

真空蒸留精製した高純度マグネシウム・押し出し材の特性

富山工業高等専門学校 環境材料工学科

助教授 井上 誠

(平成 14 年度奨励研究助成 AF2002022)

キーワード：マグネシウム、真空蒸留精製、押し出し加工

1. 研究の目的と背景

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るが、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製品で、塑性加工で成形された製品はほとんどない。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、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予測されている。

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% に過ぎないが、構造用途の増加に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。各元素の蒸気圧の差を利用した真空蒸留法および押し出し加工法はマグネシウムのリサイクルプロセスへの応用が期待できる¹⁾⁻³⁾。

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、押し出し加工を行い、得られた押し出し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 4N 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、 ϕ 50mm \times 33mm ビレットを、104MPa で充填率 88.4%まで圧縮成形して ϕ 60mm \times 23mm ビレットを作製した。比較として、純マグネシウムから真空昇華して得られた純度 99.9%以上 (以下、3N と記す) のマグネシウム凝縮物および市販の 3N 地金を押し出し原料として用いた。

押し出し加工は 200°C、300°C、350°C および 375°C で行い、押し出し比 33 および 47 で厚さ 2mm、幅 30mm に加工した。市販の 3N 地金は切削加工により、 ϕ 60mm \times 70mm としたビレットを押し出し加工した。

2. 2 耐食性試験

耐食性試験の試料には 2mm \times 30mm \times 50mm に機械加工したもの (表面積 33.2cm²) を用いた。耐食性試験は ASTM G 31 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、Mg(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 Mg(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 40ml/cm² 以上とした。試料は腐食試験前にアセトンで超音波洗浄し、重量を測定した。腐食試験後、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、アセトンで超音波洗浄後、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

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。

硬さ測定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。

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 が混入したものと思われる。

また、市販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、押出し比および押出し温度の違う試料についても、浸せき時間が増えても腐食量に大きな変化が見られなかった。

図 1 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 1 mm/y とした⁴⁾。4N の試料の腐食速度は、押出し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 ダイカスト材よりも良好な耐食性を示した。一方、市販地金の試料は 72h です

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。

3. 3 機械的特性

図 2 に各試料の引張特性を示す。比較のために、铸造したままの市販地金の結果を示す。伸びは 4N の試料の方が 3N の試料に比べ大きくなり、350°C の押出し材では 20% 以上の試料もあった。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。試料の押出し比の違いが引張特性に影響を及ぼすと推測されたが、4N の試料には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、市販地金の試料に比べ引張強さが小さくなったが、地金から直接ピレットを作製したため、圧縮成形して作製した他の試料よりも空孔が少なかったためと考えられる。

また、4N の試料の硬さは、強度と同様に、3N の試料に比べて低い値を示した。

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、得られた純度 4N 程度の純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、押出し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) 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量は、浸せき時間が増えるにつれて増加するが、4N の試料にはその傾向は見られない。押出し条件の違う試料についても同様に、浸せき時間が増えても腐食量に大きな変化は見られない。

(2) 4N の試料の腐食速度は、いずれも 1mm/y 以下程度で、3N の各試料よりも小さく、市販の AZ91D ダイカスト材よりも良好な耐食性を示す。

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
JIS 2種		≤0.05	≤0.10	≤0.05	≤0.05	≤0.001	≤0.02	≥99.8

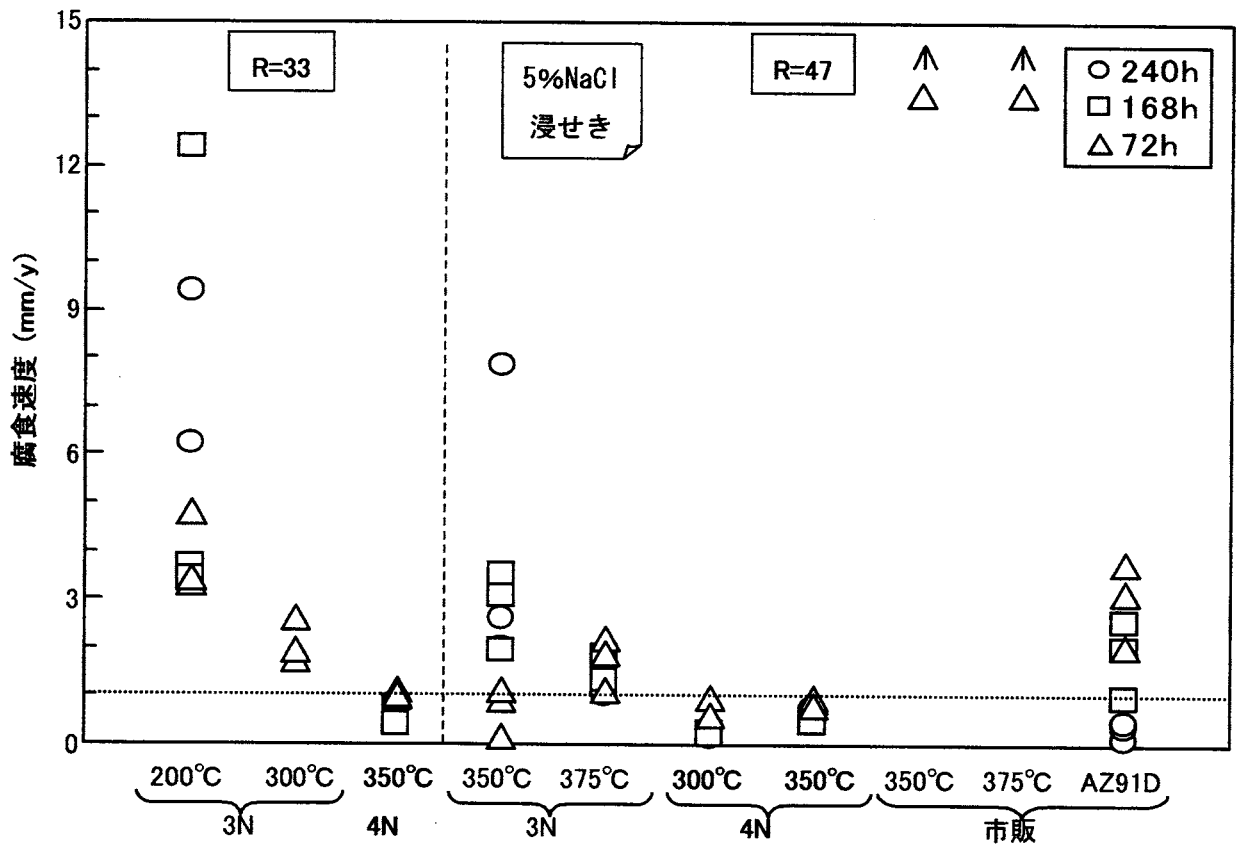


図1 各試料の5%NaCl水溶液浸せき試験の腐食速度

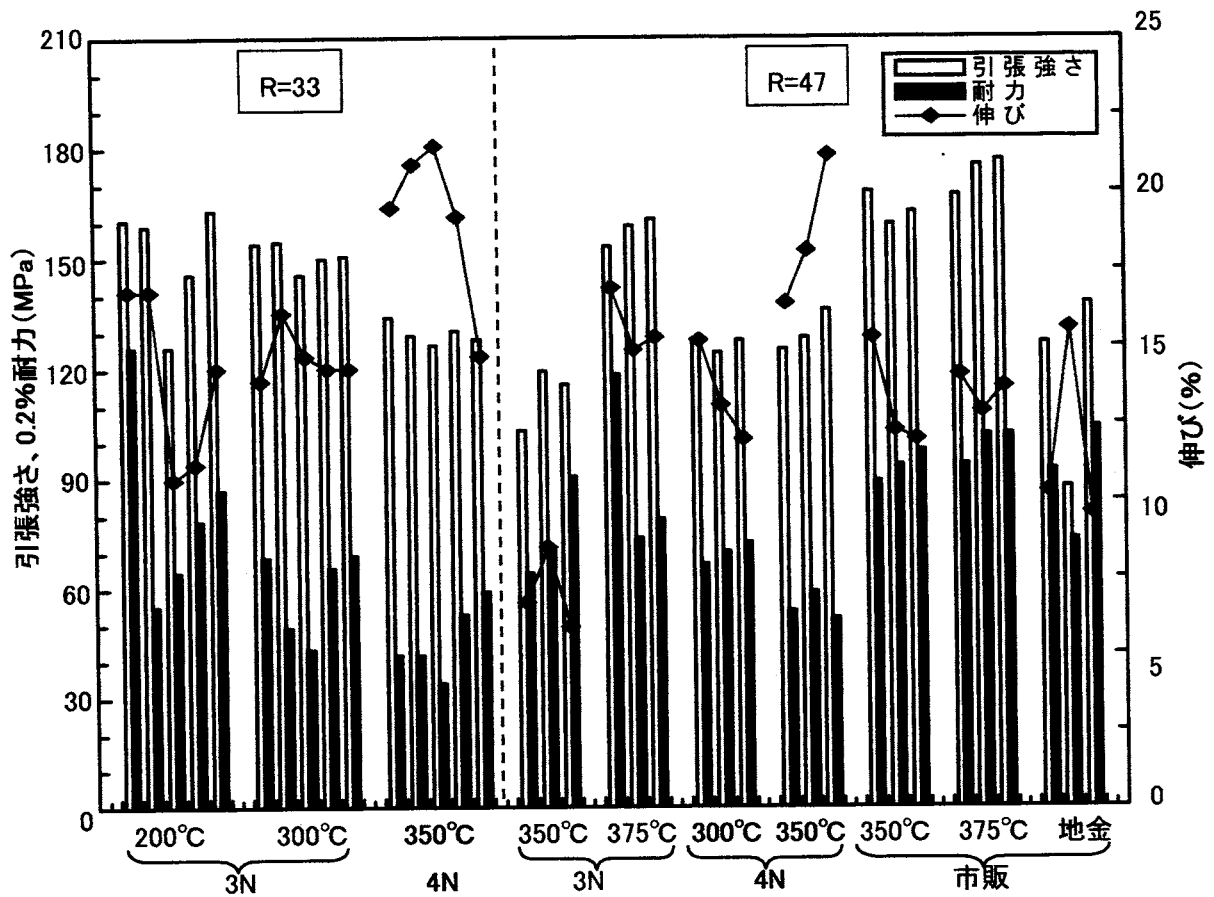


図2 各試料の引張特性

(3) 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。また硬さも4Nの試料は3Nに比べて低い値を示す。

51、(2001)、285.

4) 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.

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) 井藤忠男：'99 マグネシウムマニュアル、日本マグネシウム協会、(1998)。
- 2) 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.
- 3) 井上誠、岩井正雄、鎌土重晴、小島陽：軽金属