000 series aluminum dross.

Fig. 10 1000 series aluminum dross which has multilayered structure.

Fig. 11 TEM-EDS analysis of 1000 series aluminum dross.
(a) Bright field image, (b) EDS analysis at A and (c) EDS analysis at B.

のような Al 合金では、溶湯の気液界面において Mg が酸化され粒状の MgO を形成する場合や、厚いフィルム状の MgO が生成するという報告がある¹⁷⁾。また Al_2MgO_4 スピネルは Mg を含む合金で、溶湯表面温度が 1048 K 以上の高温のとき厚いフィルム状、板状、球状、塊状に生成する¹⁷⁾。Fig. 2 より MgO および Al_2MgO_4 の生成自由エネルギーは、本ドロスの生成温度において十分に大きな負の値であり、ともに生成すると考えられる。ただし、MgO に比べて Al_2MgO_4 の方がはるかにその値は小さいので、Mg 含有量の少ない 1000 系のドロスでは MgO より Al_2MgO_4 の方が生成し

Fig. 12 TEM-EDS analysis of aluminum dross produced from wrought aluminum.
(a) Bright field image, (b) Selected area diffraction pattern of Al_2MgO_4 and (c) EDS analyses of (a).

Fig. 13 TEM-EDS analysis of aluminum dross produced from wrought aluminum.
(a) Bright field image, (b) Selected area diffraction pattern of MgO and (c) EDS analyses of (a).

やすかったのではないかと考えられる。

以上のことをまとめると、純アルミニウムに少量の Mg を含有する 1000 系ドロスでは、外周部に主に Al_2O_3 および Al_2MgO_4 が、Al-Mg 系および Al-Mg-Si 系の 5000 および 6000 系ドロスにおいては、粉末外周部に MgO および Al_2MgO_4 、あるいは Al_2O_3 が生成する。どちらの場合もその内側に AlN が形成されていた。またこのようなドロスの粒が渦巻き状になり、酸化物、窒化物層が多層構造になっているものも観察された (Fig. 10)。

次にさらに小さいドロス粉末(数 μm)をTEMを用いて観察した。TEM観察には単純な系のドロスとして1000系を、また一般的なドロスとして混合展伸材のドロスを用いた。Fig. 11に1000系ドロスのTEM写真を数例示す。化合物の同定はできなかったが、TEM-EDSの結果から中心部に比べて外周部ではMgの濃度が高い傾向にあった。これはEPMAの観察結果とも一致しており、粉末外周部に Al_2O_3 や Al_2MgO_4 が生成していたと考えられる。混合展伸材から発生したドロス粉末のTEM写真をFig. 12およびFig. 13に示す。AINの同定は困難であったが、1000系に比べてMgの濃度が全体的に高く、制限視野回折像から Al_2MgO_4 やMgOと思われる化合物が粉末外周部に生成していた。実際のドロスは合金系別には採取されないことが多いので、このような構造のものが多いたことが予想される。総じて、Mgは粉末表面近傍に Al_2MgO_4 やMgOとして凝縮される傾向にあった。

4. 結 言

アルミニウムドロスの構造を調べるために、合金系別に採取した1000, 5000および6000系のドロスを、また混合展伸材のアルミニウムドロスの組織観察をあわせて行った。ドロスの成分、組織は多種多様ではあるが、ある程度の傾向が得られたので以下にそれを示す。

(1) ドロスは成分がさまざまであるが、金属アルミニウム、 Al_2O_3 、AINはどのドロスにも含有されていた。その他Mg, Fe, Siの酸化物が生成しており、5000および6000系のドロスにはMgOあるいは Al_2MgO_4 が生成していた。

(2) ドロス中のアルミニウム塊中には Al_6Fe 、 Al_3Fe あるいは $\alpha\text{-AlFeSi}$ と思われる介在物が生成していた。またフィルム状の酸化物、ポロシティおよび巣が多数観察された。

(3) ドロス中の粉末は中心部にAlが多く存在し、1000系

では最外周部に Al_2O_3 の層が、5000および6000系ではMgOあるいは Al_2MgO_4 の層が生成していた。またその内側にAINの層が生成していた。

謝辞

本研究を進めるに当たって試料を提供していただいた日本軽金属㈱に感謝いたします。また実験遂行に当たって終始ご尽力をいただきました学部学生の友田順二氏(現在：㈱コタニ)に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) ㈱軽金属協会編：アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書，(1996)，1.
- 2) ㈱軽金属協会編：アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書，(1997)，1.
- 3) ㈱軽金属協会編：アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書，(1998)，1.
- 4) 大西忠一：軽金属，46 (1996)，557.
- 5) 福本信次，加藤 毅，波々伯部朋子，椿野晴繁：軽金属，46 (1997)，615.
- 6) 福本信次，波々伯部朋子，椿野晴繁：軽金属，48 (1998)，199.
- 7) 軽金属学会研究委員会鋳造凝固部会編：アルミニウム中の介在物の生成挙動と欠陥事例集，軽金属学会，(1995)，60.
- 8) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I, VCH, (1989), 26.
- 9) I. Barin: *ibid*, Part I, VCH, (1989), 42.
- 10) I. Barin: *ibid*, Part I, VCH, (1989), 48.
- 11) I. Barin: *ibid*, Part I, VCH, (1989), 564.
- 12) I. Barin: *ibid*, Part II, VCH, (1989), 749.
- 13) I. Barin: *ibid*, Part II, VCH, (1989), 868.
- 14) I. Barin: *ibid*, Part II, VCH, (1989), 869.
- 15) I. Barin: *ibid*, Part II, VCH, (1989), 1359.
- 16) 40周年記念事業実行委員会記念出版部会編：アルミニウムの組織と性質，軽金属学会，(1991)，81.
- 17) 軽金属学会研究委員会鋳造凝固部会編：アルミニウム中の介在物の生成挙動と欠陥事例集，軽金属学会，(1995)，35.