AZ91D マグネシウム合金製ダイカスト
薄肉塗装材のリサイクル立石 浩規* ・ 井上 誠** ・ 鎌土 重晴***
小島 陽*** ・ 井藤 忠男**** ・ 菅間 光雄*****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 48, No. 1 (1998), pp. 19-24

Recycling of thin walled AZ91D magnesium alloy
die-castings with paint finishingHiroki TATEISHI*, Makoto INOUE**, Shigeharu KAMADO***
Yo KOJIMA***, Tadao ITOH**** and Mitsuo SUGAMA*****

A new recycling process for the thin wall AZ91D magnesium die-castings with paint-finishing was developed in order to avoid contamination by impurities and the generation of harmful gases. Slow heating up of the scrap from room temperature results in generation of a large quantity of harmful gases. However, when a virgin ingot with the same weight as the scraps is firstly melted and then scraps are directly charged into the melt, the generation of the harmful gases are extremely reduced. But some of the involatile ingredients of the paint contaminate the melt. Therefore, a sound ingot is successfully produced by increasing the killing time after the flux treatment and removing the slug from the top and bottom of the crucible before casting. Tensile properties of the recycled ingots satisfy the JIS values. The ingot recycled from scraps of the components of video for non-professional use indicates the same level of corrosion behavior with the virgin material. Whereas the ingot recycled from scraps of those for professional use shows a poor corrosion behavior. The paint film of the professional use video components is thick and, therefore, impurities such as Fe, Ni and Cr from undercoating and paint remarkably contaminate the melt. This increases the amount of crystallized Al-Mn compound containing these impurities. As a result the recycled ingot from scraps of the professional use video components exhibits the poor corrosion behavior.

(Received April 28, 1997)

Keywords: AZ91D magnesium alloy, recycling, microstructure, tensile properties, corrosion behavior

1. 緒 言

マグネシウム合金は軽量で電磁遮蔽能, 放熱性に優れることから, 最近では携帯用機器を始めとして家電製品のケーシング類にダイカスト薄肉部材が使用されるようになってきた。これまでダイカスト時に発生するスクラップを用いたリサイクルは行われているが, 塗装付ダイカスト薄肉部品のリサイクルはほとんど行われていない。今後の需要増を考えると, 製造コストの低減および地球環境保護の観点から, そのリサイクル技術を確認することは急務とされている。そこで本研究では, AZ91D マグネシウム合金製ビデオカメラ部品のスクラップを用い, リサイクル時の塗料中の有機溶媒の不完全燃焼により発生するガスの抑制とともに, 不純物の混入

を避けるための再溶解プロセスの開発を目的とした。その際, 得られたインゴットの組成分析, 引張特性および耐食性の評価を行い, JIS 規格値と比較した。

2. 実験方法

本実験ではスクラップ材として, ダイカスト法により製造し, 下地処理後塗装を施した民生用および業務用ビデオカメラのボディ材を用いた。Fig. 1 に本実験で実施した3種の溶解方法を示す。溶解方法1および2では900 gの試料をチップ状にしたものをSF₆+CO₂混合ガス(混合比40:200 ml/min)を流しながら溶解した。溶解方法1はスクラップ原料の溶け落ち後, 溶湯を700°Cに保ち, 精錬用フラックスを5 mass%添加し, 1 min 攪拌後, 20 min 鎮静し, 溶湯表面のス

* 長岡技術科学大学大学院 (〒940-21 長岡市上富岡町1603-1)。Graduate School, Nagaoka University of Technology (1603-1. Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21).

** 富山工業高等専門学校 (富山市)。Toyama National College of Technology (Toyama-shi, Toyama).

*** 長岡技術科学大学 (長岡市)。Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata).

**** (株) 軽銀 (町田市)。Keigin Co., Ltd. (Machida-shi, Tokyo).

***** ソニー(株) (厚木市)。Sony Corporation. (Atsugi-shi, Kanagawa).

Fig. 1 Melting process used in this study.

ラグを除去してからスチールウールのフィルタを通して、幅 150 mm、厚さ 30 mm、高さ 100 mm の金型に鑄造するものである。溶解方法 2 は溶解前にフラックスと塗料中の有機化合物を反応させ、不完全燃焼ガスの放出を抑制することを目的として、不完全燃焼が生じ始める温度より低い 200°C でフラックスを散布し、介在物とメタルを分離しやすくするために、溶湯保持温度を 720°C とした。全量溶解後、さらに溶湯流動を促し、介在物の浮上あるいは沈降を促進するため、攪拌およびアルゴンガスバブリングを行い、20、40 および 60 min 鎮静後、JIS 舟型に鑄造した。残湯はすべて溶解方法 1 と同様に金型へ鑄込んだ。溶解方法 3 は、樋口の溶解方法¹⁾を参考にしたもので、スクラップの急速加熱により塗料中の有機化合物を完全燃焼させ、かつスクラップ中のメタル分の酸化を抑制するため、まず総溶解量 1000~3500 g の 50% に相当するバージン材を溶解し、溶湯表面に投入するスクラップ量の 5 mass% のフラックスを散布後、スクラップをそのままの形で投入するものである。その後の溶湯処理および試料採取方法は溶解方法 2 と同じである。

溶解方法 1 および 2 のようにスクラップを室温から昇温する際に発生するガス成分を調査するため、民生用ビデオカメラ部品 200~250 mg を用い、昇温速度 10°C/min の条件で、熱重量-質量分析 (TG-mass 分析) を行った。また、溶解方法 3 のようにスクラップを直接高温溶湯中に投入する際に発生するガスを分析するため、るつぼ上部にてガス採取袋を用いて発生ガスを採取し、ガスクロマトグラフ質量分析

(GC-mass 分析) を行った。

酸化物あるいは塗料成分の混入状況を把握するため、舟型および金型へ鑄込んだ試料のマクロおよびミクロ組織観察を行った。さらに、化合物相を同定するため、EPMA 面分析および定量分析も行った。溶解方法 3 により舟型および金型へ鑄込んだ鑄塊から、直径 6 mm、平行部長さ 30 mm の引張試験片を採取し、引張試験に供した。また、耐食性の評価は 6×12×30 mm³ の板状試料を用いた 3% NaCl 水溶液中への浸漬試験により行った。浸漬時間は 100、200 および 300 h とした。

3. 実験結果および考察

3.1 スクラップの再溶解時に放出されるガス成分

Fig. 2 に民生用ビデオカメラ部品を室温から 10°C/min の速度で加熱した際の TG-mass 分析結果を示す。ガス発生は 250°C で小さなピーク、430°C 付近で大きなピークを示し、530°C 付近で終了する。溶解方法 1 および 2 を用いた実際の

Fig. 2 Results of TG-mass analysis of the specimen for consumer use. Numerical values shown in the figure indicate the mass number of gas components evolved during heating.

Table 1 Gas components evolved during heating the video camera component for non-professional use up to 530°C on the basis of the results of TG-mass analyses

Mass Number	Chemical formula	Mass Number	Chemical formula	Mass Number	Chemical formula	Mass Number	Chemical formula
18	H ₂ O	74	C ₄ H ₁₀ O	107	C ₆ H ₅ ON	121	C ₃ H ₅ Br
28	N ₂	78	C ₆ H ₆	107	C ₂ H ₃ Br	121	C ₇ H ₇ ON
32	O ₂	91	unknown	117	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	121	C ₅ H ₁₅ O ₂ N
44	CO ₂	104	C ₅ H ₁₂ O ₂	117	C ₈ H ₇ N	131	C ₉ H ₉ N
51	unknown	104	C ₂ H ₄ O ₃ N ₂	117	C ₆ H ₁₅ ON	135	C ₈ H ₉ ON
55	C ₃ H ₅ N	104	C ₄ H ₈ O ₃	117	C ₃ H ₇ O ₂ N ₃	135	C ₉ H ₁₃ N
63	unknown	104	C ₃ H ₈ O ₂ N	117	C ₄ H ₇ O ₃ N	135	C ₄ H ₉ O ₄ N
65	unknown	107	C ₇ H ₉ N	121	C ₈ H ₁₁ N		

大気中での昇温でもほぼ同じ温度で刺激臭の強い白煙が大量に発生し、フラックスとの反応のみでは不完全燃焼ガスの放出を抑制することは不可能であることがわかった。**Table 1**にFig. 2に示したTG-mass分析結果の質量数をもとに発生したと考えられるガス種を示す。これらのガスは主に炭素数3~9の脂肪族あるいは芳香族の炭化水素およびその誘導体である。これらのガスのほとんどは有機化合物の分解過程に発生する不完全燃焼ガスで、非常に強い刺激臭を持つ。このように溶解方法1および2では有害なガスが大量に発生することから、リサイクルの際の溶解方法として採用するには問題がある。

一方、溶湯中に直接スクラップを投入した（溶解方法3）際に発生するガスをGC-mass分析した結果、**Table 1**に示したような熱分解による発生ガス種は極端に少なくなり、排出されるガスは主にN₂、O₂、CO₂で、業務用ビデオカメラ部品を溶解した際には一部C₁₂H₁₀Oも検出された。実際の溶解時でも刺激臭の強いガスは少なくなる。このことから、熱分解過程で発生する刺激臭の強いガスの発生を抑制するためには、高温溶湯中に直接スクラップを投入し、熔融金属からの有機化合物への急速な熱伝達により有機成分を燃焼させることが有効であると考えられる。

以上の結果から、今後の環境規制の強化を考慮すると、リサイクル時の溶解方法としては3が最も有用であると判断される。そのため、以下の節では溶解方法3を用いてリサイクルしたインゴットの評価結果のみを述べる。

Table 2 The recovery ratio of metal component recycled by using melting process 3 from AZ91D die-castings with paint-finishing

Scrap	Recovery ratio (%)
Non-professional	68
Professional	56

3.2 リサイクル材の溶解歩留まり

Table 2に溶解方法3を用いてリサイクルした際の溶解歩留まりを示す。溶解歩留まりYはリサイクル後に得られたインゴットの重量をW_Y、スクラップ投入量をW_S、最初に溶解したバージン材の重量をW_Vとすると $Y(\%) = 100(W_Y - W_V) / W_S$ となる。民生用と業務用を比較すると、データに多少のばらつきはあるものの、民生用の方が歩留まりはよい。これは、業務用部品の方が塗膜が厚いため、塗装成分の混入量が多く、スラグが増加し、結果的に金属の回収率が低下するためと思われる。

3.3 リサイクル材の合金組成および組織

Table 3に溶解方法3を用いてリサイクルしたインゴットの組成分析結果を示す。リサイクルする際に問題となるのは、耐食性に悪影響を及ぼすFe、Ni、Cu等の微量不純物の混入である²⁾。民生用部品からリサイクルした試料はすべての元素ともJIS規格値を満足する。業務用部品からリサイク

Table 3 Chemical compositions of as-cast and recycled AZ91D alloys (mass%). Specimen was killed for 40 min after melted using process 3

Alloy		Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
JIS standard specification	products ingot	8.3~9.7	0.35~1	≥0.15	≤0.10	≤0.030	≤0.002	≤0.005	Rem.
		8.5~9.5	0.45~0.9	≥0.17	≤0.08	≤0.015	≤0.001	≤0.004	Rem.
AZ91D ingot	as-cast	9.1	0.70	0.23	0.03	0.001	<0.001	0.001	Rem.
Non-professional	as die-cast recycled	8.3	0.72	0.14	0.02	<0.005	<0.002	<0.005	Rem.
		9.0	0.75	0.17	0.03	<0.005	<0.002	<0.005	Rem.
Professional	as die-cast recycled	8.7	0.71	0.13	0.03	<0.005	<0.002	<0.005	Rem.
		9.1	0.76	0.16	0.03	<0.005	0.008	0.017	Rem.

Fig. 3 Macrostructures of specimens recycled using melting process 3 from paint-finished components for non-professional use. Specimens were cast into permanent mold after killing for the time indicated above photographs.

ルした場合、Fe および Ni 量が増加する。業務用部品の場合、部品内面には無電解ニッケルめっきを施し、塗装の厚みは民生用の約 2 倍以上で、その顔料には Fe および Ni を含む化合物が入ることもある^{3),4)}。再溶解時にそれらの化合物が分解し、Fe および Ni 成分が溶湯中に混入したものと推測される。

Fig. 3 に民生用部品を溶解方法 3 を用いてリサイクルし、舟型に铸造した試料のマクロ組織を示すが、鎮静時間 40 min 以上で大きな介在物は観察されなくなる。Fig. 4 に 60 min 鎮静後、金型へ铸造した試料のミクロ組織を示す。民生用および業務用部品からリサイクルした試料とも酸化物等の介在物は観察されない。しかしながら、Al-Mn-Fe 系化合物と思われる粒状化合物が多く観察され、その量は業務用部品からリサイクルしたものの方が多くなる。この相が、Al-Mn-Fe 系化合物で、その中に含まれる Fe 含有量が多い場合あるいは $Al_x(Mn, Fe)_y$ の x/y が小さい場合、耐食性の劣化を招くことが予想される^{5),6)}。そのため、業務用部品からリサイクルした試料中の粒状相の EPMA 面分析および定量分析を行った。その結果をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。SEM 写真中の A~D の化合物は Al-Mn-Fe 系化合物で、さらに A の化合物には Ni、B~D の化合物には Cr の濃化が認められる。すなわち、Table 3 に示したように業務用部品からのリサイクル材では Fe および Ni の増加が認められたが、それらの元素のほとんどは Al-Mn 系化合物中に置換固溶し、その量を増加させているものと考えられる。Fig. 6 に示すように、化合物 A および B の定量分析結果のモル比から、これらの化合物はそれぞれ $Al_4(Mn, Fe, Ni)$ お

よび $Al_8(Mn, Fe, Cr)_5$ に相当するものと考えられる。Mn に対するその他の遷移金属の割合は A では 0.16, B では 0.23 と AZ91D パージン材と比較するとかなり高くなる。これらの不純物 Fe, Ni, Cr は無電解ニッケルめっき、塗料あるいは下地処理材から混入したものと考えられる。

3.4 リサイクル材の耐食性

耐食性試験は溶解方法 3 を用いてリサイクルした試料についてのみ行った。Fig. 7 に塩水浸漬試験後、腐食生成物を除去した試料の外観写真を示す。パージン材と比較すると、民生用部品からリサイクルした試料は、若干腐食が進む程度であるが、業務用部品からリサイクルした試料は腐食が急速に進行する。なお、ダイカストしたままの業務用部品の耐食性は良好で、パージン材とほぼ同等である。

Fig. 8 に塩水浸漬試験における腐食減量と浸漬時間の関係および 100 h 浸漬後の腐食表面近傍のミクロ組織を示す。民生用部品からのリサイクル材はパージン材とほぼ同程度の耐

Fig. 5 Results of EPMA analyses of specimen recycled from paint-finished components for professional use by melting process 3. The specimen was cast into boat type permanent mold.

Fig. 4 Microstructures of specimens recycled using melting process 3 from paint-finished components for non-professional and professional uses. Specimens were cast into permanent mold after killing for 60min.

Fig. 6 Results of quantitative analyses of the compounds, "A" and "B" shown in Fig. 5.

食性を示すものの、業務用リサイクル材は腐食減量が極端に大きくなる。100 h 浸漬後の試料の腐食表面近傍のマイクロ組織にみられるように、民生用部品からのリサイクル材では、 $Mg_{17}Al_{12}$ 共晶化合物およびその析出相の周囲から、マトリックス相が浸食される。したがって、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相とマトリックス間に局部電池が構成され、それにより腐食が進行するものと考えられる。業務用部品からのリサイクル材でも、民生用リサイクル材と腐食形態は同様であるが、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相のみでなく、Al-Mn-Fe 系化合物の回りからも腐食反応が生じる。Lunder ら^{5),6)}は $Mg(OH)_2$ 飽和 5% NaCl 水溶液中における Al_xMn_y 系化合物のカソード電流密度を測定し、 Al_4Mn , Al_8Mn_5 のように x/y が小さいほど、また、Mn に置換する Fe 量が多くなるほどカソード電流密度が大きくなり、その結果として腐食速度が大きくなることを明らかにしている。業務用部品からのリサイクル材では、Table 3 に示したように Fe および Ni 量が多くなり、 Al_xMn_y 化合物量が多くなるとともに、 Al_4Mn あるいは Al_8Mn_5 のように x/y の小さい化合物となり、その中にはさらに、Fe, Ni, Cr が置換固溶し、 $(Fe+Ni+Cr)/Mn$ 比は 0.1 以上、中には 0.23 となる化合物も観察される。そのため、業務用ビデオカメラ部品からのリサイクル材の耐食性は著しく劣化するものと考えられる。今後、これらの不純物を除去するために、Al-Mn 母合金を添加し、粗大な Al-Mn 化合物中に塗料等から混入する Fe, Ni, Cr 等の不純物を置換固溶させ、フィルタろ過等により除去する^{7),8)}ことが肝要と考えられる。

3.5 リサイクル材の引張特性

Fig. 9 に溶解方法 3 を用いてリサイクルした試料の引張試験結果を示す。民生用部品を用いてリサイクルした試料の方

が業務用部品を用いてリサイクルした試料よりもすべての引張特性において優れる。これは、業務用部品の方が塗装皮膜が厚いため、塗膜からの不純物混入量が多くなるためと思われる。また、とりべでサンプリングし、JIS 舟型に鋳造した試料と金型に残湯をすべて鋳込んだ試料では、前者の方が高い値を示す。これは、Fig. 10 に示すように組織の微細度起因し、JIS 舟型に鋳造した試料の方が組織が微細になるため、引張特性が高い値を示すものと考えられる。なお、民生用部品を用いてリサイクルした舟型鋳造材が最も良好な引張特性を示し、それらの値は JIS 規格値⁹⁾をほぼ満足する。

4. 結 言

本研究では塗装付 AZ91D マグネシウム合金ダイカスト薄肉部品をリサイクルする際に塗料中の有機溶媒の不完全燃焼により発生するガスを抑制するとともに、不純物の混入を避けるためのプロセスの開発を目的とした。供試材としては民

Fig. 8 Microstructures adjacent to the corroded surfaces after salt immersion test for 100 h and relationships between immersion time and weight loss of the recycled AZ91D alloys.

Fig. 7 Outward appearances of specimens after salt immersion test. Specimens were recycled from paint-finished components for non-professional and professional uses by melting process 3.

Fig. 10 Microstructures of specimens recycled using melting process 3 from paint-finished components for non-professional use. Specimens were poured into (a) boat type permanent mold specified by JIS and (b) permanent mold with volume of $150 \times 100 \times 30 \text{ mm}^3$.

Fig. 9 Tensile properties of specimens recycled using melting process 3 from paint-finished components for non-professional and professional uses. Specimens were poured into (a) boat type permanent mold specified by JIS and (b) permanent mold with volume of $150 \times 100 \times 30 \text{ mm}^3$.

生用および業務用ビデオカメラ部品のリサイクル材を用いた。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) 塗装付スクラップ材を室温から昇温すると、塗料成分の熱分解により有害ガスが大量に発生する。スクラップ投入量と同重量のバージン材をまず溶解し、その溶湯中に直接スクラップを投入した場合、熔融金属から有機化合物への急速な熱伝達により、熱分解反応の直後にほぼ完全燃焼し、有害ガスの発生が極端に減少する。

(2) 塗料あるいは下地処理剤の不揮発成分は介在物として溶湯中に巻込まれるが、それらはフラックス処理を施すことにより、メタルとの分離が容易となる。したがって、フラックス処理後の静置時間を長くし、かつ、鋳込み直前にスラグを十分に除去することにより、清浄なインゴットが得られる。

(3) 民生用部品から再生したインゴットはバージン材と同程度の耐食性を有するが、業務用部品から再生したものは耐食性が著しく劣化する。これは、業務用部品の方が塗装皮膜が厚いため、下地処理剤および塗装中に含まれる Fe, Ni, Cr 等の不純物成分が溶湯中に多く混入し、Al-Mn 系化合物の晶出量が増えるとともに、その化合物中にそれらの不純物が固溶することが主因と考えられる。

(4) そのようにして得られた清浄なリサイクル材（民生用部品）の引張特性は、JIS 規格値を十分に満足する。

本研究のガス分析および組成分析に御協力頂きました(株)日本製鋼所 斎藤 研 主任研究員および加藤恵子 研究員に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 樋口和夫：第2回ダイカストセミナー「電気・電子部品のマグネ化のための設計と製造」，日本マグネシウム協会，(1996)。
- G. L. Makar and J. Kruger: Intern. Mater. Rev., 38 (1993), 138.
- 日本色彩学会編：新編色彩科学ハンドブック，東京大学出版会，(1985)，691。
- 吉田豊彦，居谷滋郎，寺沢秀夫，早船義雄編：塗装の事典，朝倉書店，(1989)，518。
- O. Lunder, K. Nisancioglu and T. Kr. Aune: Proc. Intern. Conf. on Recent Adv. in Sci. and Eng. of Light Metals, Japan Inst. Light Met., (1991), 157.
- K. Nisancioglu, O. Lunder and T. Kr. Aune: Proc. of 47th Annual World Magnesium Conf., IMA, (1990), 43.
- P. Bakke, T. A. Engh, E. Bathen, D. Oymo and A. Nordmark: Mater and Manufacturing Processes, 9 (1994), 111.
- D. Oymo, D. O. Karlsen, P. M. D. Pinfeld, T. Mellerud and O. Lie: Light Metals 1994, TMS, (1994), 1017.
- 日本規格協会：JIS H5203 マグネシウム合金鋳物，日本規格協会，(1992)。