Al 基複合材料低品位スクラップの
クローズド・リサイクル・プロセスの開発*

加藤 慎一** ・ 本村 竜也***

佐野 浩行**** ・ 藤澤 敏治****

Development of closed recycling process for
low grade scrap of Al-based composite materialsShinichi KATO, Tatsuya MOTOMURA,
Hiroyuki SANO and Toshiharu FUJISAWA

Closed recycling process for low grade scrap of Al-based composite materials was developed. Flux treatment with water soluble halide is a key technique in this process. In the present work, flux treatment conditions were discussed from the viewpoint of separation and recovery of matrix, reinforce and flux materials. Optimum separation condition was obtained for the NaCl-KCl-KF flux treatment. Recovered aluminum alloy has enough quality for using various materials. Used flux is recyclable for the process by adding a small amount of KF.

1. はじめに

アルミニウム基複合材料は、軽量かつ熱伝導性、耐摩耗性に優れており、ブレーキやエンジン部品などに用いられている。今後もその優れた機械的特性のため、多方面での利用が見込まれ、製造工程での副生物や廃棄物が大量に発生することが予想される。高品位の廃棄物については溶湯に戻して再利用できるが、低品位のものは酸化物などの不純物が混入するためそのまま溶湯に戻すことができない。したがって、リサイクルするためには母材と強化材の分離回収技術が必要とされる。ところが、機能本位で作られた複合材料は、母材／強化材間の分離が困難であるという、リサイクル時の欠点を持ち合わせており、有効なリサイクル技術は確立されていない。

本研究では、代表的な粒子強化複合材料のひとつである、Al-SiC 系複合材料を、水溶性フラックスを用いることにより、母材である Al 合金と強化材である SiC 粒子を、再利用可能な状態で、分離・回収することを目的とした。また、この水溶性フラックス処理を要素技術とした、Fig.1 に示すアルミニウム基複合材料のクローズド・リサイクル・プロセスの開発を目指した。

Fig.1 Proposed recycling process flow.

2. 実験方法

廃棄 Al-SiC 系複合材料として、マトリックスに Al-8.5%Si 合金、強化材の SiC 粒子を 20vol%含む、自動車用ディスクブレーキの製造工程で発生した切削屑を使用した。使用した水溶性フラックスと実験温度を Table 1 に示す。実験温度はフラックスの融点が 1023K 以下のものについては 1023K で行い、それ以上のものについてはフラックスの融点より 10K 高い温度を実験温度とした。

Al-SiC 系複合材料と同体積のフラックスを充填した黒鉛坩堝を、所定の温度に昇温した電気炉へセットし、フラックスの溶解後、複合材料の切削屑をフラックス中に投入

*平成 13 年 11 月 1 日 本会第 107 回例会にて発表

**名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻

***名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻
(現:日鉱金属(株))****名古屋大学難処理人工物研究センター
平成 13 年 8 月 27 日受理

した。攪拌・静置をそれぞれ3.6ks 行った後、比重差を利用して Al 合金とフラックスを分離させた。試料を坩堝から水冷銅モールドに流し込み、急冷した。その後、イオン交換水中にて水溶性のフラックスのみを溶解させ、Al 合金を水溶液から回収し、ICP-AES にて組成分析を行った。次にフラックスの溶解した水溶液を濾過し、残渣と濾液に分離した。残渣については乾燥させ質量を測定した後、燃焼電量滴定法により炭素量を定量し、回収 SiC 量を算出した。また、X 線回折分析および SEM-EDS により残渣に含まれる SiC 以外の不純物を同定した。濾液については、蒸発乾固することによりフラックスを回収し、X 線回折分析および陰イオン分析に供して、処理前後の組成を測定した。

Table 1 Fluxes used in this research and experimental temperature.

Flux	Experimental temperature, T / K
NaCl	1083
MgCl ₂	1023
CaCl ₂	1055
CaCl ₂ -32%NaCl	1023
CaCl ₂ -30.4%NaCl-5%KF	1023
CaCl ₂ -28.8%NaCl-10%KF	1023
NaCl-50%KCl	1023
NaCl-45%KCl-10%KF	1023

3. フラックス処理

Fig.2 に各フラックスによる SiC 回収率を示す。SiC 回収率 R_{SiC} は式(1)により算出した。

$$SiC \text{ 回収率, } R_{SiC} / \% = \frac{\text{フラックスに移行した SiC 量}}{\text{試料に含まれていた SiC 量}} \times 100 \quad \dots (1)$$

Fig.2 The recovery ratios of SiC by various flux treatments.

3.1 フッ化物を含有しないフラックスでの処理

フッ化物を含有しないフラックスで処理した場合、SiC

回収率はいずれのフラックスにおいても 60%以下にとどまった。Al 合金は表面に付着物のある小さな粒の状態 (Fig.3-a) でしか回収できず、付着物は X 線回折分析により、SiC 及び Al₂O₃ であることが判明した。このままでは Al 合金の再利用は難しいと考えられる。

3.2 フッ化物を含有するフラックスでの処理

Al 合金を塊で回収し、SiC 回収率を向上させるためには系の濡れ性を改善させる必要があると考えた。そこでフッ化物が Al 合金とフラックスの界面張力を低下させるというデータ⁽¹⁾ から、フッ化物をフラックスに添加して実験を行った。添加するフッ化物としては、フラックスの回収段階での水への溶解を考え、溶解度の大きい KF を選択した。

(I) CaCl₂-NaCl-KF 系フラックス

CaCl₂-NaCl 系のフラックスに KF を 5mass%あるいは 10mass%添加した結果、Al 合金は 3.1 と同様に表面に SiC, Al₂O₃ の付着した粒の状態では回収できず、SiC 回収率の向上もなく、フッ化物の効果が認められなかった。回収した SiC 粒子を X 線回折分析に供したところ CaF₂ の存在を確認できたことから、この系のフラックス処理では、式(2)の反応が起こり、KF 添加の効果が現れなかったものと考えられる。

(II) NaCl-KCl-KF 系フラックス

次に NaCl-50%KCl 系のフラックスに KF を 5mass%あるいは 10mass%添加して実験を行った。その結果、Al 合金は、表面に付着物がない再利用可能な大きな塊の状態 (Fig.3-b) で回収することができ、また内部にも SiC 粒子は見られず (Fig.4-b), Fig.2 に示すように SiC 回収率も約 100%に向上した。この系のフラックス処理では、SiC 粒子がフラックス中へ完全に移行し Al 粒同士が合体し、塊になったと考えられる。

Fig.3 Photographs of recovered aluminum alloys (a) by the NaCl-50%KCl flux treatment, and (b) by the NaCl-45%KCl-10%KF flux treatment.

Fig.4 Microscopic photographs of cross section of sample (a) before and (b) after experiment.

回収したフラックスを陰イオン分析に供したところ、処理前に存在したフッ素が存在せず、処理中にフッ化物が消費されていることがわかった。

また、フラックス中の KF 含有量をより少なくしてみたところ、1mass%以上の KF を含めば再利用可能な大きな塊の状態(Fig.3-b)で回収することができたが、それ以下の KF 含有量では小さな粒状(Fig.3-a)でしか回収できなかった。

4. 回収 Al 合金

処理前の Al-SiC 系複合材料の母材である Al 合金と NaCl-45mass%KCl-10mass%KF フラックスにて処理後の回収 Al 合金の組成を Table 2 に示す。

フラックス処理前後における組成変化はほとんど認められなかった。また、フラックスの主成分である Na, K の混入も認められなかったため、フラックス処理により回収した Al 合金は様々な用途に再使用可能だと考えられる。

Table 2 Chemical composition of aluminum alloys before and after experiment.

	Content, C x / mass%	
	before	after
Si	10.3	10.4
Mg	0.32	0.26
Fe	0.40	0.42
Ti	0.11	0.09

5. 回収 SiC 粒子

5.1 回収 SiC 粒子の不純物の同定

フラックス処理により回収した SiC 粒子を X 線回折分析に供したところ、SiC とともに K_2NaAlF_6 が確認された。この K_2NaAlF_6 は式(3)の反応により生成したものと考えられる。

なお、式(3)中の NaF の生成については 6.1 で詳述する。

また、回収した SiC 粉末を SEM-EDS に供することにより、 Al_2O_3 の混入も確認されたが、これは Al 合金の表面酸化皮膜ならびにフラックス処理中の Al 合金の酸化によるものだと考えられる。

5.2 Al_2O_3 混入の制御

前処理による Al 合金の酸化膜の除去は困難である。また、フラックスの前処理や雰囲気制御によっても、 Al_2O_3 の生成を完全に抑制することはできなかった。そこで、SiC からの Al_2O_3 の分離を考え、浮遊選鉱の手法を試みたが、現在のところ分離には至っていない。

5.3 K_2NaAlF_6 混入の制御

K_2NaAlF_6 の生成を抑制するためには、KF を含まないフラックスを用いて処理をすれば良いが、SiC 粒子の回収率は格段に落ちる。このため、 K_2NaAlF_6 の生成を完全に抑制することは不可能だと考えられる。そこで、 K_2NaAlF_6 と同様の性質を持つと考えられる Na_3AlF_6 がアルカリ水溶液に溶解する性質を持つことから、 K_2NaAlF_6 をアルカリ水溶液に溶解除去することを検討した。

回収した SiC 粒子を NaOH 水溶液で洗浄し、濾過残渣を SEM-EDS で分析すると Na, K, F は SiC 粒子中に存在せず、 K_2NaAlF_6 を SiC 粒子から分離できることが分かった。

5.4 K_2NaAlF_6 からのフッ化物の回収

NaCl-KCl-KF 系フラックスによる処理で生成する K_2NaAlF_6 からの、KF, NaF の回収を試みた。本研究により回収できる粉末中の K_2NaAlF_6 は微量であるため、よく似た性質を持つと予想される Na_3AlF_6 を用いて検討した。

前節より K_2NaAlF_6 は NaOH 水溶液に溶解する。同様に Na_3AlF_6 も NaOH 水溶液に溶解するが、過剰に NaOH 水溶液を加えると、式(4)の反応により、NaF の沈殿が生じることが分かった。

このことから回収した K_2NaAlF_6 では式(5)の反応が生じると考えられる。

以上のことより、回収した SiC 粒子中の K_2NaAlF_6 は NaOH 水溶液で処理することにより、KF, NaF として回収可能だと考えられる。

なお、今回の実験では添加するアルカリフッ化物を KF としたが、NaF 添加の場合も KF 添加の場合と同様の効果が得られることが確認されている。以上のことより、回収 SiC 中の K_2NaAlF_6 は KF, NaF の形でフラックス成分として回収可能だと考えられる。

6. フラックス組成の変化

回収したフラックスを調査し、再使用可能かどうか検討した。

6.1 フラックス成分

実験前後の NaCl-45mass%KCl-10mass%KF フラックスを X 線回折分析に供した結果を Fig.5 に示す。ここで実験前のフラックスとしては、フラックスの各成分を黒鉛坩堝へ入れ、1023K にて 1 時間保持した後、水冷銅モールドへ流し込み凝固させ、砕いて粉末にしたものを用いた。

Fig.5 X-ray diffraction patterns of flux before and after experiment.

実験前のフラックスでは、NaF, KF のピークが確認できるが、実験後のフラックスではこれらのピークがなくなっている。ここで、実験前のフラックスに NaF のピークが含まれているのは、フラックス中の NaCl, KCl が式(6)に示す F の交換反応を起こしたためと考えられる。

フラックス処理により、どの程度フッ化物が消費されたのか調べるため、処理前後のフラックス中フッ素濃度と、回収 SiC 粉末に含まれていたフッ素濃度を測定し、Fig.6 に示す。

処理前のフラックス中に存在していたフッ素が、処理後(●)にはほとんど存在していないことが分かる。

フラックス中の NaF, KF が存在しなくなった事については、5.1 で述べたとおり、フラックス処理中にアルカリフッ化物が消費されてしまうためである。したがって、処理後のフラックスをリサイクルプロセスで再使用するためには、アルカリフッ化物を再添加する必要がある。5.4 において、回収された SiC 粒子(●)から K_2NaAlF_6 を除去する際に、NaF, KF が回収できることが分かっている。そこで、リサイクルプロセスとしては、回収 SiC 粒子中の不純物である K_2NaAlF_6 から回収できる NaF, KF を、回収したフラックスに添加することが有望だと考えられる。

Fig.6 Behavior of fluorine.

6.2 アルカリフッ化物添加時期の影響

フラックスの成分として KF を一定量含まなくては、SiC 粒子の十分な分離除去ができない。しかも、フラックス処理中に、アルカリフッ化物は反応し、消費される。

これまでの方法では、アルカリフッ化物を含んだ熔融フラックス中に、廃棄複合材料を投入していた。そのため、フラックス浴に投入された複合材料の切削屑が、フラックス浴中のアルカリフッ化物と順次反応していったものと考えられる。つまり、KF を十分含んでいないフラックスの場合には、初期の段階でフッ化物が消費され、複合材料の投入終了までアルカリフッ化物による界面活性剤としての効果が継続しなかったものと考えられる。

そこで、最初に KF 無添加のフラックス中で複合材料を溶解させ、その後に KF を添加することにより、界面活性剤の効果を保ちつつ、アルカリフッ化物の使用量を削減することを試みた。実験条件として、初期のフラックスとして NaCl-50mass%KCl を使い、複合材料溶解後、KF をフラックス全体の 0.25, 0.5, 1mass% となるようにそれぞれ添加して、その影響を調べた。

回収した Al 合金の形状を Fig.7 に示す。アルカリフッ化物を初めから配合した実験結果では、KF を 1mass% 以上含まないと、Al 合金を大きな塊でなく小さな粒状でしか回収

できず、SiC の回収率もあまりよくなかった。ところが今回の実験では、KF 添加量が 1mass% 以下の条件であっても、Al 合金を大きな塊で回収できた。したがって、アルカリフッ化物を複合材料の溶解後に投入することで、十分な分離・回収を達成するとともに、アルカリフッ化物の使用量を削減することができる。また、アルカリフッ化物の使用量を減らしたことにより、従来の方法ではできなかった K_2NaAlF_6 の生成の抑制も可能だと考えられる。

Fig.7 Appearance of recovered aluminum alloy.

6.3 フラックス量の影響

実操業を考えた場合、フラックスを熔融状態にするためのエネルギーや、処理後のフラックス水溶液の水分を蒸発させて、固体でフラックスを回収するためのエネルギーが問題となる。このことを考えるとより少量のフラックスで処理できることが望まれる。そこで、処理に必要なフラックス量を検討した。実験条件として、フラックス量を複合材料に対する体積%で 70%, 50%, 30%とした。

70%と50%の場合には、SiC 粒子はほぼ全てフラックス中へ移行したが、30%の時は Al 合金内部に少量の SiC 粒子が確認された。これにより、30%の場合にはフラックスの SiC 粒子の回収キャパシティを超えたと考えられる。

また、フラックス量を減少させるにつれ、フラックスの流動性が落ちていった。これは、フラックス内部に取り込まれた SiC 粒子の量が增大したためと考えられる。

7. リサイクルプロセスフロー

これまでの知見をもとに描いた、実操業で想定されるリサイクルプロセスフローを Fig. 8 に示す。

- ① 電気炉で NaCl-KCl 系フラックスを熔融させ、そこへ Al-SiC 系複合材料の廃棄物を投入する。
- ② Al 合金はこの系のフラックス中で、小さな粒状で存在する。
- ③ 電気炉内へ、アルカリフッ化物を添加する。それにより、Al 合金粒表面の SiC 粒子がフラックス中へ移行し、Al 粒同士の合体がおこる。
- ④ この時点で、熔融 Al 合金と熔融フラックスは、上下に 2 相で存在する。
- ⑤ フラックス相には SiC, Al_2O_3 , K_2NaAlF_6 (NaF, KF と Al 合金の反応により生成)が存在する。
- ⑥ 上相のフラックス相を掻き出すとともに、電気炉下部より、熔融状態の Al 合金を流し出し、Al 合金インゴットとして回収する。
- ⑦ 掻き出したフラックスは水に溶解させる。
- ⑧ フラックス相に存在した SiC, Al_2O_3 , K_2NaAlF_6 は、水に不溶であるため、水溶液を濾過することにより、これらの物質と、フラックスの成分である NaCl と KCl の溶解した水溶液に分離することができる。
- ⑨ 溶液を蒸発させ、NaCl と KCl を固体で回収する。
- ⑩ 固体のフラックスを再び電気炉に戻し、再利用する。
- ⑪ 残渣は NaOH 溶液に浸し、残渣中の K_2NaAlF_6 を分解する。
- ⑫ NaOH 溶液中で分解することにより、 K_2NaAlF_6 を NaF, KF として溶液中に沈殿させる。
- ⑬ NaOH 溶液中に存在する SiC, Al_2O_3 , NaF, KF を、濾過することにより、溶液から取り出し、水へ浸す。
- ⑭ 水溶性の NaF, KF は水へ溶解するため、溶液を濾過することにより、残渣となる SiC, Al_2O_3 と NaF, KF の溶解した水溶液に分離する。
- ⑮ NaF, KF の水溶液を蒸発させ、固体の NaF, KF を回収し、NaF, KF 添加の工程において、再利用する。

最後の残渣となる SiC と Al_2O_3 については今回の研究においては、両者の分離が困難であった。以上が、今回の研究で得られた結果をもとに想定したリサイクル・プロセスである。

参考文献

- [1] T.A.Utgard, K.Friesen, R.R.Roy, J.Lim, A.Silny, and C.Dupuis: JOM, 49, No.11, (1998).

Fig. 8 Recycle process flow considering the present result.