

# 真空蒸留精製した高純度マグネシウム押出材の特性

井上 誠\*

## 1. 緒言

近年、マグネシウムの需要は携帯用電子機器を中心に増加傾向にあり、主にダイカスト法およびチクソモールディング法で成形された鋳造製品であるが、大量生産可能な塑性加工で成形された製品の量産化が大いに期待されている。現在、マグネシウムは主として、AZ91D マグネシウム合金 (Mg-9%Al-1%Zn) などの Mg-Al 系合金が使われているが、純度 99.99% 以上 (以下、4 N と記す) の高純度マグネシウムはその軽量性 (比重 1.74) から生体材料、福祉材料などの新しい分野への展開が期待される。

マグネシウムの再生に要するエネルギーは、新塊製造の約 4% に過ぎないが、構造用途の増加にともなう廃棄物処理が今後重要な課題となると考えられている。各元素の蒸気圧の差を利用した真空蒸留法および押出加工法はマグネシウムのリサイクルプロセスへの応用も期待できる<sup>1)-3)</sup>。

そこで本研究では、真空蒸留法で作製した高純度マグネシウムの凝縮物を用い、押出加工を行い、得られた押出材の特性を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

真空蒸留精製の原料は、Mg と蒸気圧の近く混入の恐れがある Zn の含有が少ない市販の AM50A マグネシウム合金地金 (Mg-5.4%Al-0.41%Mn-0.0026%Zn) を用いた。

真空蒸留精製は、試作の真空蒸留装置で、1Pa 以下まで排気後、原料温度約 600°C、コンデンサ (回収部) 温度約 400°C で行った。

真空蒸留精製し、得られた 4 N のマグネシウム凝縮物 100 g を室温、150MPa で充填率 88.7% まで圧縮成形し、 $\phi 50\text{mm} \times 33\text{mm}$  ビレットを、104MPa で充填率 88.4% まで圧縮成形して  $\phi 60\text{mm} \times 23\text{mm}$  ビレットを作製した。図 1 に押出用ビレットの作製方法の概略を示す。

押出加工は 200°C、300°C、350°C および 375°C で行い、押出比 33 および 47 で厚さ 2mm、幅 30mm に加工した。市販の純度 99.9% 以上 (以下、3 N と記す) の地金は切削加工により、 $\phi 60\text{mm} \times 70\text{mm}$  としたビレットを押出加工した。

### 2.2 耐食性試験

耐食性試験の試料には  $2\text{mm} \times 30\text{mm} \times 50\text{mm}$  に機械加工したもの (表面積  $33.2\text{cm}^2$ ) を用いた。耐食性試験は JIS H 0541 に準拠し、5% NaCl 水溶液を用い、試験温度 35°C で行った。マグネシウムは、NaCl 水溶液中で腐食が進行すると、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を生成し、pH がアルカリ側に移るので、試験中の pH を一定にするため、試験前に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を入れ、pH を約 10 にした。試験時間は 72 h、168 h および 240 h で浸せき試験を行い、NaCl 水溶液の量は各試料に対して  $40\text{ml}/\text{cm}^2$  以上とした。

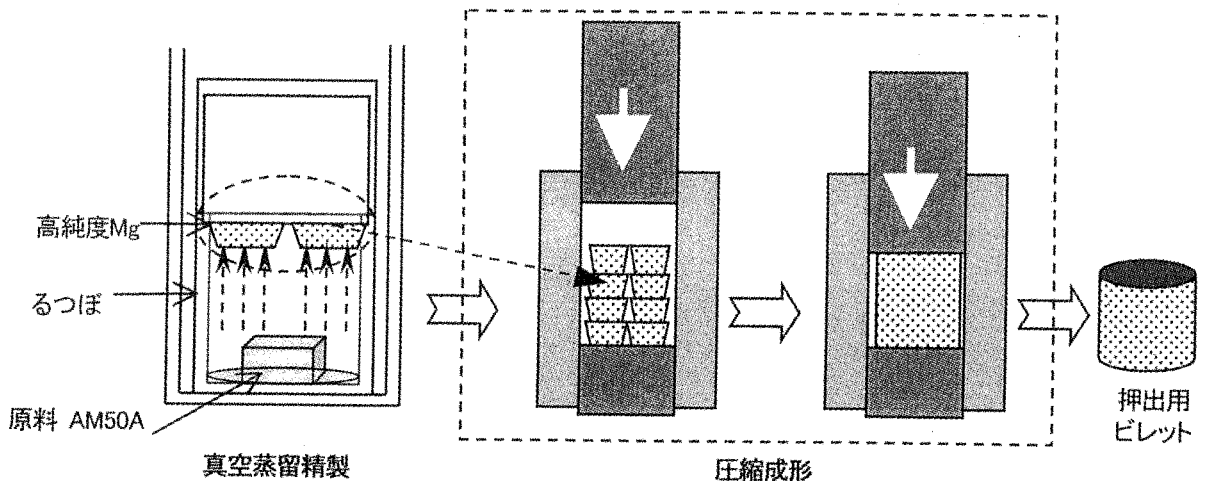


図1 押出用ビレットの作製方法の概略

耐食性試験後、水洗いし、試料表面の腐食生成物を #800 の SiC 砥粒付ナイロン不織物による機械的除去および 10% 三酸化クロム水溶液による化学的除去を 1 分間行い、重量を測定した。耐食性は腐食速度で評価した。式 (1) に腐食速度の計算式を示す。

$$R=8.76 \times 10^4 W/ATD \quad (1)$$

ここで、腐食速度は  $R$  (mm/y)、試験時間は  $T$  (h)、試験面積は  $A$  (cm<sup>2</sup>)、試験前後の重量減少量は  $W$  (g) および密度  $D$  (g/cm<sup>3</sup>) とした。なお、密度は 1.74 g/cm<sup>3</sup> とした。

### 2. 3 引張試験

引張試験は、幅 4mm、平行部長さ 15mm の試験片を室温で、クロスヘッド速度 0.5mm/min の条件で行った。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 化学組成

表 1 に試料の化学組成を示す。比較のために、JIS H 2150 マグネシウム地金の化学組成を示す。試料の化学組成は JIS 規格値をほぼ満足したが、3N の試料については Zn が多く含まれていた。これは AZ 系のマグネシウム合金が真空蒸留精製の原料に混入したものと考えられる。Mg と Zn は蒸気圧が近いことから、コンデンサ凝縮物中に Zn が混入したと思われる。

また、市販の 3N の各試料は、耐食性に悪影響を及ぼすと思われる Fe 量が 0.01% 以上であった。

### 3. 2 耐食性

3N および市販の AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材の腐食速度は、浸せき時間が増えるにつれて増加したが、4N の試料は、押出比および押出温度の違う試料についても、浸せき時間 240h でも腐食量に大きな変化が見られなかった。

図 2 に各試料の 5%NaCl 水溶液浸せき試験の腐食速度を示す。目安の腐食速度を 1mm/y とした<sup>4)</sup>。4N の試料の腐食速度は、押出条件の違う各試料とも 1mm/y 以下程度で、3N の各試料よりも小さく、市販の AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材よりも良好な耐食性を示した。これは、耐食性に悪影響を及ぼすと思われる Fe、Ni、Cu などの元素の混入がほとんどなかったためだと思われる。

一方、市販 3N の地金の試料は 72h ですでに測定不能となるくらい腐食量は大きくなった。これは、表 1 に示したように、純度に関してのみ見れば、3N の試料よりも市販の純マグネシウム地金の試料の方が良いにもかかわらず、市販の純マグネシウム地金の試料には、耐食性に悪影響を及ぼす Fe の量が多かったことが原因と考えられる。

マグネシウムは電気化学的に卑な元素で、Hanawalt ら<sup>4)</sup>の報告によると、Fe はマグネシウム中にはほとんど固溶せず、化合物を作らず、 $\alpha$ Fe 単体として晶出する。マグネシウムの耐食性におけるマグネシウム中の Fe の許容限界量を 0.016% と報告している。今回用いた市販の 3N の各試料は、電解により製錬された地金で、Fe が多く混入していることが、耐食性悪化の主な原因と思われる。

一方、真空蒸留行った 3N の試料は、市販の 3N に比べ、純度は低いものの、不純物のほとんどが耐食性に影響を与えない Zn であったため、腐食速度 1mm/y 以下の良好な耐食性になったものと思われる。

### 3. 3 引張特性

図 3 に各試料の引張特性を示す。比較のために、市販の 3N のマグネシウム地金の結果を示す。伸びは 4N の試料が 3N の試料に比べ大きくなり、350°C の押出材では 20% 以上の試料もあった。これは、4N の試料は 3N に比べ、純度が向上したことにより、不純物量が減り、延性が向上したものと思われる。

引張強さおよび 0.2% 耐力は 4N の試料の方が 3N の試料に比べ小さくなった。

試料の押出比の違いが引張特性に影響を及ぼすと推測されたが、押出比 33 と 47 では、4N の試料にあまり大きな違いは見られなかった。

4N および 3N の純マグネシウム凝縮物の試料は、市販の 3N のマグネシウム地金の試料に比べ引張強さが小さくなった。これは、溶解鑄造せずに押出用ピレットを作製し、押出加工を行ったため、地金からピレットを作製した試料に比べ、空孔などの不完全な部分が多いのではないかとと思われる。

## 4. 結 言

本研究では、市販の AM50A マグネシウム合金を原料とし、真空蒸留精製後、得られた 4N のマグネシウム凝縮物を圧縮成形したものをピレットとし、押出加工により作製した試料の耐食性および機械的特性を調査した。得られた結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 4N の試料の腐食速度は、いずれも 1mm/y 以下で、3N の各試料よりも小さく、市販の AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材よりも良好な耐食性を示す。これは、耐食性に悪影響を及ぼすと思われる Fe、Ni、Cu などの元素の混入がほとんどなかったためだと思われる。
- (2) 引張強さおよび 0.2% 耐力は、4N の試料の方が 3N の試料に比べ小さくなるが、伸びは大きくなる。これは、4N の試料は 3N に比べ、純度が向上したことにより、不純物量が減り、延性が向上したものと思われる。

表1 試料の化学組成 (mass%)

		Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Cu	Mg
R=33	3N, 200°C	0.0024	0.0001	0.0051	0.0020	0.0011	0.0004	99.9889
	3N, 300°C	0.0037	0.0002	0.0081	0.0012	0.0006	0.0003	99.9859
	4N, 350°C	<0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0006	0.0003	>99.9982
R=47	3N, 350°C	0.0014	<0.0001	0.0729	0.0017	0.0013	0.0003	>99.9223
	3N, 375°C	0.0001	<0.0001	0.0621	0.0015	0.0010	0.0004	>99.9348
	4N, 300°C	<0.0001	0.0004	0.0003	0.0044	0.0011	0.0001	>99.9936
	4N, 350°C	<0.0001	<0.0001	0.0016	0.0016	0.0011	0.0003	>99.9952
市販	3N, 350°C	0.0089	0.0096	<0.0001	0.0181	0.0012	0.0004	>99.9617
	3N, 375°C	0.0091	0.0092	<0.0001	0.0172	0.0012	0.0004	>99.9628
市販地金		0.0090	0.0081	0.0013	0.0110	0.0019	0.0012	99.9675
JIS 1種		≦0.01	≦0.01	≦0.05	≦0.01	≦0.001	≦0.005	≧99.90
	2種	≦0.05	≦0.10	≦0.05	≦0.05	≦0.001	≦0.02	≧99.8

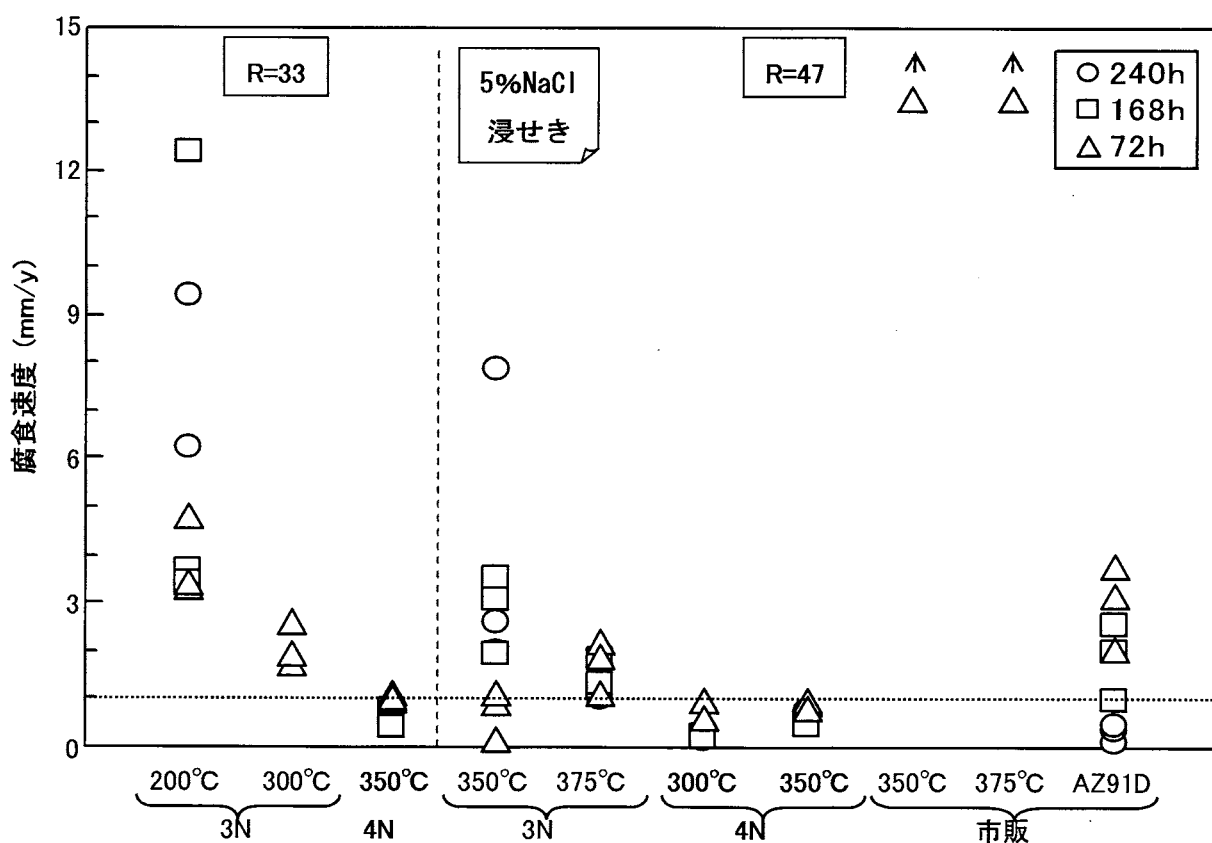


図2 各試料の5%NaCl水溶液浸せき試験の腐食速度

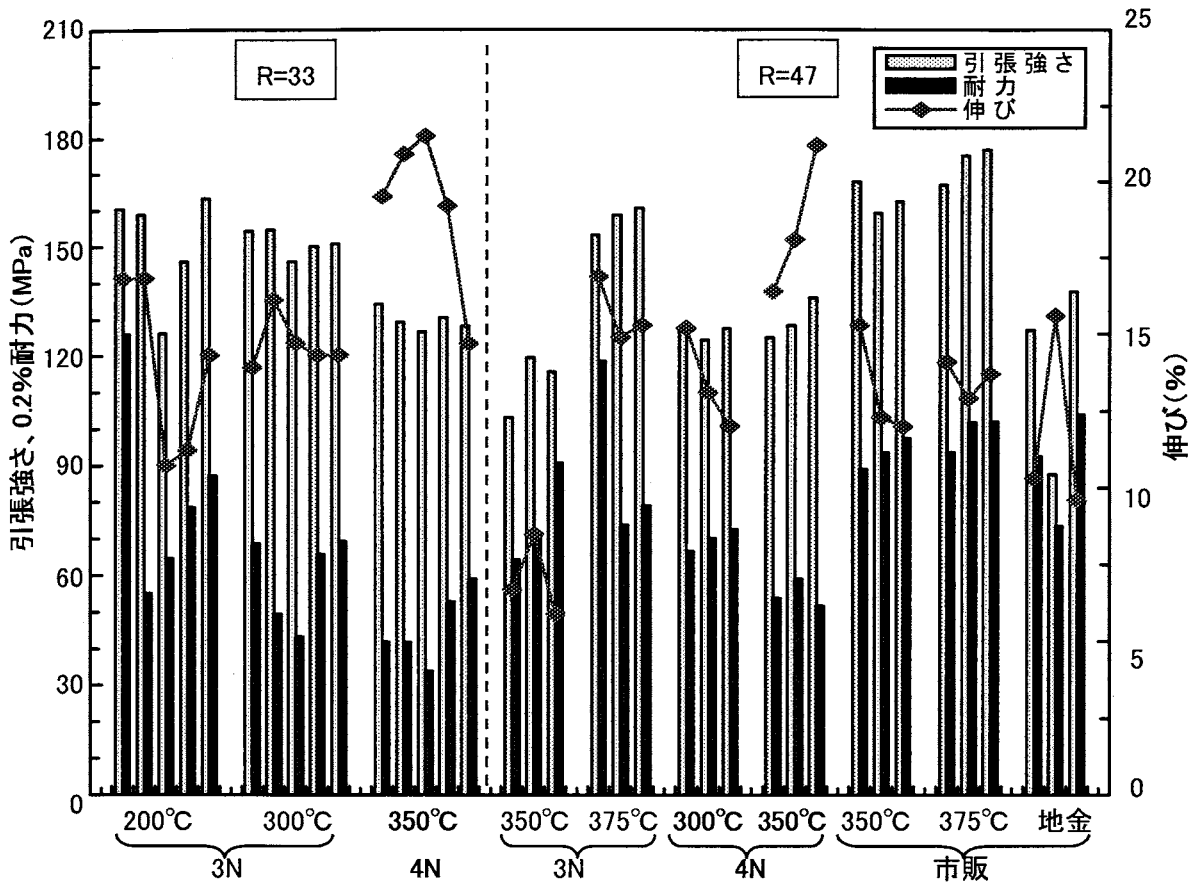


図3 各試料の引張特性

### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり研究助成をいただいた(財)天田金属加工機械技術振興財団に、感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) 佐藤寿, 松木賢司, 會田哲夫, 高辻則夫, 室谷和雄, 正保順: 軽金属学会, 第99回秋期大会講演概要, (2000), 25.
- 2) 井上誠, 岩井正雄, 鎌土重晴, 小島陽: 軽金属 51, (2001), 285.
- 3) 小若正倫: 金属の防食損傷と防食技術 新版, アグネ承風社, (1995), 4.
- 4) J. D. Hanawalt, C. E. Nelson and J. A. Peloubet: Trans. AIME, 147(1942), 273.