

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：13201

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K21325

研究課題名（和文）カーボンニュートラルを目指したアルミニウム中不純物の新規除去原理の創出

研究課題名（英文）A New Principle of Impurity Removal From Molten Aluminium Aiming Carbon Neutrality

研究代表者

加藤 謙吾（Kengo, Kato）

富山大学・学術研究部都市デザイン学系・特命助教

研究者番号：00965709

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：アルミニウムのリサイクルはカーボンニュートラルの実現へ向けて必須の課題である。しかしながら、アルミニウムスクラップは種々の不純物を含有しているため、再生利用できる製品が限られている。そこで本研究では、溶融Al合金中におけるMgとの親和力を利用したアルミニウム中不純物の新規除去原理を提案した。溶融Alからの除去が困難な元素であるSiとCuに着目し、溶融Al中におけるMg-Si間、Mg-Cu間の熱力学的親和力を明らかにし、本原理によりSiおよびCu濃度の低減が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶融Al合金中におけるMgとの親和力を利用した、アルミニウム中不純物の新規除去原理を提案し、溶融Al-Mg合金中からのSi、Cuの分離について検討した。SiおよびCuは溶融Al-Mg合金中でMgとの親和性が強く、固体の金属間化合物を形成しやすいことがわかった。よって本手法によりSiおよびCuを分離できることがあきらかとなった。これにより、SiあるいはCuを高濃度で含むアルミニウムスクラップからこれらを除去するリサイクルプロセスが構築され、環境保全に寄与することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Recycling of aluminium is essential for achieving carbon neutrality. However, aluminium scraps contain impurities that are difficult to be removed by current recycling processes. Therefore, recycling aluminium scrap into products with low impurity contents is limited. This work proposed a new principle of impurity removal from molten aluminium due to the interaction between the impurity and magnesium. Si and Cu were considered impurities. The thermodynamic parameters that indicate interactions between Si or Cu and Mg were determined, and it was found that the Si and Cu content of molten aluminium can be decreased through the present principle.

研究分野：環境保全対策

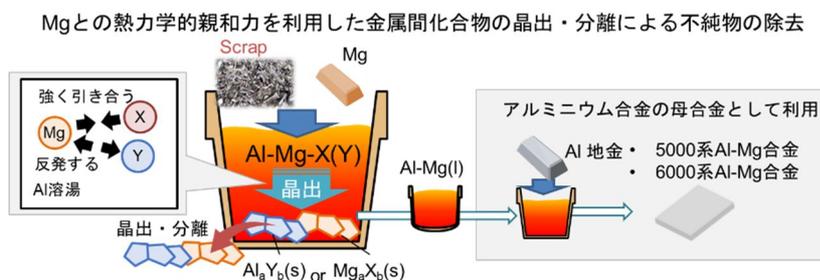
キーワード：アルミニウム リサイクル 不純物除去 熱力学

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラルの実現へ向けて、化石燃料から再生可能エネルギーへの転換、自動車の電動化などの研究開発が行われている。輸送機器の車体重量は走行時のエネルギー消費量に直結するため軽量化が求められており、比重が小さく、合金元素の添加によって機械的特性を向上できるアルミニウム合金は幅広く利用されてきた。アルミニウムは製錬工程において多くの電力を消費するが、使用済みの合金を溶解・再利用する場合は消費エネルギーが少なく済むためCO₂排出量を製錬工程の1/10以下に低減できる¹⁾。したがってアルミニウムのリサイクルはカーボンニュートラルの実現へ向けて必須の課題である。アルミニウム製品は展伸材と鋳造材に大別される。展伸材は新幹線や自動車の車体に用いられており、成形性と強度を両立するため不純物の許容濃度が低く設定されている。一方、鋳造材は自動車のエンジンブロックなどに利用されており、特性向上のためにSiなどの添加量が多く、不純物許容値が高く設定されている。アルミニウムスクラップは合金中の成分元素と回収時に混入する元素を不純物として含有しているため、不純物許容値が高い鋳造材へ主に再利用されている。よって、自動車の電動化が進んだ場合には鋳造材の主な用途であるエンジンブロックの需要減少のためアルミニウムスクラップの余剰が発生する可能性があり、不純物除去による展伸材へのアップグレードリサイクルが必要不可欠である。

2. 研究の目的

Al合金の主な添加元素のうちSi、Mn、Fe、Ni、Cuなどは酸化またはガス化による除去が困難である。一方、MgはSiと親和力が強く容易に化合物Mg₂Siを形成し、FeはMgと強く反応するがAlと親和力が強く容易に化合物Al₃Feを形成することが知られている。そこで熔融Al合金中におけるMgとの親和力を利用した新たな不純物除去原理を提案する。本不純物除去原理にもとづいたアルミニウムのアップグレードリサイクルのイメージを図1に示す。不純物を含むアルミニウム溶湯にMgを添加し、Mgとの親和力を利用して不純物を金属間化合物として晶出させ、分離して得たAl-Mg合金をA5000系合金の母合金として利用する。このとき、Mgと親和性の高い不純物はMgとの化合物を、Mgと反応する不純物元素はAlとの化合物を形成すると思われる。そこで熔融Al合金中におけるMg-不純物元素間の親和力を明らかにし、本原理によるアルミニウムのアップグレードリサイクルプロセスを創出することを目的とした。



3. 研究の方法

本研究ではAl鋳造材の主な添加元素であるSiおよびスクラップの回収時に電装部品や、合金中不純物から混入する可能性があるCuに着目した。SiはMgと親和力が強く熔融Al-Mg合金中において容易に化合物Mg₂Siを形成する。Cuは熔融Al中からの除去が困難である一方Al、Mgと親和性がある。Al-Mg-Cu系状態図より、Cuは熔融Al-Mg合金中で金属間化合物Mg₃₂(Al,Cu)₄₉を形成すると考えられる^{2, 3)}。本原理によるAl溶湯中のSi、Cu濃度の低減限界を明らかにするために、Mg₂SiまたはMg₃₂(Al,Cu)₄₉と平衡する熔融Al-Mg合金中SiまたはCu濃度におよぼすMg濃度の影響を調査した。実験結果から熔融Al-Mg合金中におけるMg-Si間およびMg-Cu間の親和力の測定を試みた。

<実験方法>

(1) 熔融Al-Mg合金中におけるMg-Si間の親和力

まずMg試薬とSi試薬をMg₂Siの組成になるように混合し、高周波誘導炉を用いて不活性雰囲気中で溶解させてMg₂Si試料を作製した。得られたMg₂SiとMgを15~40 mass%添加したAl-Mg合金をAl₂O₃るつぼ(外径30mm, 内径26mm, 高さ50mm)に入れて電気抵抗炉内で昇温し、873Kで溶解させた後19h保持して平衡させた。その後、るつぼを取り出して空冷し試料を取り出した。得られた試料を切り出しICP発光分光分析法により実験後の熔融Al-Mg合金中のMg濃度、Si濃度の分析を行った。

(2) 熔融Al-Mg合金中におけるMg-Cu間の親和力

まず高周波誘導炉を用いてAl試薬とCu試薬からAl-Cu合金を作製した。得られたAl-Cu合金をMg試薬とともに高周波誘導炉を用いて再度溶解し、Al-Mg-Cu合金を作製した。Cuの初期濃度は10 mass%とし、Mg濃度は30~40 mass%の間で変化させた。得られたAl-Mg-Cu合金を

図2に示すように Al₂O₃ りつぼ (外径 25 mm、内径 21 mm、高さ 35 mm) に入れ、電気抵抗炉を用いて室温から 873 K で 30 min 保持して試料を溶融させた。その後、733 K まで降温して 19 h 保持し、金属間化合物 Mg₃₂(Al,Cu)₄₉ を晶出させた。保持後、炉内から Al₂O₃ りつぼを取り出して空冷し、試料を取り出した。得られた試料を切り出し、ICP 発光分光分析法により実験後の溶融 Al-Mg 合金中の Mg 濃度、Cu 濃度の分析を行った。また、実験後の試料断面を鏡面研磨し、SEM-EDS により晶出した Mg₃₂(Al,Cu)₄₉ の組成を分析した。

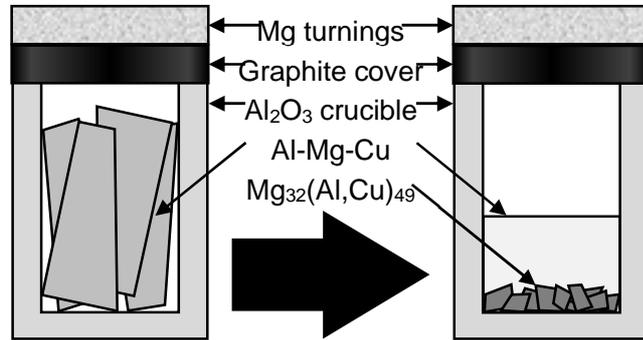


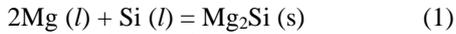
図2 実験試料配置の概略図

4. 研究成果

(1) 溶融 Al-Mg 合金中における Mg-Si 間の親和力

試料中の溶融 Al-Mg 合金部分を切り出し、組成を分析した結果を図3に示す。Mg 濃度が高くなるほど Al 中 Si 濃度が低下し Mg 濃度が 49.2mass% のときに最小値 0.27 mass% であった。本原理により Si の除去が可能であることがわかった。

実験結果から、下記のとおり溶融 Al-Mg 合金中における Mg-Si 間の親和力について考察した。溶融 Al-Mg 合金から Mg₂Si が晶出する反応の反応式は式(1)で表される。



反応式 1 の平衡定数は式(2)で表される。

$$\ln K_{(1)} = -\Delta G_{(1)}^{\circ} / RT \quad (2)$$

ここで $\Delta G_{(1)}^{\circ}$ は式(1)の標準自由エネルギー変化 (J/mol)、 R は気体定数 (J/mol·K)、 T は温度 (K) であり、 $\Delta G_{(1)}^{\circ}$ は Mg₂Si の標準生成自由エネルギー⁴⁾および Mg、Si の融解熱⁵⁾から算出できる。

式(1)の平衡定数はさらに式(3)のように表すことができる。

$$\ln K = -\ln(a_{\text{Mg}}^2 \cdot a_{\text{Si}}) \quad (3)$$

ここで、 a_i は溶融 Al-Mg-Si 合金中における元素 i の活量である (i : Al、Mg または Si)。ただし、Mg₂Si の活量は 1 とした。元素 i の活量 a_i を活量係数 γ_i とモル分率 x_i の積で表し、式(3)を整理すると式(4)が得られる。

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al-Mg-Si}) = -\{2(\ln \gamma_{\text{Mg}} (l, \text{in Al-Mg-Si}) + \ln x_{\text{Mg}}) + \ln x_{\text{Si}} + \ln K_{(1)}\} \quad (4)$$

平衡定数 $\ln K_{(1)}$ は式(2)から算出し、実験で得られた Al-Mg-Si 合金の組成から算出した Al、Mg、Si のモル分率を式(4)に代入すると Si の活量係数 $\ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al-Mg-Si})$ が算出できる。ただし、Al と Mg の活量係数は溶融 Al-Mg 合金中の活量係数の値⁶⁾を、溶融 Al-Mg 合金が正則容体であると仮定して実験温度に換算した値を用いた。算出した活量係数の値を図4に示す。

一方で、3成分合金系において1つの成分が希薄な場合は希薄な元素の活量係数は Toop の式⁷⁾を適用することができる。Al-Mg-Si 合金が正則容体であると仮定し、Si が希薄であるとして Toop の式を整理すると式(5)が得られる。

$$\ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al-Mg-Si}) = -0.459x_{\text{Mg}}^2 + (\ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Mg}) - \ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al}) + 0.459)x_{\text{Mg}} + \ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al}) \quad (5)$$

ここで $\gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al})$ および $\gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Mg})$ は溶融 Al および溶融 Mg 中における Si の活量係数である。式(5)から $\ln \gamma_{\text{Si}}^0 (l, \text{in Al-Mg-Si})$ の活量係数は溶融 Al-Mg 合金中 Mg のモル分率の2次関数となる

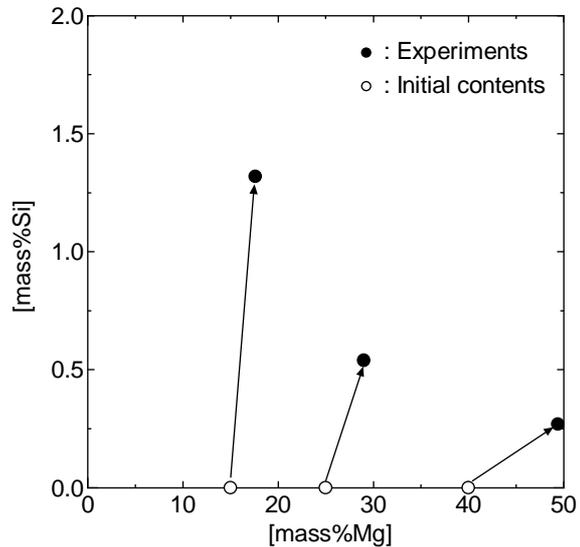


図3 Mg₂Si と平衡する溶融 Al-Mg 合金中 Si 濃度と Mg 濃度の関係

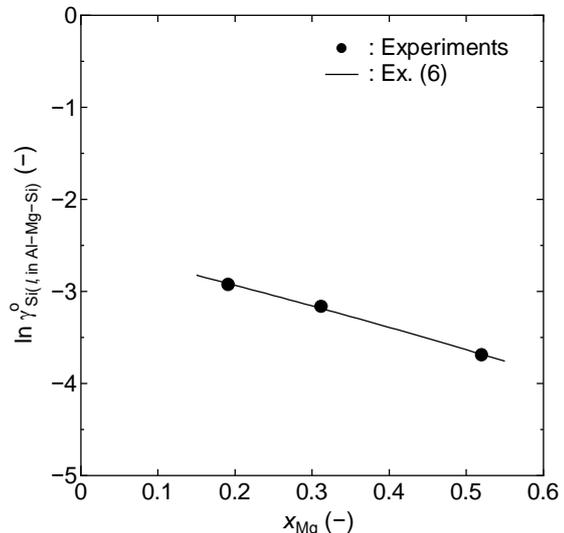


図4 Al-Mg-Si 合金中における Si の活量係数におよぼす Mg 濃度の影響

ことがわかる。式(4)により実験結果から算出した Si の活量係数の値をもとに式(5)の x_{Mg} の係数と定数項を決定し、活量係数の Mg 濃度依存式として式(6)が得られた。

$$\ln \gamma_{Si(l, \text{in Al-Mg-Si})}^0 = -0.459x_{Mg}^2 - 2.01x_{Mg} - 2.51 \quad (6)$$

式(6)より算出した温度 873 K における Si の活量係数を図 4 中に実線で示す。図 4 より、Mg 濃度が高いほど Si の活量係数は小さくなることからわかる。これは溶融 Al-Mg 合金中において Mg と Si が互いに引き合うことを示している。したがって溶融 Al-Mg 合金中 Mg 濃度が上昇すると Si を除去しにくくなると考えられる。一方で、 Mg_2Si は Al-Mg 合金中において非常に安定であり、Mg 濃度が上昇すると式(1)の反応が右側へ進行することにより Si の濃度は低減される。よって溶融 Al 合金中の Si は Mg_2Si として晶出可能であり、873 K において 0.27 mass% まで Si 濃度を低減できることがわかった。

(2) 溶融 Al-Mg 合金中における Mg-Cu 間の親和力

実験後の試料断面画像を図 5 に示す。化合物が晶出し、試料下部に沈殿している様子が確認できた。晶出物の組成を SEM-EDS により分析したところ $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ の組成であり、Cu を含む金属間化合物であることを確認した。実験試料の初期組成および、実験結果を Al-Mg-Cu 3 元系状態図^{5, 6)}にプロットしたものを図 6 に示す。初期組成と、実験後の $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ 、溶融 Al-Mg 部分の組成が直線に並んだため、溶融した実験試料中に化合物を晶出させ固相と液相に分離できたことがわかった。試料上部の合金部分を切り出し、組成を分析した結果を図 7 に示す。図 7 より Mg 濃度が高いほど Cu 濃度は低くなり、Mg 濃度 41.5 mass% のときに最小値 5.2 mass% であった。したがって本不純物除去原理により 733 K において Cu 濃度を 5.2mass% まで低減可能であることが示された。

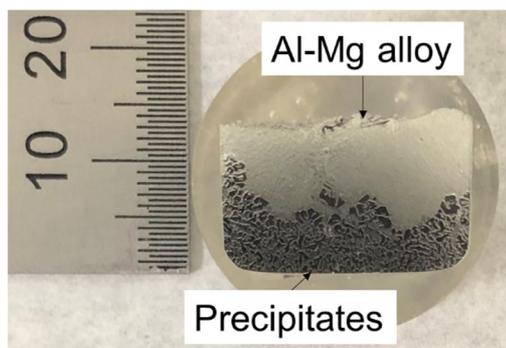


図 5 実験後の試料断面画像

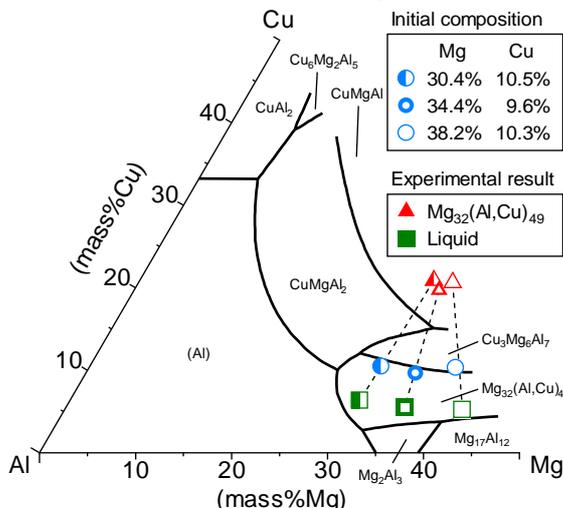


図 6 試料の初期組成および、実験後の溶融 Al-Mg 合金、 $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ の組成の関係

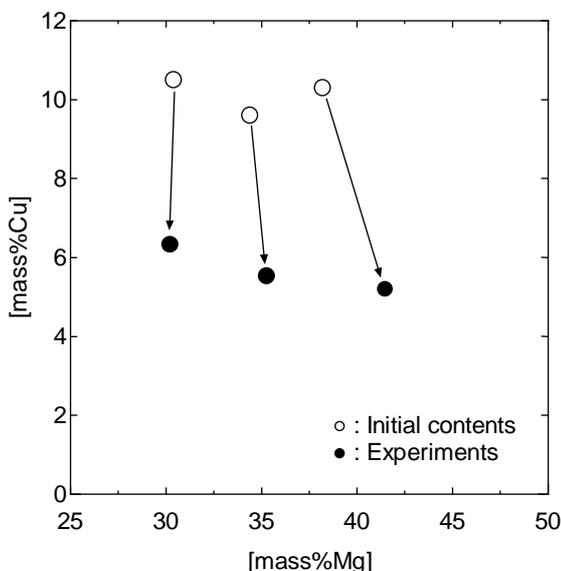
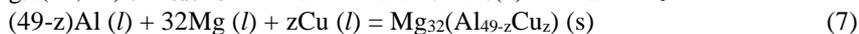


図 7 $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ と平衡する溶融 Al-Mg 合金中 Cu 濃度と Mg 濃度の関係

実験結果から、下記のとおり溶融 Al-Mg 合金中における Mg-Cu 間の親和力について考察した。溶融 Al-Mg 合金から $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ が晶出する反応の反応式は式(7)で表される。



反応式(7)の平衡定数は式(8)で表される。

$$\ln K_{(7)} = -\Delta G_{(7)}^0 / RT \quad (8)$$

ここで $\Delta G_{(7)}^0$ は式(7)の標準自由エネルギー変化 (J/mol) であり、 $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ の標準生成自由エネルギー⁸⁾ および Al、Mg、Cu の融解熱⁹⁾ から算出できる。ここで $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ の標準生成自由エネルギーは化合物の組成に応じて変動するため、実験試料中に晶出した $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ の組成の分析値を用いた。求めた $\Delta G_{(7)}^0$ を式(8)に代入し、算出した平衡定数を Al-Mg 合金中の Mg のモル分率 x_{Mg} に対してプロットした図を図 8 に示す。Mg のモル分率が上昇すると平衡定数の値が上昇しており、 $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ がより生成しやすくなっていることがわかる。式(7)の平衡定数はさらに式(9)の様に表すことができる。

$$\ln K_{(7)} = -\ln(a_{Al}^{49-z} \cdot a_{Mg}^{32} \cdot a_{Cu}^z) \quad (9)$$

ここで、 a_i は溶融 Al-Mg-Cu 合金中における元素 i の活量である (i : Al、Mg または Cu)。ただし、 $Mg_{32}(Al,Cu)_{49}$ の活量は 1 とした。元素 i の活量 a_i を活量係数 γ_i とモル分率 x_i の積で表し、式(9)

を整理すると式(10)が得られる。

$$\ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al-Mg-Cu}) = -\left\{ (49-z)/z (\ln \gamma_{\text{Al}}^0(\text{L, in Al-Mg-Cu}) + \ln x_{\text{Al}}) + 32/z (\ln \gamma_{\text{Mg}}^0(\text{L, in Al-Mg-Cu}) + \ln x_{\text{Mg}}) + \ln x_{\text{Cu}} + 1/z \ln K_{(7)} \right\} \quad (10)$$

平衡定数 $\ln K_{(7)}$ は式(8)から算出し、実験で得られた $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu})_{49}$ の組成から算出した z の値と Al-Mg-Cu 合金の組成から算出した Al、Mg、Cu のモル分率を式(10)に代入すると Cu の活量係数 $\ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al-Mg-Cu})$ が算出できる。ただし、Al と Mg の活量係数は溶融 Al-Mg 合金中の活量係数の値⁶⁾を、溶融 Al-Mg 合金が正則容体であると仮定して実験温度に換算した値を用いた。算出した活量係数の値を図 8 中に示した。

一方で Al-Mg-Cu 合金が正則容体であると仮定し、Cu が希薄であるとして Toop の式を整理すると式(11)が得られる。

$$\ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al-Mg-Cu}) = -0.459x_{\text{Mg}}^2 + (\ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Mg}) - \ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al}) + 0.459)x_{\text{Mg}} + \ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al}) \quad (11)$$

ここで $\gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al})$ および $\gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Mg})$ は溶融 Al および溶融 Mg 中における Cu の活量係数である。式(11)から $\ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{L, in Al-Mg-Cu})$ の活量係数は溶融 Al-Mg 合金中 Mg のモル分率の 2 次関数となることがわかる。式(10)により実験結果から算出した Cu の活量係数の値をもとに式(11)の x_{Mg} の係数と定数項を決定し、活量係数の Mg 濃度依存式として式(12)が得られた。

$$\ln \gamma_{\text{Cu}}^0(\text{in Al-Mg-Cu}) = -0.459x_{\text{Mg}}^2 - 13.4x_{\text{Mg}} - 1.50 \quad (12)$$

式(12)より算出した温度 733 K における Cu の活量係数を図 8 中に実線で示す。図 8 より、Mg 濃度が高いほど Cu の活量係数は小さくなることわかる。これは溶融 Al-Mg 合金中において Mg と Cu が互いに引き合うことを示している。したがって溶融 Al-Mg 合金中 Mg 濃度が上昇すると Cu は除去しにくくなると考えられる。一方で、Mg 濃度が上昇するにしたがって $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu})_{49}$ が晶出する反応の平衡定数は大きくなるため、Mg と Cu の親和力によって $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu})_{49}$ がより安定になることがわかる。よって溶融 Al 合金中の Cu は Mg と引き合うことで $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu})_{49}$ として晶出させることができ、溶融 Al-Mg 合金中における Cu 濃度は 733 K において 5.2 mass% まで低減できることがわかった。

以上から、Mg との不純物の親和力を利用した Al スクラップ中不純物の除去原理を提案し、本原理により Si および Cu 濃度の低減が可能であることを示した。

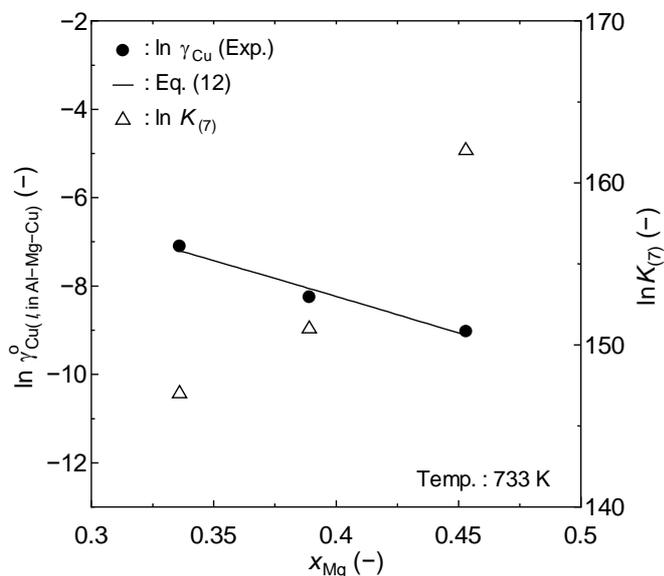


図 8 $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu})_{49}$ が晶出する反応の平衡定数と溶融 Al-Mg-Cu 合金中における Cu の活量係数におよぼす Mg 濃度の影響

- 1) S. Aoki: J. Jpn. Inst. Light Metals, **63** (2013), 260-270.
- 2) N. S. Brommelle et al.: J. Inst. Metals, **75** (1948), 529-558.
- 3) G. G. Urazov et al.: Dokl Akad Nauk SSSR, **83** (1952), 247-250.
- 4) H. Feufel et al.: J. Alloys and Comp., **247** (1997) 31-42.
- 5) William T. Lankford, Jr. et al.: The Making, Shaping and Treating of Steel 10th Edition, Herbeck & Held, U.S.A., (1985) 371, 374, 375.
- 6) B. Predel: Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series/Editors in Chief: O. Madelung and W. Martienssen, Group IV: Macroscopic Properties of Matter, Volume 5, (Springer-Verlag, Berlin, 1991) pp.160-163.
- 7) J. Moriyama et al.: Bull. Jpn. Inst. Met. Mater., **9** (1970), 764-776.
- 8) N. Hayashi et al.: J. Jpn Inst. Met. Mater, **83** (2019), 378-387.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yusei Shinomiya, Kengo Kato and Hideki Ono
2. 発表標題 Copper Removal from molten Al-Mg alloy through the precipitation of Mg ₃₂ (Al,Cu) ₄₉
3. 学会等名 17th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials(ICPMAT 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------