



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	廃乾電池を原料とした複合酸化物によるAl-Mg 合金中の Mg の低減
Author(s)	上田, 幹人; 劉, 博; 大塚, 俊明 他
Citation	日本金属学会誌, 71(11), 1046-1049 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.1046
Issue Date	2007-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74945
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 71(11) 1046.pdf



廃乾電池を原料とした複合酸化物による Al-Mg 合金中の Mg の低減

上 田 幹 人¹ 劉 博^{1,*} 大 塚 俊 明¹ 高 橋 英 徳²

¹北海道大学大学院工学研究科

²北海道立工業試験場

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 11 (2007), pp. 1046–1049

© 2007 The Japan Institute of Metals

Decrease of Mg Content in Al-Mg Alloy by Composite Oxide from Used Dry Battery

Mikito Ueda¹, Haku Ryu^{1,*}, Toshiaki Ohstuka¹ and Hidenori Takahashi²

¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628

²Industrial Research Institute Hokkaido, Sapporo 060–0819

A composite oxide produced from used dry battery was used to decrease Mg content in Al-Mg alloy at high temperature. The oxide was found to consist of ZnMn_2O_4 , ZnMnO_3 , and ZnO by XRD analysis. After a reaction between a pellet made from the oxide powder and the alloy in liquid at 973 K for 2 h, Mg content in the alloy decreased from 4.0 to 3.6 mass%. During the reaction, metallic Mg probably diffused into the pellet to form MgMn_2O_4 and then exchanged with Zn(II) in ZnMn_2O_4 .

(Received April 23, 2007; Accepted August 14, 2007)

Keywords: aluminum recovering, composite oxide, exchange reaction, aluminum–magnesium alloy

1. 緒 言

アルミニウム(Al)はリサイクル性に優れた金属といわれており、使用済みのスクラップアルミニウムは、再熔融され再生地金に生まれ変わり再び Al 合金として利用されている¹⁾。多くの場合、再生地金の生産には、一次地金の中にスクラップを混合し、相対的に添加合金元素の濃度を低くするブレンディング法と呼ばれる手法が用いられている。このさいスクラップ中の Mg の濃度をより低くする事で再生地金の用途は広がる。現行では、熔融スクラップの中に塩素ガスを吹き込み、Mg を MgCl_2 として除去する塩素法やフラックスにより Mg を除去するフラックス法により行われているが、これらの手法で用いられる塩素ガスやフラックス中に含まれる成分の有害性が問題となるため、これらに代わる安価でより環境にやさしい新たな Mg 除去方法が求められている。

著者らは、より単純なプロセスによる Al 合金中の Mg の除去方法として、Mg と反応しやすい材料を粒状にし、熔融 Al 中で反応させ、その粒と熔融 Al をろ過分離することで Al 合金中の Mg を低減する手法を考案している²⁾。すなわち、熔融した Al 合金の Mg が粒状の材料と新たな化合物を作り、粒のなかに取り込まれることで Al と分離される。Al は粒子材料と反応しないため、Mg 成分が選択的に低減され

る事が期待できる。

本研究では、反応性材料の候補として、低コスト化が期待できる廃棄物を再利用する材料が望ましいと考え、材料の探索を行った。その結果、使用済み乾電池を粉碎し、高温で焼結した亜鉛滓複合酸化物(商品名: IZC)を Mg 除去材料として見出した。Al 合金を熔融するさいの温度として考えられる 700°C において、亜鉛滓複合酸化物と Al-Mg 合金との反応を調べた結果、複合酸化物と Mg が反応し、Al-Mg 合金中の Mg 成分が低減する事が明らかになったので、この詳細について報告する。

2. 実 験 方 法

亜鉛滓複合酸化物(IZC: Itomuka Zinc Calcine)は、野村興産株式会社製のものをを用いた。この複合酸化物は、マンガン乾電池を粉碎、仮焼成を経て 1200°C で 5 時間焼結させたものである(仮焼成時における主成分: ZnO 37%, MnO 34%)。この焼結複合酸化物を乳鉢で微細化し、XRD(JEOL JDX-3500, $\text{Cu-K}\alpha$)により化合物の同定を行った。

複合酸化物の Mg 除去材としての評価をするための実験として、Al 合金 AD7A 相当 (Al-4.0 mass% Mg-0.15Si-0.10Fe) 150 g をアルミナ製セラミックスるつぽに入れ、電気炉内において 700°C で熔融させた。ペレット状の複合酸化物を 20, 50 または 80 g 添加し、投入後と 0.5 時間後に 3 分間攪拌した。熔融 Al を 2 時間保持した後に 20 メッシュのステンレス製の網により熔融 Al 合金をろ過し、複合酸化物

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

ペレットと Al 合金とを分離した。ステンレス製の網を通過した Al 合金の組成分析を蛍光 X 線 (JEOL JSX-3220, Rh target) により定量分析を行った。

Al 合金と複合酸化物との高温反応メカニズムを調べるための実験として、まず、複合酸化物を乳鉢で粉碎し、粒径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末を調製した。Al 合金は粉末 (粒径 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下) のものを用いた。実験試料は、複合酸化物粉末と Al 合金粉末を重量比 3 : 2 で混合した粉末 0.9 g に有機系の焼結助剤を 0.1 g 滴下し、これらが均一に混ざるようにした。それを錠剤成型器でディスク状にした後、 100 Mpa で CIP 処理し、直径 11 mm 、厚さ 2 mm のディスク状に成形した。この試料は、 400°C の炉の中で 2 時間保持し、焼結助剤を除去した後に実験試料とした。

これらの試料の高温反応実験は電気炉を用い、実験温度は 700°C で行った。処理時間は 0.5 時間と 2 時間であり、実験後空冷し、試料を分析した。表面観察は EPMA (JEOL JXA-8900M) で行い、Al 合金の分析は蛍光 X 線を用い、化合物の同定は XRD により分析した。

3. 結 果

複合酸化物を粉碎し乳鉢で粉状にしたものの XRD パターンを Fig. 1 に示す。この回折パターンにおいて、 $2\theta = 32, 35, 38, 45, 61, 68^\circ$ に比較的強い回折ピークを示す。この X 線パターンは ZnO , ZnMnO_3 , ZnMn_2O_4 のそれと一致した。

溶融 Al 合金 150 g 中に種々の量のペレット状複合酸化物を添加し、その添加前後の Al 合金中の Mg 濃度について分析した結果を Fig. 2 に示す。この図からわかるように、複合酸化物の添加量の増加にしたがって Al 合金中の Mg 量が減少している事がわかる。実験結果において Mg 量が一番低減できたのは 80 g のペレットを投入したさいであり、実験開始時の 4.0 から $3.6\text{ mass}\%$ への減少であった。一方、Al 合金中の Zn 濃度は、投入量の増加にはあまり依存せず、初期値 $0.0\text{ mass}\%$ が $0.1\text{ mass}\%$ 付近に増加した。

この複合酸化物に吸収される Mg が複合酸化物とどのような反応を起こし、化合物を形成するのかを調べるため、Al 合金粉末と複合酸化物粉末との圧縮成型物を 700°C に保持し、熱処理した。これらの試料について、熱処理前のものと 700°C で 0.5 時間および 2 時間熱処理した試料写真を Fig.

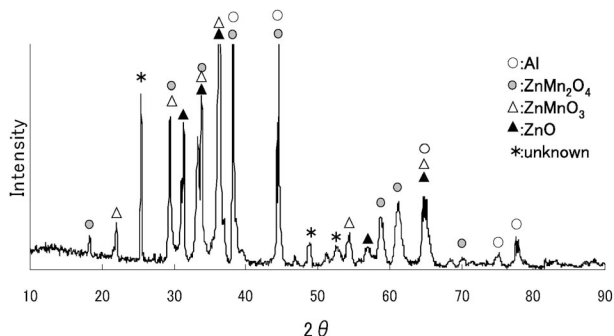


Fig. 1 XRD pattern (Cu-K α) of composite oxide (IZC) powder.

3(a)-(c)に示す。これらの写真において、試料上の比較的に明るく見えている点状のものが Al 合金であり、暗く写っている部分が複合酸化物の部分である。これらの写真より、Al 合金と複合酸化物は均一に混合されていることが確認できる。また、 700°C において 0.5 時間または 2 時間保持したさいにも試料の形状は保たれ、 700°C に保持する前後において試料の割れは見られなかった。しかし、Al 合金部分について詳細に観察すると、 700°C , 0.5 時間の試料では、Al 合金が存在していた部分が凹になっている箇所がある。また、2 時間保持した試料では、Al 合金の部分が凹の部分と球状に飛び出ている部分が観察された。

亜鉛滓複合酸化物と Al 合金粉末を混合した試料の XRD パターンとこの試料を 700°C で 30 分および 2 時間保持した後の試料の XRD パターンを Fig. 4 に示す。複合酸化物と Al 合金粉末を圧縮成形した試料の XRD パターンは、 ZnO , ZnMnO_3 , ZnMn_2O_4 および Al の回折パターンに一致した。0.5 時間保持後の試料の XRD パターンでは、これらの回折パターンの他に Zn_2SiO_4 のパターンが一致している。また ZnMn_2O_4 の回折パターンは MgMn_2O_4 とほぼ一致するため、XRD の結果ではどちらが存在しているか判断できない。2 時間保持後の試料では、試料の熱処理前および 0.5 時間処理後に見られていた $2\theta = 78^\circ$ の Al の回折線が消滅した。

熱処理前後における試料断面の EPMA 分析結果を Fig. 5 に示す。上段の写真は、熱処理前の試料の SEM 観察写真および各元素の分布を示し、下段は 2 時間熱処理後の試料についての結果である。これらの結果を見ると、熱処理前の試料(a)の Al 合金の部分 (SEM 写真における右側部分) では、Al と Mg が、同じ場所に検出されている事がわかる。一方、 700°C で 2 時間保持した試料(b)の Al 合金と思われる部分 (SEM 写真における左側の縦長部分) では、Al が主に検出され、Mg は低いレベルで検出されている (例えば、左下の縦長部分)。この他に Mg は Al の検出されない場所 (点線の囲み部分)、すなわち Zn や Mn と重なる場所においても検出された。

Zn_2SiO_4 に関して EPMA の結果では、Zn と Si とが同じ

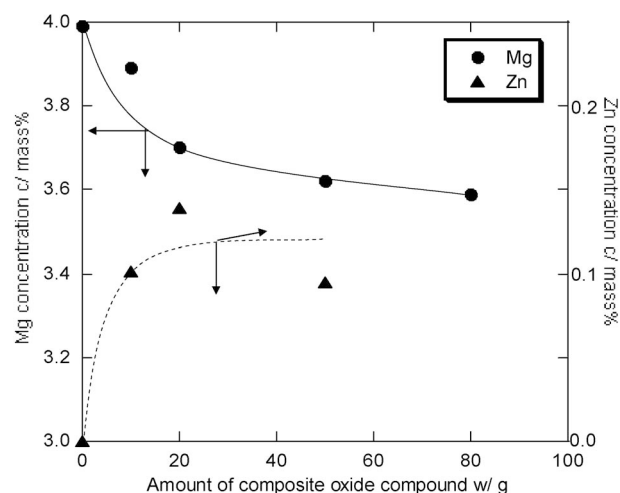


Fig. 2 Relationship between amount of addition of composite oxide and Mg or Zn concentration in Al alloy.

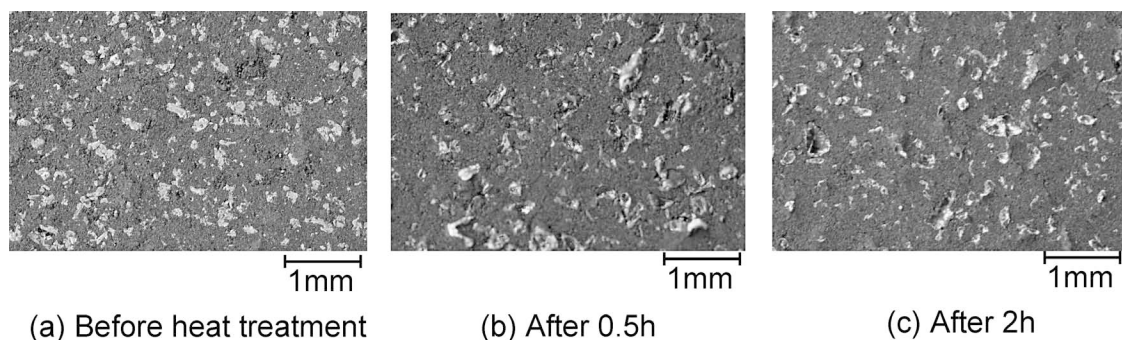


Fig. 3 Photograph of surface of compressed mixture powder; (a) before heat treatment, (b) heat treatment of 0.5 h, and (c) heat treatment of 2 h.

位置で検出されている部分は観察できなかった。

4. 考 察

Fig. 1 の XRD 結果では, ZnO , ZnMnO_3 および ZnMn_2O_4 の回折パターンが確認された. 焼結前の垂鉛滓は ZnO , MnO_2 をそれぞれ 35%, 30% 含有しているため, 1200°C の焼結によって, ZnO と MnO_2 が, ZnMnO_3 および ZnMn_2O_4 に変化したものと考えられる. XRD 結果では, MnO_2 に関する回折パターンは, 検出されず, ZnO の回折パターンが確認できる. したがって複合酸化物は, ZnO が若干過剰な状況で MnO_2 と焼結され, ZnMn_2O_4 および ZnMnO_3 が生成し, 過剰分はそのまま ZnO として残存していると考えられる. ZnMn_2O_4 および ZnMnO_3 は似た回折パターンを示すが, $2\theta = 22^\circ$ および 54° に見られる回折ピークが ZnMnO_3 に関するピークであるため, 複合酸化物中には両者が存在していると判断できる.

Fig. 2 に示す Mg 濃度の変化は, 複合酸化物の投入量の増加に対して, 減少の傾向を示し, この複合酸化物が Al 合金中の Mg 除去に効果があるものと判断できる. しかし, 投入量と Mg 減少量の間には若干の誤差も認められ, 実験中の溶融 Al と複合酸化物が均一に混合されていない事も考えられ, 今後効率の良い攪拌方法について検討する必要がある.

また, Zn 濃度の増加は, 複合酸化物中の Zn が Al 合金中に移動した事を示唆し, 高温反応に Zn が関与しているものと考えられる.

高温反応について調べるための複合酸化物と Al 合金との混合試料について, Fig. 3(a)のように Al 合金粒子が, 錠剤成形器と CIP 処理することによって変形し, 細長いつぶれた形状になっている事がわかる. Al 合金は複合酸化物粉に比較して軟らかいものと考えられるため, CIP 処理後には, Al 合金粒子の中に複合酸化物粒子が一部埋め込まれるようになっているものと予想される.

700°C で 0.5 時間熱処理した後の Fig. 3(b)では, Al 合金が溶融し, 試料内の隙間に流れ込んだために合金部分が凹状になったものと考えられる. 同様に 700°C で 2 時間熱処理した Fig. 3(c)では, 凹状の部分のほかに試料上で凸上になっているものもあり, 複合酸化物粉体の空隙が極めて少ない部分の Al 合金であったことが考えられる. 試料の 700°C の

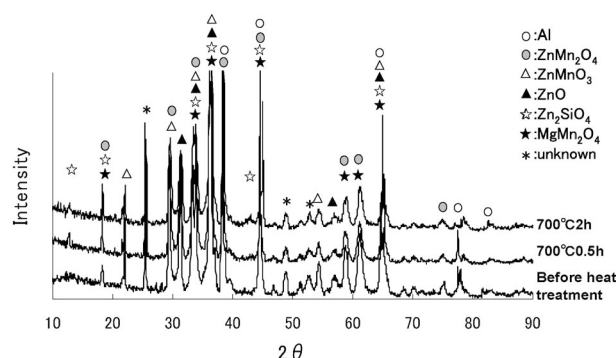
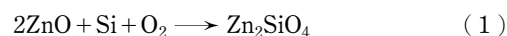


Fig. 4 XRD patterns (Cu-K α) of compressed mixture powder; (a) before heat treatment, (b) heat treatment of 0.5 h, and (c) heat treatment of 2 h.

熱処理前後において, 試料に割れや変形が認められないことから, 複合酸化物と Al 合金との反応は, 両者の界面部分においてのみ進行し, 大幅な体積変化は無いものと予想される.

Fig. 4 に示される Zn_2SiO_4 の形成については, 蛍光 X 線や EPMA 測定からも検出されないレベルであるが, 溶融 Al 中の Si と複合酸化物中の ZnO とが酸素の存在する界面で式 (1) のような反応が進行したものと考えられる.



EPMA による熱処理前後の試料の面分析結果 (Fig. 5) を比較して, Al-Mg 合金中の Mg が, Zn および Mn が検出される複合酸化物の部分に移動する事が認められた. また, 熱処理前には Al 合金から検出されていなかった Zn が, 700°C で熱処理後の Al 合金中には存在しているため, ZnMn_2O_4 および ZnMnO_3 が 700°C で溶融した Al 合金中の Mg と反応しているものと考えられる. また置換された Zn は, 溶融 Al 中に拡散したため, 実験後の合金中の Zn 濃度が増加したものと考えられる. 熱処理前後における XRD の結果の比較より, 新たな化合物が発見できない事を考慮すると, 結晶構造が非常に似ている化合物の生成が予想される. すなわち, 高温反応によって ZnMn_2O_4 の Zn (II) と溶融した Al 合金中の Mg が置換反応を起こし, MgMn_2O_4 を形成していると考えられる³⁾. ZnMnO_3 の一部が MgMnO_3 に変化した場合は, $2\theta = 20^\circ$ や 41° に回折ピークが出現するはずである. 本実験の XRD 結果からは, その回折パターンは認められないため,

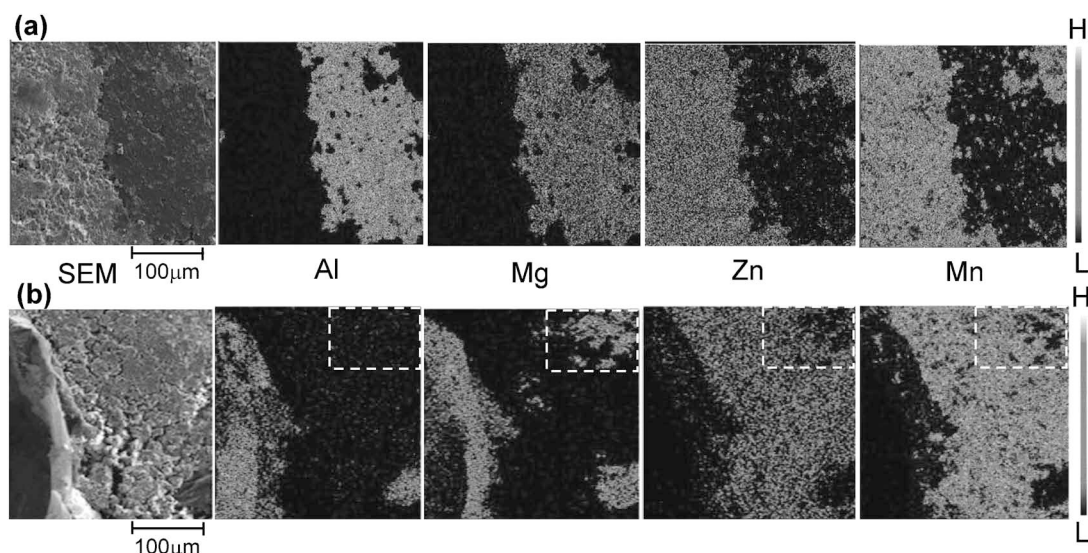


Fig. 5 The EPMA mapping analysis of compressed mixture powder of composite oxide and Al alloy; (a) before heat treatment and (b) after heat treatment of 2 h.

ZnMn_2O_4 と Mg の置換反応により MgMn_2O_4 が形成されたものとする。この高温反応を式で表すと(2)のようになる。

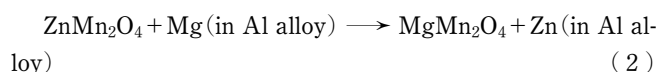


Fig. 5 の熱処理後の Mg についての結果では、Al 合金中の Mg の分布が複合酸化物との界面により多く認められ、700℃ の熱処理温度で溶融 Al 合金中を Mg が拡散し、酸化物との界面において順次 Mg 化合物を形成しているものと予想できる。

以上より、廃乾電池由来の複合酸化物は、Al 合金中の Mg と反応し、新たな化合物を形成することで、Al 中の Mg 除去材としての可能性が示される。

5. 結 論

- 廃乾電池由来の複合酸化物は、XRD 解析の結果、 ZnO 、 ZnMnO_3 、 ZnMn_2O_4 から構成される。

- 700℃ の溶融 Al 合金とペレット状の複合酸化物との高温反応により、Al 合金中の Mg 濃度が減少する。
- 高温反応のメカニズムは、溶融 Al 合金中の Mg と複合酸化物中の ZnMn_2O_4 の Zn (II) との置換反応により、 MgMn_2O_4 が生成したためと考えられる。
- Al 合金中の Si と複合酸化物中の ZnO との反応による Zn_2SiO_4 の形成反応も進行する。

本研究は、NEDO(独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構)の研究助成によって実施されたものである。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) M. Ohtaki, T. Saotome, K. Mori, H. Kudo and S. Tanaka: Furukawa review **104**(1999) 25-30.
- 2) H. Takahashi, T. Sigyo, T. Akazawa, M. Ueda, Y. Shibata and T. Takashima: Molten Salts **49**(2006) 93-98.
- 3) L. Malavasi, P. Ghigna, G. Chiodelli, G. Maggi and G. Flor: J. Solid State Chem. **166**(2002) 171-176.