真空蒸留法により精製した純マグネシウムの腐食特性

井上 誠*・岩井 正雄*・松澤 和夫**
鎌土 重晴***・小島 陽***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 48, No. 4 (1998), pp. 174-178

Corrosion characteristics of pure magnesium
refined by vacuum distillationMakoto INOUE*, Masao IWAI*, Kazuo MATUZAWA**
Shigeharu KAMADO*** and Yo KOJIMA***

Relation between the amount of refined pure magnesium, impurities in the refined magnesium and purification time has been investigated for vacuum distilled magnesium alloys AM100A and AM60B. Corrosion characteristics of pure magnesium which was refined and then remelted in a vacuum high frequency induction furnace were investigated by means of a salt spray test and an electrochemical method. The extent of purification, defined by the quantity ratio of refined magnesium to alloy used increases linearly with increasing purification time, though purification rate is higher in alloy AM100A than in alloy AM60B. Zinc content in the refined magnesium decreases with purification time. The corrosion loss of the remelted pure magnesium in salt spray test, is as low as that of high purity commercial magnesium alloys. Both the amount of impurities and the current density of cathodic part of polarization curve are greater in the commercially pure magnesium than in the refined pure magnesium.

(Received August 7, 1997)

Keywords: pure magnesium, vacuum distillation, salt spray test, corrosion, polarization curve

1. 緒 言

マグネシウムは実用金属中最も卑な金属であるため、水溶液からの析出が不可能であり、また他の金属と接触した場合、陽極的挙動を示す。マグネシウムの耐食性は、強アルカリ性領域では優れているものの、中性および酸性領域では悪い。食塩水中のように塩素イオンを含む溶液では微量のFe, NiおよびCuが含まれるだけでも、顕著に腐食が促進される^{1),2)}。

近年、北米および欧州におけるマグネシウム合金の需要の増加³⁾に伴い、マグネシウム合金の耐食性の評価あるいはその表面処理についての報告例が多くなりつつある⁴⁾。純マグネシウムの腐食に関する研究は1940~1960年代に行われ、3 mass% (以下、%と略す) NaCl水溶液中への浸漬試験による純マグネシウムの耐食性に及ぼす不純物の影響について調べられている^{5),6)}。しかし、研究例が少なく、知見の蓄積も十分ではなく、微量不純物の測定精度にも問題があると考えられる。また、腐食特性等に及ぼす個々の微量元素の影響を、詳細に検討するために必要とされるベースメタルの精製に関する報告例^{7)~9)}も少ない。

本研究では、まずAM100A (以下、AM100と略す) およびAM60B (以下、AM60と略す) マグネシウム合金を原料

とし、マグネシウムの真空蒸留精製時の精製量および純度と精製時間との関係について検討した。さらに精製した純マグネシウムを高周波誘導真空溶解炉を用いて溶解・鋳造し、塩水噴霧試験および電気化学的測定法により腐食特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 マグネシウムの真空蒸留精製

精製試験の原料に用いたAM100およびAM60の化学組成をTable 1に示す。前報⁸⁾においてAM100, AM60およびAZ91D (以下、AZ91と略す) マグネシウム合金を原料として、マグネシウムの真空蒸留精製の検討を行った。その結果、Mgより蒸気圧の高いZnを約1%含有するAZ91では、精製したマグネシウム中に大量のZnが混入し、高純度化することはできなかった。そのため本実験では合金元素として

Table 1 Chemical composition of raw materials for vacuum distillation (mass%)

	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Mg
AM100	9.8	0.0062	0.32	0.001	0.003	0.001	0.03	bal.
AM60	5.7	0.0082	0.36	0.003	0.001	0.000	0.02	bal.

* 富山工業高等専門学校 (〒939-8630 富山市本郷町13)。Toyama National College of Technology (13. Hongou-machi, Toyama-shi, Toyama 939-8630)。

** 東京都立工業高等専門学校 (東京都)。Tokyo Metropolitan College of Technology (Shinagawa-ku, Tokyo)。

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

Zn を含まない Mg-Al-Mn 系合金の AM100 および AM60 の地金 300 g を原料として精製試験を行った。

精製試験に用いた真空蒸留装置のレトリートの概略を Fig. 1^{7),8)} に示す。精製試験は原料を秤量後、黒鉛るつぼ内に挿入し、油回転真空ポンプで真空排気し、電気炉でるつぼ下部を 600°C、コンデンサを 340°C に保持して行った。その際、精製時間は最長 11 h とし、精製量およびコンデンサに蒸着したマグネシウムの不純物と精製時間との関係を調べた。なお、精製量 $G(\%)$ は次式より計算した。

$$G = 100(W_0 - W) / W_0$$

ここで、 W_0 は試験前の原料の重量 (g)、 W は試験後の原料の重量 (g) である。

蒸着したマグネシウムの不純物の定量分析は、原料中に多く含まれる Al および Mg より蒸気圧が高く、混入の恐れがある Zn を調べた。Al は ICP 発光分光法、Zn は原子吸光法を用いて分析した。

2.2 真空蒸留精製した純マグネシウムの溶解・鋳造および腐食試験

2.1 項で真空蒸留精製して得られた純マグネシウムを 500 g 秤量し、高周波誘導真空溶解炉にて、油回転真空ポンプおよび油拡散真空ポンプにより真空排気後、99.9995% アルゴンガスを 10^5 Pa まで導入して溶解した。溶け落ち後、約 800°C で 1 min 保持し、室温の 40 mm × 80 mm × 120 mm の金型 (S55C 製) へ鋳造した。溶製した試料から、上部の凝固による収縮部分を除き、その他の健全部から組成分析用試料、電気化学的測定用試料および塩水噴霧試験用試料を採取した。

Table 2 に塩水噴霧試験および電気化学的測定に用いた試料の化学組成を示す。組成分析は原子吸光法および ICP 発光分光法で行った。市販の AM100, AM60, AZ91 マグネシウム合金および純マグネシウムは比較材として用いた。市販の純マグネシウムとしては、Fe を 0.04% 含む純度 99.95% 以上のマグネシウムと純度 99.9999% 以上 (以下、6N と略す) のマグネシウムを用いた。6N の化学組成はグロー放電質量分析 (GD-MS) による分析値である。No. 1~4 は市販の純マグネシウムを、A, B は精製したマグネシウムを再溶解した試料である。No. 1~3 および A の試料はアルミナるつぼ、

Fig. 1 Schematic presentation of the apparatus for vacuum distillation.

No. 4 および B の試料はマグネシアるつぼを用いて溶解した。No. 1 は Al, Fe, Cu および Ni を多く含み、No. 2 は No. 1 より Fe が少なく、Ni 量が多い。No. 3 は Al と Fe を含有し、No. 4 は Fe のみが多くなっている。

塩水噴霧試験用試料は、8 mm × 37 mm × 75 mm の形状まで機械加工し、試験面積 25 mm × 60 mm を残して、市販のふっ素樹脂テープでシールした。塩水噴霧試験は JIS Z 2371 に準拠し、5% NaCl 水溶液を用い、3 日間の連続噴霧下で行った。試験後、100 g/l CrO₃ 水溶液中にて腐食試料を煮沸することにより脱スケールを行い、試験前後の腐食減量および推定最大侵食深さを測定した。

電気化学的測定用試料は、約 5 mm × 5 mm × 15 mm の形状まで機械加工し、銅線を接着し、熱硬化性樹脂で埋込んだ後、試験面積 10 mm × 10 mm を残してシールし、エメリー紙 #800 まで湿式研磨した。電気化学的測定は 0.1% HClO₄ 水溶液で数秒間酸洗し、水洗後、25°C の非脱気 5% および 3%

Table 2 Chemical composition of raw materials for salt spray testing (mass%)

		Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Mg
Commercial Mg	AM100	9.8	0.0062	0.32	0.001	0.003	0.001	0.03	bal.
	AM60	5.7	0.0082	0.36	0.003	0.001	0.000	0.02	bal.
	AZ91	9.1	0.7	0.23	0.003	0.002	0.001	0.03	bal.
	Pure Mg	0.001	0.001	0.001	0.04	0.002	<0.001	0.001	>99.95
	6N-Mg	<0.00001	—	<0.000005	<0.00001	<0.00001	<0.000002	0.000016	>99.9999
Remelted commercial pure Mg	No. 1*	0.9450	0.0008	0.0041	0.0780	0.0505	0.2500	0.0400	>98.63
	No. 2*	0.89	—	—	0.035	0.065	0.45	—	bal.
	No. 3*	0.6200	—	0.0007	0.0385	—	<0.0005	0.0054	>99.33
	No. 4**	<0.0010	<0.0005	<0.0010	0.0280	—	0.0003	—	bal.
Pure Mg remelted after refining	A*	0.0240	0.0030	<0.0005	0.0012	<0.0005	<0.0005	0.0043	>99.96
	B**	—	—	<0.0005	0.0012	<0.0005	—	<0.0030	bal.

*Alumina crucible, **Magnesia crucible

Fig. 2 Relation between ratio of purification and purification time.

Fig. 3 Relation between zinc content and purification time.

NaCl 水溶液に浸漬し、Ag-AgCl 電極を参照電極として用い、自然電位の経時変化を10 min 測定後、掃引速度60 mV/min でアノードおよびカソード分極曲線を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 真空蒸留精製における精製時間の影響

600°Cの真空蒸留精製における精製量と精製時間との関係を Fig. 2 に示す。両合金とも精製量は時間の経過とともにほぼ直線的に増加し、AM100では7 h で、AM60では10 h で原料中のマグネシウムがマクロ的にはすべて蒸発する。大気圧での融点¹⁰⁾はAM60の固相線が540°C、液相線が615°C、AM100の固相線が465°C、液相線が595°Cである。AM100がAM60に比べ、液相線で20°C、固相線で75°C低く、ふっ点もAM100の方が低いことが予測される。その差が蒸発速度の差となって現れているものと考えられる。

600°Cの真空蒸留精製でコンデンサに蒸着したマグネシウ

Fig. 4 Corrosion rate of specimens after salt spray test for 3 days.

ム中の Zn 濃度と精製時間との関係を Fig. 3 に示す。両合金ともマグネシウム中の Zn 濃度は、精製時間が長いほど少なくなる。これは Zn はマグネシウムより蒸気圧が高く、Table 1 に示すような微量の Zn は早い時間ですべて蒸発してしまい、時間の経過とともにコンデンサへのマグネシウムの蒸着量が増え、比率として Zn 濃度が減少するためと考えられる。また、Al 濃度は精製時間に関係なく 5 ppm 未満で、精製時間が長くなり、原料中の Al 濃度が高くなっても、コンデンサへの混入は認められなかった。精製を繰返したり、違う方法を組合せることにより、さらに不純物量を減らすことは可能であるが、腐食特性等に及ぼす微量元素の影響を調査するためには、ある程度の量が必要となる。本法のように原料がほぼ全量蒸発するまで真空蒸留精製する方法は、不純物量を少なく、多量に作製できることから、マグネシウムの腐食特性を調査するためのベースメタルの作製に適している。

3.2 真空蒸留精製、再溶製したマグネシウムの腐食特性

精製後、高周波誘導真空溶解炉を用いて溶解、铸造したマグネシウムの塩水噴霧試験 (5% NaCl 水溶液を用いた3日間) 後の腐食速度および最大侵食深さを Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Fig. 4 に示すように精製、再溶解した A, B の試料の腐食速度は、市販のマグネシウム合金と同程度となる。市販の純マグネシウムから再溶解した No. 1~4 の試料の腐食速度は、市販のマグネシウム合金および精製、再溶解した試料に比べ著しく大きく、とくに、No. 1, 2 の試料が大きくなる。これは Fe および Ni を許容限界量以上含有しているためと考えられる。純マグネシウム中の耐食性における Fe の許容限界量は、研究者によって異なるものの、Hanawalt ら⁵⁾は0.016%および麻田ら⁶⁾は0.0014%と報告している。また、Ni の許容限界量は Hanawalt ら⁵⁾が0.0005%と報告している。Ni と Fe を比較すると、Ni の方が許容限界量は少なく、腐食速度を大きくする⁵⁾。No. 2 の試料の Fe 量は0.035%と No. 1 の試料の0.078%より少ないものの、Ni 量は0.45%と No. 1 の試料の0.25%より多い。そのため、No. 2 の試料の方が No. 1 の試料より腐食速度が大きくなると考えられ

Fig. 5 Estimated maximum corrosion depth of specimens after salt spray test for 3days.

Fig. 6 Appearances of corroded specimens after salt spray test for 3days.

る。また、No. 3 の試料は Ni を含有していないため、No. 1, 2 の試料に比べると、腐食速度は小さくなるものと考えられる。以上の結果から、No. 1~3 の試料における腐食速度の違いは、主に Ni 量に依存しているものと思われる。

また、No. 3 の試料の Fe 量は 0.0385% と No. 4 の試料の 0.0280% より多いが、腐食速度は小さくなる。No. 3 の試料の Al 量は、アルミナるつぽで溶解したため、0.6200% とマグネシアるつぽで溶解した No. 4 の試料の <0.0010% より Al 量が多い。麻田ら⁶⁾の報告でも、純マグネシウムの耐食性は、Al 含有量が 0.5~4% の範囲では良好である。6% Al 以上になると悪化し、0.01% Al でも若干悪くなっている。したがって、Al をほとんど含まない No. 4 の試料では、Fe は α -Fe として晶出するが、Al 量が多い No. 3 の試料では、Fe は Al と化合物、例えば Al_3Fe を作り、 α -Fe よりアノードとなるマトリックスの Mg との電位差を小さくして、悪影響を緩和すると推論されるが、その点については今後、さらに詳細なマイクロ組織観察および電気化学的な検討が必要である。なお、最大侵食深さは Fig. 5 に示すように腐食速度の結果とほぼ一致する。

塩水噴霧試験後の腐食生成物を除去した試料の外観を

Fig. 7 Time dependence of rest potential of refined magnesium in 5%NaCl aqueous solution.

Fig. 8 Polarization curves of refined magnesium in 5% NaCl aqueous solution.

Fig. 6 に示す。マグネシウムの腐食形態は、全面腐食ではなく、腐食面積の広い局部腐食となる。不純物量が多いほど、侵食の発生箇所が多くなるとともに、その深さも深くなる。精製、再溶解することにより、耐食性に悪影響を及ぼす元素を除去した試料 A では局部的な腐食は観察されなくなる。

精製した純マグネシウムの 5%NaCl 水溶液中における 10 min までの自然電位の経時変化を Fig. 7 に、10 min 浸漬後、掃引速度 60 mV/min で測定したアノードおよびカソード分極曲線を Fig. 8 に示す。Fig. 7 に示すように 10 min までの自然電位は、全試料ほぼ安定な電位を示し、10 min 浸漬後も精製した A の試料は、不純物量の多い No. 1, 3 の純マグネシウムや AZ91 の約 -1.58 V の電位に比べ、-1.65 V と卑な電位を示す。Fig. 8 に示すように分極曲線は、純マグネシウムと AZ91 の傾向が異なるが、アノード側の約 -1.1 V

Fig. 9 Time dependence of rest potential of refined magnesium in 3% NaCl aqueous solution.

Fig. 10 Polarization curves of refined magnesium in 3% NaCl aqueous solution.

以上の電位では、ほぼ同じ傾向を示す。純マグネシウムの分極曲線は、アノード側では各試料とも同じような傾向を示すが、カソード側では不純物量の多い試料ほど、電流密度が大きくなり、塩水噴霧試験での腐食量の順と一致する。

精製した純マグネシウムの 3% NaCl 水溶液中における 10 min までの自然電位の経時変化を Fig. 9 に、10 min 浸漬後、掃引速度 60 mV/min で測定したアノードおよびカソード分極曲線を Fig. 10 に示す。Fig. 9 に示すように、各試料の自然電位は時間の経過に伴い、若干上昇する傾向が認められる。10 min 浸漬後の自然電位は、精製後、マグネシアるつばを用いて溶解した B の試料が、アルミナるつばで溶解した A の試料に比べ、 -1.7 V 以下と卑な電位となり、6N の試料と同程度の電位を示す。また、A の試料の自然電位は 10 min 経過後に約 -1.63 V と 5% NaCl 水溶液の自然電位より、若干、貴な電位となる。Fig. 10 に示すように、B の試料と 6N の試料の分極曲線を比較すると、自然電位付近の約 -1.8 V 以下の電位で電流密度が異なるものの、約 -1.8 V 以上の電位では、ほぼ同じような傾向を示す。Al を微量含む A の試料は、6N や B の試料と異なった挙動を示し、とくにアノード側では電流密度が著しく低くなる。

4. 結 言

本研究では、Mg-Al-Mn 系の AM100 および AM60 マグネシウム合金を原料とし、マグネシウムの真空蒸留精製時の精製量および純度と精製時間との関係について検討し、精製した純マグネシウムを高周波誘導真空溶解炉にて溶解、鋳造し、塩水噴霧試験および電気化学的測定により、腐食特性を評価した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) 300 g の AM100 および AM60 マグネシウム合金を原料

として、真空蒸留を行うと、AM100 では 7 h、AM60 では 10 h で、原料中のマグネシウムのほとんどは蒸発する。

(2) マグネシウムの真空蒸留精製において、コンデンサへ蒸着したマグネシウムの Zn 濃度は、精製量の増加とともに減少する。

(3) 塩水噴霧環境において、純マグネシウムへの Fe および Ni の混入は耐食性を著しく劣化させる。一方、Al は Fe の悪影響を緩和する。

(4) 純マグネシウムの自然電位は、不純物量が多いほど貴な電位となり、Fe が 10 ppm 程度の試料では 6N の純マグネシウムとほぼ同程度の電位となる。

(5) 純マグネシウムの分極曲線は、不純物量が異なってもアノード側ではほとんど変化しないが、カソード側で不純物量が多いほど電流密度が大きくなる。

参 考 文 献

- 1) 日本マグネシウム協会編：'93 マグネシウムマニュアル，(1993)，1.
- 2) 佐藤英一郎：金属，57 (1987)，12.
- 3) 日本マグネシウム協会編：'96 マグネシウムマニュアル，(1995)，1.
- 4) 例えば、佐藤文博，浅川義彦：表面技術，45 (1994)，1158.
- 5) J. D. Hanawalt, C. E. Nelson and J. A. Peloubet: Trans. AIME, 147 (1942)，273.
- 6) 麻田 宏，小森進一，青木頭一郎，青山耕三：軽金属，23 (1958)，65.
- 7) 井上 誠，丹野 敦，小島 陽：軽金属，40 (1990)，879.
- 8) 井上 誠，鎌土重晴，小島 陽：軽金属，45 (1995)，697.
- 9) 海藤浩二，茂木徹一，佐藤英一郎：軽金属，45 (1995)，708.
- 10) マグネシウム委員会：マグネシウム製品設計，軽金属協会，(1988)，130.