

真空蒸留・押出加工法による Mg-Al-Zn 系合金のリサイクル

富山高等専門学校 機械システム工学科

教授 井上 誠

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008018)

キーワード：リサイクル，真空蒸留法，押出加工

1. 研究の目的と背景

マグネシウム合金の構造材は，携帯用電子機器の筐体として，AZ91D マグネシウム合金を中心に，ダイカスト材として多く使用されている．近年，マグネシウム合金の需要の拡大にともない，展伸材として，AZ31 マグネシウム合金等の塑性加工性に優れた合金の使用例も多く報告されている¹⁾．

マグネシウム合金構造材の需要の増加にともない，リサイクルに関する研究報告例も多くなっており，チップ材に直接強加工を施す固相リサイクル，溶解鑄造において Al-Mn 添加により Fe 等を除去する液相リサイクルが主たる方法となっている²⁾．

しかしながら，マグネシウム合金を構造材として使用する上で，耐食性が大きな問題で，近年，不純物量の少ない高品質なマグネシウム合金を使用して，耐食性の問題をクリアしてきた．したがって，リサイクルにおいても，不純物混入による耐食性低下が少なくなる高品質にリサイクルする方法が必要である．

著者ら³⁾は Mg-Al-Mn 系の AM60B マグネシウム合金を中心に，マグネシウムの蒸気圧の高い特性を利用した真空蒸留法により，マグネシウム合金地金から高純度マグネシウムを回収する気相リサイクルの検討を行ってきた．

また，著者らは Mg-Al-Mn 系合金を真空蒸留精製後，得られた凝縮物を室温で圧縮成形し，押出温度 200℃～375℃で押出加工し，耐食性と延性に優れた押出材の特性を報告している⁴⁾．

そこで本研究では，真空蒸留・押出加工法による Mg-Al-Zn 合金のリサイクルについて検討した．

2. 実験方法

2・1 試料作製

供試材は Mg-Al-Zn 系合金の AZ31 マグネシウム合金 (Mg-3.0%Al-0.76%Zn-0.25%Mn) の切削切粉 (チップ材) を用いた．本研究では供試材を真空蒸留法で気相リサイクルし，得られたマグネシウム凝縮物を押出ビレットとし，押出加工を行い，特性の調査を行った．

本研究で使用した真空蒸留装置は，蒸留器と排気系からなり，蒸留器は電気炉と縦型の内径 $\phi 150\text{mm}$ 、高さ 800mm の SUS304 ステンレス鋼製のレトルトからなっている⁵⁾．

供試材はレトルト内のるつぼに装入し，るつぼ上のコンデンサに蒸発したマグネシウムを凝縮させる構造となっている．るつぼ及びコンデンサは内径 $\phi 130\text{mm}$ の SUS430 ステンレス鋼製を用い，コンデンサは内径 50mm，4 個のマグネシウム凝縮物を回収できる構造のものをを用いた．るつぼとコンデンサの間に，切粉から凝縮物への混入を防ぐため，SUS304 ステンレス鋼製 18 メッシュ (網目 1mm 角) のフィルターを設置した．

供試材 100g をるつぼ内に装入後，コンデンサ及びスリーブをるつぼ上に置き，油回転真空ポンプで 1Pa 以下まで真空排気後，電気炉で 600℃，コンデンサ (回収部) 温度 355℃，7h 保持した．

試験終了後，るつぼ内の供試材の質量減少量より精製 (リサイクル) 量，コンデンサの凝縮物の質量より凝縮 (回収) 量を調べた．精製率 $G(\%)$ は (1) 式より求めた．

$$G=100 (W_0-W) / W_0 \quad (1)$$

ここで、 W_0 は試験前の供試材の質量 (g)、 W は試験後の供試材の質量 (g) である。

凝縮率 D (%) は (2) 式より求めた。

$$D=100 (C-C_0) / W_0 \quad (2)$$

ここで、 C_0 は試験前のコンデンサの質量、 C は試験後のコンデンサの質量 (g) である。

得られた $\phi 50\text{mm}$ のマグネシウム凝縮物を押出用ピレットとし、コンテナ内に入れ電気炉で 400°C まで加熱し、空冷後、縦型の油圧押出機⁶⁾を用い、押出温度 375°C 、押出速度 0.5mm/s 、押出比 100 (以下、R100 と記す)、最大荷重 127 t で熱間押出加工を行い、厚さ $0.7\text{mm} \times$ 幅 28mm の押出材を作製した。

リサイクル押出材の組成分析は ICP 発光分光分析で行い、測定元素は原料に多く含まれる Al、Zn および Mn、耐食性に悪影響を及ぼす Fe、Ni および Cu の 6 元素について行った。

2・2 耐食性試験

耐食性試験は $0.7\text{mm} \times 28\text{mm} \times 50\text{mm}$ の試験片で、JIS H 0541⁷⁾に準拠し、5%NaCl 水溶液を用い、温度 35°C 、溶液 pH 約 10、時間 168h の浸せき試験を行い、NaCl 水溶液の量は各試料に対して $20\text{ml}/\text{cm}^2$ 以上とした。耐食性は試験前後の質量減少量より、腐食速度 (mm/y) で評価した。また、比較として、耐食性の良好な純度 99.99% 以上 (以下、4N と記す) の R100 のマグネシウム押出材及びマグネシウム合金の構造材としてももっとも良く使用されている AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材を用いた。AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材は厚さ 2mm のダイカストしたままの試料を用いた。

2・3 機械的特性試験

引張試験は厚さ 0.7mm 、幅 5mm 、平行部長さ 22mm の試験片で、室温、初期ひずみ速度 $3.7 \times 10^{-4}/\text{s}$ で行った。比較として、比較的延性の大きい純度 99.99% マグネシウム押出材を用いた。

硬さ試験はビッカース硬度試験機により行った。

3. 結果および考察

3・1 回収率

図 1 に原料 AZ31 マグネシウム合金切削切粉、原料温度 600°C 、コンデンサ温度 355°C 、精製時間 7h での蒸発率およびコンデンサ凝縮率は、3 回の試験結果を示す。比較として、蒸発限界率 97% (Mg および Zn がすべて蒸発したと仮定) を示す。Mg と Zn は蒸気圧が近く、今回の回収温度では両元素が回収される温度である。

蒸発率は各原料とも約 95% とほぼ蒸発限界率近くであった。コンデンサ凝縮率は 93% 前後となり、原料中の Mg および Zn 量はほぼコンデンサに回収できたと思われる。

表 1 にリサイクル押出材の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150 のマグネシウム地金特 1 種の化学組成を示す¹⁰⁾。得られた押出材の化学組成は Mg-1.0%Zn となり、Zn を除き、JIS H 2150 の規格値を満足する結果となった。マグネシウムの耐食性に悪影響を及ぼす Fe、Ni および Cu は各元素とも 0.001% 未満と混入は認められなかった。図 1 に示したように、原料中の Mg および Zn に相当する量がほぼすべて蒸発していることから Fe、Ni、Cu 等の不純物が含まれない高純度な Mg-Zn 合金として回収されていると思われる。また、押出材の外観も光沢のある綺麗な外観となった。

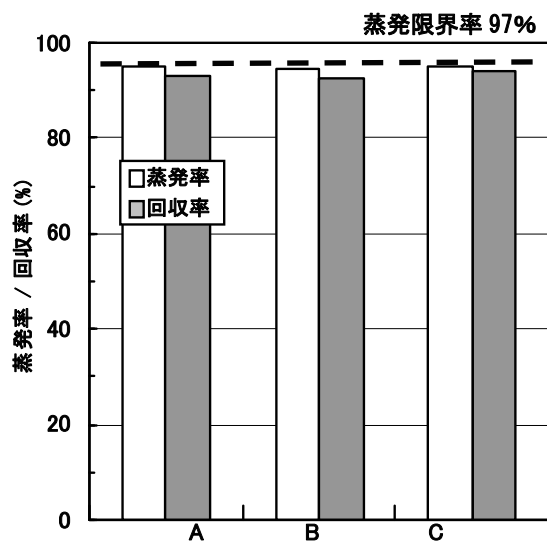


図 1 原料 AZ31 マグネシウム合金切削切粉、原料温度 600°C 、コンデンサ温度 355°C 、精製時間 7h での蒸発率およびコンデンサ回収率

表 1 リサイクル押出材の化学組成 (mass%)

	AZ31B	リサイクル材	JIS
Al	3.0	<0.0001	≦0.004
Zn	0.76	1.0	≦0.005
Mn	0.25	<0.0001	≦0.002
Fe	0.0045	0.0006	≦0.002
Ni	0.0001	0.0003	≦0.005
Cu	0.0017	<0.0001	≦0.005
Mg	残	残	≧99.98

図 2 にリサイクル押出材の腐食生成物除去前の耐食性試験後の外観を示す。5%NaCl 水溶液、温度 35℃、溶液 pH 約 10、時間 168h の浸せき試験後の外観を示す。試料表面には腐食生成物と思われる白い薄い生成物が確認されたが、局部腐食的な厚い生成物は確認できなかった。また、腐食生成物除去後も局部腐食的な大きな深い孔は認められなかった。

図 3 にリサイクル押出材の腐食速度を示す。比較として、純度 99.99%マグネシウム押出材および AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材の結果を示す。リサイクル押出材の腐食速度は約 0.5mm/y(年)と純度 99.99%マグネシウム押出材に比べ、若干悪くなったが、マグネシウム合金の構造材としてもっとも使われている AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材より良好な耐食性となった。これは、表 1 に示したように、リサイクル押出材には耐食性に悪影響を及ぼす Fe、Ni および Cu の混入はなく、Zn が 1%混入したが、耐食性には悪影響がなかったと思われる。

図 4 にリサイクル押出材の機械的特性を示す。比較として、純度 99.99%マグネシウム押出材の結果を示す。リサイクル押出材の伸びは 10%強と、純度 99.99%マグネシウム押出材に比べ、若干小さくなったが、引張強さ、0.2%耐力は、50MPa 程度大きくなり、硬さも 15HV 程度大きくなった。これは、押出材中に混入した Zn が析出せず、Mg 中に固溶し、固溶強化されたため、引張強さ、0.2%耐力および硬さは大きくなり、伸びは低下したものである。



図 2 リサイクル押出材の腐食生成物除去前の耐食性試験後の外観

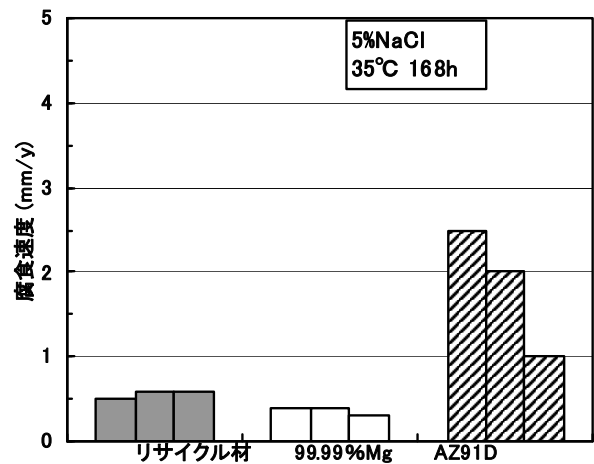


図 3 リサイクル押出材の腐食速度

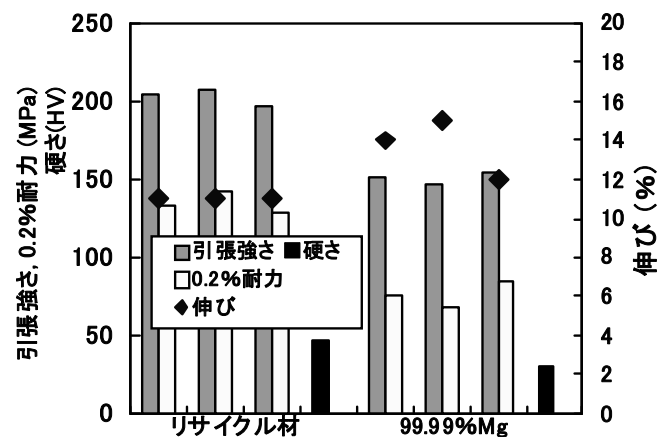


図 4 リサイクル押出材の機械的特性

4. 結言

本研究では、自動車用途を中心に需要の増加が予測されている Mg-Al-Zn 合金の切削切粉を原料とし、真空蒸留・押出加工法による Mg-Al-Zn 系合金のリサイクルについて検討した。得られた結果をまとめると以下のようになる

(1) 原料 AZ31 マグネシウム合金切削切粉 100g, 原料温度 600℃, コンデンサ温度 355℃, 精製時間 7h で, 蒸発率は約 95% とほぼ蒸発限界率近くで, コンデンサ凝縮量は 93% 前後となり, 原料中の Mg および Zn はほぼコンデンサに回収でき, Fe, Ni, Cu 等の不純物が含まれない高純度な Mg-Zn 合金として回収できる。

(2) リサイクル押出材の腐食速度は約 0.5mm/y と純度 99.99% マグネシウム押出材に比べ, 若干悪くなったが, マグネシウム合金の構造材としてもっとも使われる AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材より良好な耐食性となった。

(3) リサイクル押出材の伸びは 10% 強と, 純度 99.99% マグネシウム押出材に比べ, 若干小さくなるが, 引張強さ, 0.2% 耐力は, 50MPa 程度, 硬さは 15 程度大きくなる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり研究助成をいただいた(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) 例えば, 会田哲夫, 高辻則夫, 松木賢司, 小原 卓, 鎌土重晴: 軽金属, **56**(2006), 166-171.
- 2) 小島 陽: 軽金属, **58**(2008), 526-548.
- 3) 例えば, 井上 誠, 岩井正雄, 鎌土重晴, 小島 陽: 軽金属, **51**(2001), 285-289.
- 4) 土肥友和, 井上 誠, 会田哲夫, 松木賢司, 鎌土重晴, 小島 陽: 軽金属学会第 103 回秋期大会講演概要, (2002), 373-374.
- 5) 井上 誠, 岩井正雄, 松澤和夫, 鎌土重晴, 小島 陽: 軽金属, **48**(1998), 174-178.
- 6) 佐藤 寿, 会田哲夫, 高辻則夫, 松木賢司, 室谷和雄: 軽金属, **54**(2004), 14-18.
- 7) JIS 規格: JIS H 0541, 財団法人日本規格協会, (2003).
- 8) K. Matsuzawa, M. Inoue, S. Kamado and Y. Kojima: Proceedings of The 8th Asian Foundry Congress, (2003), 249-254.
- 9) 馬飼野信一: 表面技術, **45**(1994), 973-978.
- 10) JIS 規格: JIS H 2150, 財団法人日本規格協会, (2006).
- 11) 会田哲夫, 高辻則夫, 松木賢司, 小原 卓, 鎌土重晴: 軽金属, **55**(2005), 400-404.