



M. Inoue

真空蒸留・押出加工法による マグネシウム合金のリサイクル

井上 誠*

1. 緒 言

近年、マグネシウム合金の需要は携帯用電子機器を中心に、自動車用途への需要を含め、用途の拡大傾向にある。加工法としては、主にダイカスト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。

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%に過ぎず、リサイクル性の高い材料であるが、リサイクルシステムが確立されておらず、構造用途の増加にともなって廃棄物処理が今後重要な課題となると考えられている。マグネシウムは燃焼性に加え、リサイクル材の耐食性を考慮したリサイクルプロセスが必要で、各元素の蒸気圧の差を利用した真空蒸留法後に押出加工を行うリサイクルプロセスは有用なプロセスと考えられる^{1)~3)}。

本研究では、真空蒸留法について、マグネシウムの高純度化とともにリサイクルの検討を行ってきた^{3)~7)}。マグネシウムの耐食性に悪影響を及ぼす鉄、ニッケル、銅等の元素は、各元素間の蒸気圧差を利用して行う真空蒸留法により、マグネシウムと分離でき、高耐食性のリ

サイクル材として、回収できることを確認してきた。

得られたリサイクル材を溶解鋳造すると、溶解時に不純物の混入の恐れが高いため、凝縮物で得られるリサイクル材を圧縮成形により、ブリケット化したビレットを用い、押出加工によりリサイクル材の成形を検討した。得られたリサイクル押出材は溶解鋳造により得られる押出材と変わらない特性が得られることを確認した³⁾。

そこで本研究では、真空蒸留法で押出加工用のビレットの形状寸法で凝縮物を回収し、リサイクル材の圧縮成形工程を省略して押出加工を行い、得られたリサイクル押出材の特性を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

図1にリサイクル押出加工用ビレットの作製方法の概略を示す。真空蒸留法ではマグネシウムリサイクル材は凝縮物として回収され、通常、溶解鋳造により再溶解して押出加工用のビレットを作製するが、円柱状の押出加工用ビレットの形状で回収し、再溶解せずに、押出加工を行った。

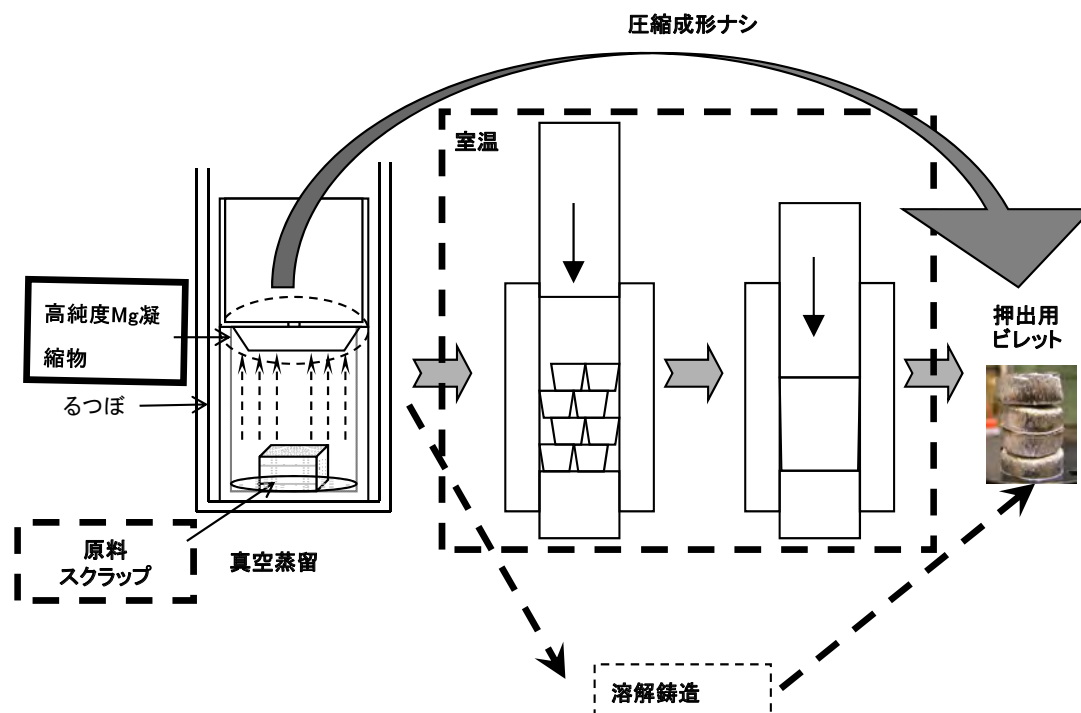


図1 リサイクル押出加工用ビレットの作製方法の概略

* 富山高等専門学校機械システム工学科 教授

真空蒸留の原料は、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 以下まで真空排気後、原料温度約 600℃、コンデンサ(回収部φ50mm)温度約 350℃で行った。

真空蒸留し、得られたφ50mm のマグネシウム凝縮物を再溶解せず、押出温度 250℃、300℃、350℃および 375℃で、押出比 100、押出速度 0.5mm/s で押出加工を行い、厚さ 0.7mm、幅 28mm の押出材を作製した。

図 2 に押出温度と最大押出荷重の関係を示す。押出温度 375℃は未測定である。押出温度 250℃では押出最大荷重が 253t と大きい荷重が必要であったが、押出材を作製することができた。最大押出荷重は、押出温度 300℃で 100t、350℃で 67t と押出温度が高くなるにつれ、ほぼ直線的に減少した。

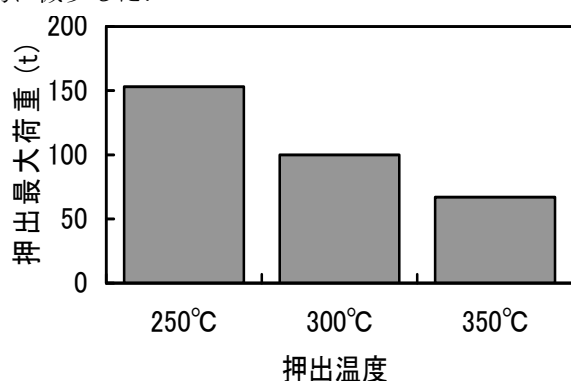


図 2 押出温度と最大押出荷重の関係

表 1 にリサイクル押出材の化学組成を示す。リサイクル押出材の化学組成は、押出温度による大きな違いは認められず、原料に多く含まれる Al および Mn はほとんど混入せず、耐食性に悪影響を及ぼす Fe、Ni および Cu の混入もほとんど認められなかった。

得られたリサイクル押出材について、耐食性試験および機械的特性試験を行った。

表 1 リサイクル押出材の化学組成 (mass%)

	AM50A	250℃	300℃	350℃	375℃
Al	5.4	0.0001	0.0086	0.0005	0.0002
Mn	0.41	0.0019	0.0015	0.0019	0.0011
Fe	0.0016	0.0022	0.0017	0.0023	0.0013
Ni	0.0020	0.0023	0.0022	0.0022	0.0017
Cu	0.0014	0.0013	0.0013	0.0013	0.0008
Zn	0.0026	0.0035	0.0031	0.0038	0.0025
Mg	残	残	残	残	残

2.2 耐食性試験

耐食性試験の試料には押出加工したまま、0.7mm×28mm×50mm に機械加工したものを用いた。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℃で行った。試験中の pH を一定にするため、試験前に Mg(OH)₂ を入れ、pH を約 10 にした。試験時間は 72

h で浸せき試験を行い、NaCl 水溶液の量は各試料に対して 40ml/cm² 以上とした。試料は耐食性試験前にエタノールで超音波洗浄し、重量を測定した。

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を行い、エタノールで超音波洗浄後、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 (cm²)、試験前後の重量減少量は W (g) および密度 D (g/cm³) とした。なお、密度は 1.74 g/cm³ とした。

2.3 機械的特性試験

機械的特性は硬さおよび引張特性を調査した。硬さはビッカース硬度計を用い、室温で荷重 1kgf、荷重保持時間 15 秒で行った。引張特性は、引張試験機を用い、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、ひずみ速度 5.6×10⁻⁴/s の条件で行い、引張強さ、0.2%耐力および伸びを検討した。

3. 結果および考察

3.1 耐食性

図 3 に耐食性試験前後の押出温度 375℃リサイクル押出材の外観を示す。押出加工したままの耐食性試験前の押出材の外観は、マクロ的には金属光沢のある綺麗な外観であった。耐食性試験後のリサイクル押出材の外観は、金属光沢はなくなり、端部に押出方向に沿った線状の腐食が見られたが、孔食的な局部腐食は認められなかった。

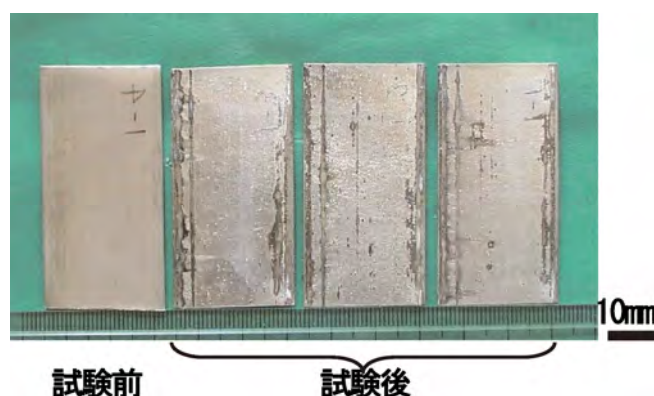


図 3 耐食性試験前後の押出温度 375℃リサイクル押出材の外観

図 4 にリサイクル押出材の腐食速度を示す。比較として、市販の純度 99.9% (以下、3N と記す) の 375℃押出材の結果を示す。市販 3N の試料は Fe 量 0.0110% である。腐食速度は 1 mm/y を目安とした。得られた押出材の腐食速度は、市販 3N 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が、リサイクル押出材は

250℃押出材を除くと、各押出材とも 0.5mm/y 以下で良好な耐食性を示した。これは、表 1 に示したように、耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cu の量がすべて 0.0025%未満と混入がほとんどなかったことが原因だと思われる。

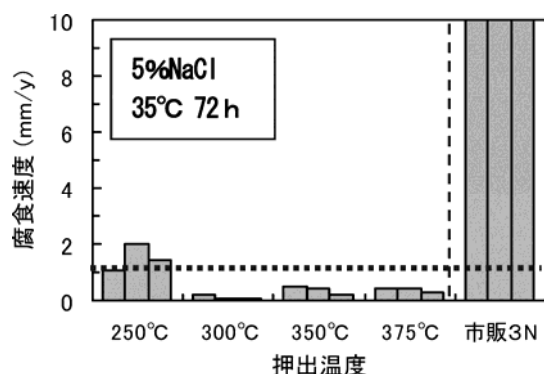


図 4 リサイクル押出材の腐食速度

マグネシウムは電気化学的に卑な元素で、Hanawalt ら⁸⁾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、 α -Fe 単体として晶出する。今回用いた市販の 3N の各試料は、電解法により製錬された地金で、Fe が 0.01%以上混入しており、このことが、耐食性悪化の主な原因と思われる。

250℃リサイクル押出材は、図 1 に示したように、押出加工時の試料表面への荷重が大きく、表面状態が、若干悪く、耐食性に悪影響を及ぼしたのではないかとと思われる。

本リサイクルプロセスでは、真空蒸留後、再溶解せず押出加工を行い、ほぼ清浄なマグネシウムリサイクル押出材を得ることができたのではないかとと思われる。

3.2 機械的特性

図 5 にリサイクル押出材の硬さを示す。比較として、押出温度 375℃、市販の 3N (純度 99.9%) の押出材の結果を示す。得られたリサイクル押出材の硬さは 30HV 前後と、市販の 3N よりほぼ同程度の硬さとなり、押出温度の違いによる明瞭な傾向は認められなかった。

図 6 にリサイクル押出材の引張特性を示す。比較として、押出温度 375℃の市販の 3N の押出材の結果を示す。押出温度の違いによる明瞭な傾向は認められなかったが、

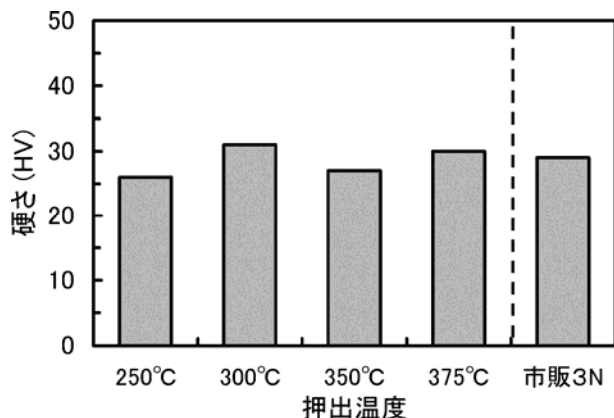


図 5 リサイクル押出材の硬さ

リサイクル押出材の伸びは、若干、押出温度の上昇とともに大きくなる傾向があり、市販の 3N の試料に比べ大きくなり、375℃押出材では 15%以上の試料もあった。

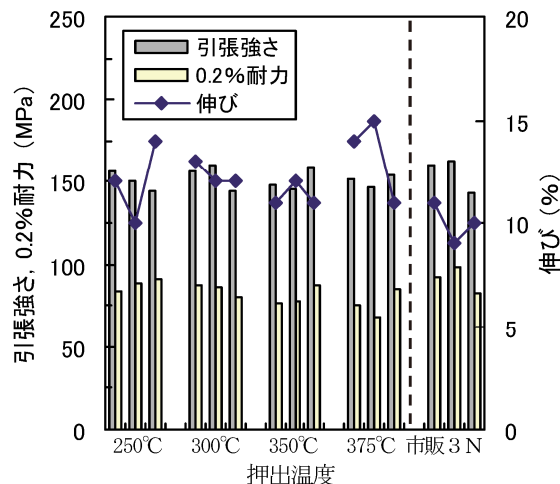


図 6 リサイクル押出材の引張特性

引張強さおよび 0.2%耐力は市販の 3N の試料に比べ、若干小さくなり、引張強さは 150MPa 前後、0.2%耐力は 80MPa 前後となった。

3.3 リサイクルへの展開

マグネシウムは、実用上、もっとも軽量の金属材料で、リサイクル性も優れていることから、近年、燃費削減のため、自動車用等の輸送用材料として、積極的に使用されつつある。現在、国内で使用されているマグネシウム地金は、中国で熱還元法で製造されているものがほとんどで、新地金の LCA で約 $20\text{kg}\cdot\text{CO}_2/\text{kg}^9$ と低くはなく、リサイクル材の使用割合を増やし、製造時の CO_2 発生量を減らすことが重要である。

マグネシウムは、従来、燃えやすい、耐食性が悪い、値段が高いといった理由が主原因で、構造材として使用されてこなかった歴史がある。

とくに、耐食性の問題は構造材として使用する上で重要な問題である。マグネシウムの耐食性悪化の原因は鉄、ニッケル、銅等の元素の混入である。一度不純物が混入すると、溶解 casting での除去はなかなか難しく、溶解 casting せずに成形することができれば、マグネシウムのリサイクルにおいて、非常に有用である。

また、近年、自動車等の構造材使用において問題となる耐熱性向上のため、さまざまな新マグネシウム合金が積極的に開発されている。こういったマグネシウム合金が廃棄物として混ざってしまうと、分別が困難である。

真空蒸留法では、各元素の蒸気圧差を利用するのでさまざまなマグネシウム合金が混ざっていても、高純度なマグネシウム凝縮物として回収することができる。

得られたマグネシウム凝縮物は、高純度なマグネシウムなので、延性が高く、室温での圧縮成形によるブリケット化も容易で、押出加工用ビレットの作製も可能である³⁾。凝縮物のまま、あるいはブリケットで使用しても、アルミニウム合金への添加材等の用途で、十分可能であると思われる。

さらに、高純度マグネシウム凝縮物の特性を生かし、本研究で報告したような押出加工等の塑性加工まで行えるアップグレード型のリサイクルを展開していくことも重要である。

4. 結 言

本研究では、真空蒸留法で作製した超高純度マグネシウムの凝縮物のままピレットとして用い、押出比 100、押出速度 0.5mm/s で、厚さ 0.7mm、幅 28mm に押出加工を行い、得られたリサイクル押出材の特性を調査した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 押出加工は 250℃で行うことができ、押出最大荷重は押出温度の上昇とともに、押出温度 250℃で 153t、押出温度 300℃で 100t、押出温度 350℃で 67t とほぼ直線的に減少する。
- (2) 得られた押出材の腐食速度は、市販 3N 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が、250℃押出材を除くと、各押出材とも 0.5mm/y 以下で良好な耐食性を示す。
- (3) 得られた押出材の硬さは 30HV 弱と、市販の 3N より若干小さくなるが、押出温度の違いによる明瞭な傾向は認められない。
- (4) 得られた押出材の伸びは市販の 3N の試料に比べ大きくなり、375℃押出材では 15%以上の試料もある。引張強さおよび 0.2%耐力は市販の 3N の試料に比べ、若干小さくなり、引張強さは 150MPa 前後、0.2%耐力は 80MPa 前後となる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり研究助成をいただいた公益財団法人天田財団に、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) 井上誠: FORM TECH REVIEW, 財団法人 天田金属加工機械技術振興財団, vol.14, No.1(2005), 30.
- 4) 井上誠, 丹野敦, 小島陽: 軽金属, **40**(1990), 879.
- 5) 井上誠, 鎌土重晴, 小島陽: 軽金属, **45**(1995), 697.
- 6) 井上誠, 岩井正雄, 松澤和夫, 鎌土重晴, 小島陽: 軽金属, **48**(1998), 174.
- 7) 井上誠, 岩井正雄, 松澤和夫, 鎌土重晴, 小島陽: 軽金属, **48**(1998), 257.
- 8) J.D.Hanawalt, C.E.Nelson and J.A.Peloubet: Trans. AIME, **147**(1942), 273.
- 9) 日本マグネシウム協会: 現場で生かす金属材料シリーズ マグネシウム, 工業調査会, (2009).