

# 真空蒸留・押出加工法によるマグネシウムの 超高純度およびリサイクル

富山工業高等専門学校 環境材料工学科

准教授 井上 誠

(平成 16 年度研究開発助成 AF-2004013)

キーワード：マグネシウム，真空蒸留法，押出加工

## 1. 研究の目的と背景

近年，マグネシウム合金の需要は，携帯用電子機器，自動車用部品を中心に増加傾向であり，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製品であるが，塑性加工で成形された製品は少ない．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．

また，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が期待できる<sup>1)-3)</sup>．

本研究室では，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 99.99%程度 (以下，4N と記す) 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，良好な耐食性，延性等の特性を報告している<sup>4), 5)</sup>．

そこで本研究では，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 380°Cで行った．

真空蒸留精製し，得られた  $\phi$  50mm の純度 99.99%程度 のマグネシウム凝縮物を押出用のコンテナに挿入し，電気炉で約 400°Cまで加熱し，押出温度 250°C，300°C，350°Cおよび 375°Cで行った．押出温度は，ピレットを 400°C以上に加熱すると，燃焼や表面の過度の酸化の恐れがあるため，押出温度の上限を 375°Cとした．

押出比 100，押出速度 0.5mm/s で，厚さ 0.7mm，幅 28mm に加工した．

図 1 に押出温度と押出最大荷重の関係を示す．押出加工は 250°Cでも行うことができ，押出最大荷重は押出温度の上昇とともに，押出温度 250°Cで 153t，押出温度 300°Cで 100t，押出温度 350°Cで 67t とほぼ直線的に減少した．

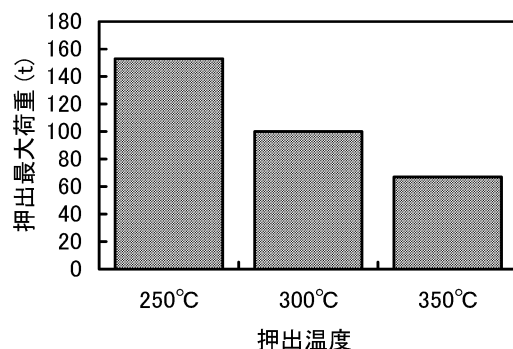


図 1 押出温度と押出最大荷重の関係

押出加工した試料について、組成分析、耐食性試験、機械的特性試験を行った。組成分析は ICP 発光分光分析により行った。また、押出加工後のピレットのマクロ組織を #1000 までエメリー紙で研磨後、10%酢酸で観察した。

## 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。試験中の pH を一定にするため、試験前に Mg(OH)<sub>2</sub> 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/cm<sup>2</sup> 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 (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 機械的特性試験

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。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。

表 1 押出材の化学組成 (mass%)

	AM50A	250°C	300°C	350°C	375°C
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

## 3. 結果および考察

### 3. 1 化学組成

表 1 に押出材の化学組成を示す。比較として、真空蒸留精製の原料で用いた AM50A マグネシウム合金の化学組成を示す。得られた押出材の純度は 99.99% 程度となり、試料の Al および Mn は、原料の AM50A マグネシウム合金に比べ、大幅に減少した。マグネシウムの耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cu の混入はほとんどなかった。Mg と凝縮温度に近い Zn は、原料 AM50A マグネシウム合金とほとんど減らなかった。

### 3. 2 マクロ組織

図 2 に押出加工のピレットのマクロ組織を示す。押出用のピレットは、真空蒸留による凝縮したままの試料を用いたが、通常の鑄造材のピレットとあまり変わらないメタルフローを示した。押出温度の上昇とともに、デッドメタルと思われる領域が減少し、押出温度 300°C からはマクロ的にも再結晶が観察された。

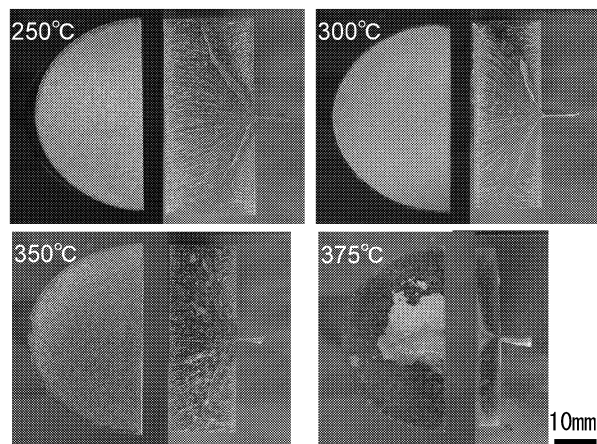


図 2 押出加工後のピレットのマクロ組織

### 3. 3 耐食性

得られた押出材は、250℃押出材を除くとマクロ的には良好な外観が得られた。図3に耐食性試験前後の375℃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。耐食性試験後の押出材の外観は、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4に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。目安の腐食速度を1mm/yとした<sup>6)</sup>。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の量が少なかったこと及び清浄な表面が原因だと思われる。250℃押出材は、図1に示したように、押出加工時の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と思われる。

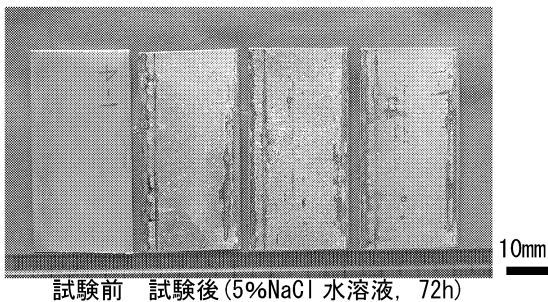


図3 耐食性試験前後の375℃押出材の外観

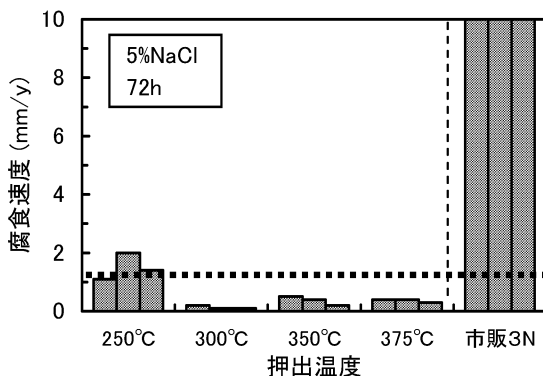


図4 押出材の腐食速度

### 3. 4 機械的特性

図5に押出材の硬さを示す。比較のために、押出温度375℃、市販の3N（純度99.9%）の押出材の結果を示す。得られた押出材の硬さは30HV弱と、市販の3Nより若干小さくなったが、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に押出材の引張特性を示す。比較のために、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、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った。

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%以上の試料もあった。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。

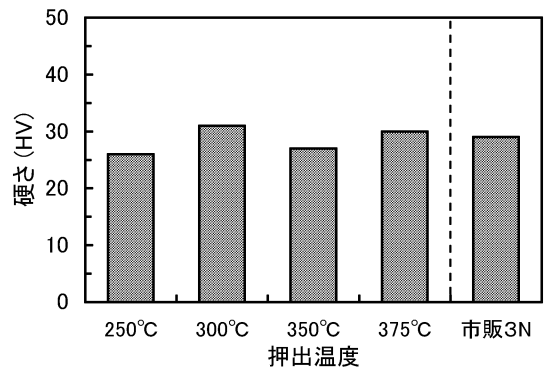


図5 押出材の硬さ

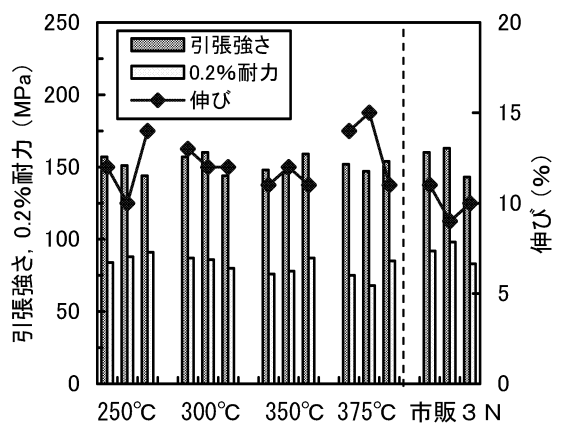


図6 押出材の引張特性

#### 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を用い、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(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 51，(2001)，285。
- 4) 井上 誠：研究概要報告書・国際交流報告書(17)，(2005)，161，天田金属加工機械技術振興財団。
- 5) 井上 誠：フォーム テック レビュー，15(2005)，30，天田金属加工機械技術振興財団。
- 6) 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。