塗装膜除去後リサイクルしたAZ91D マグネシウム合金の 耐食性および引張特性

井上 誠*・岩井 正雄*・鎌土 重晴**
小島 陽**・井藤 忠男***・菅間 光雄****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 7 (1999), pp. 277-281

Corrosion resistance and tensile properties of AZ91D magnesium alloy recycled after paint removal

Makoto INOUE*, Masao IWAI*, Shigeharu KAMADO**
Yo KOJIMA**, Tadao ITOH*** and Mitsuo SUGAMA****

It was intended by a recycling process of professional use video camera scraps to obtain ingots that satisfy the JIS for chemical composition of AZ91D magnesium alloy. The paint finishing was removed firstly by a shot blast method and the scraps were melted. The removal decreases the generation of toxic gases during heating stage. The recovery rate of metals is remarkably improved to be more than 80% due to depression of Mg oxidation accompanied by the paint combustion. The chemical composition of recycled ingots meets the JIS and such impurities detrimental for corrosion resistance as Fe, Ni and Cr are little contained. The corrosion resistance of recycled specimens exhibits the same level as a virgin AZ91D magnesium alloy. Their tensile properties satisfy the JIS for castings, and their 0.2% proof stress is higher than that of specimens recycled from non-professional use video cameras.

(Received November 18, 1998)

Keywords: AZ91D magnesium alloy, shot blast, recycling, tensile properties, corrosion resistance

1. 緒 言

マグネシウム合金は、軽量で電磁遮蔽能、放熱性およびリサイクル性が優れていることから、近年、塗装付 AZ91D マグネシウム合金製ダイカスト薄肉材として、携帯用機器のボディ等々に使用されるようになってきた^{1)~3)}。携帯用機器の需要の拡大に伴い、製造時および製品から発生するスクラップのリサイクルが大きな課題となることが予測される。ダイカストしたままの比較的清浄なマグネシウムスクラップのリサイクルは活発に行われており、その生産能力の拡充も進められている⁴⁾。しかしながら、ビデオカメラボディのような肉厚 2 mm 以下のマグネシウム合金製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のが現状である。

著者らは、民生用および業務用の AZ91D マグネシウム合金製ビデオカメラ部品から JIS に準拠した化学組成を持つインゴットを得ることを目的として、溶解・鋳造による不純物除去方法について種々検討してきた。その結果、民生用ビデオカメラ部品のスクラップの場合、高温溶湯中へ直接浸漬

し、フラックス処理後の静置時間を長くし、鋳込み前にスラグを十分に除去することにより、JIS に準拠した化学組成を持つインゴットを得ることができた。しかし、苛酷な条件下で使用される業務用ビデオカメラ部品のスクラップ材の場合、民生用部品に比べると、表面処理層が厚いため、その塗料成分からの混入と思われる Fe, Ni 等の不純物が多くなった。その結果、リサイクル材の耐食性は著しく劣化した^{5)~7)}。そこで、これらの不純物を除去するため、Al-Mn 母合金の形で Mn を添加し、Al-Mn-Fe 系の粗大な化合物として、るつぼ底部へ沈降させることを試みた。その結果、この方法による不純物の除去が可能となり、耐食性も向上した⁸⁾。

しかし、上記のようなリサイクルでは、スラグが多く溶解歩留まりも悪くなる。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、ショットブラストにより塗装膜の除去後、溶解・鋳造を行い、得られたリサイクル材の耐食性および引張特性について調べた。

2. 実験方法

本実験の供試材は AZ91D マグネシウム合金製業務用ビデオ

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

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

*** 天馬マグテック(株) (東京都)。Tenma Mag-Tec. Co., Ltd (Kita-ku, Tokyo)。

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

Table 1 Chemical compositions of AZ91D magnesium alloy ingot and the scraps of professional video camera components (mass%)

Alloy		Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Cr	Mg
AZ91D ingot	as-cast	9.10	0.70	0.23	0.03	0.001	<0.001	0.001	—	Bal.
	as-diecast	8.71	0.71	0.13	0.03	<0.005	<0.002	<0.005	—	Bal.
	without removing paint	9.38	0.78	0.08	—	0.0026	0.0007	0.0462	0.0058	Bal.
	after removing paint	10.96	0.83	0.20	0.01	0.0021	0.0004	0.0040	0.0029	Bal.

Fig. 1 Schematic diagram of the melting process used in this study.

オカメラ部品のスクラップ材である。この部品はダイカスト法により作製された肉厚2 mm以下の薄肉材で、下地処理後、塗装したものである。スクラップ材の塗装膜除去は、溶解前にねじ等を取り除き、粒径範囲250~350 μm の球状ガラスビーズを用い、空気式ショットブラスト装置に行った。

使用したAZ91Dマグネシウム合金および業務用ビデオカメラ部品のスクラップ材の化学組成をTable 1に示す。スクラップ材の化学組成はダイカストしたまま、塗装したままおよびショットブラストしたままの分析値である。塗装材の分析値はダイカスト材に比べ、塗料中に含まれる耐食性に有害なFeおよびCrが著しく多い。これらの元素は塗装膜付のまま溶解した場合、リサイクル材へ混入するものと予測される。また、ショットブラスト材の分析値は、ダイカストしたまま材に比べてもSiが多くないことから、ショットブラストに用いたガラスビーズによる汚染は、ほとんどないものと思われる。

本実験で実施した溶解方法をFig. 1に示す。約1200 gの塗装膜除去スクラップ材をるつぼ内に入る大きさに切断し、室温から $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ (40 : 200 ml/min)の混合ガスを流しながら700°Cにて溶解した。溶解前にショットブラストで塗装を除去したことにより、昇温時の有害なガスの発生はなかった。

溶解後、溶湯温度を均一にするため攪拌し、フラックスを2%散布し、さらに攪拌した。その後、溶湯表面およびるつぼ底部のスラグを除去し、680°Cで20 min鎮静した後、JIS H 5203に準拠した舟型中へ鋳込んだ。1回の溶解で舟型インゴット3本を得た。

AZ91Dマグネシウム合金製業務用ビデオカメラ部品からのリサイクルインゴットの歩留まり $Y(\%)$ は、以下のように

算出した。

$$Y = 100 W_T / W_S \quad (1)$$

W_T : リサイクル後に得られたインゴットの総重量 (g)

W_S : スクラップ材投入量 (g)

組成分析は鋳造した舟型試料の中心部を用い、ICP発光分光分析によりAl, Zn, Mn, Cu, Ni, FeおよびCrの7種類の元素について行った。

リサイクル材中の化合物相の大きさ、分布、量ならびに構成元素を調べるため、ミクロ組織観察、EPMA面分析および点分析(EDS分析)を行った。

引張試験は舟型試料から直径6 mm、平行部長さ30 mmの試験片を採取し、室温の大気中において、初期ひずみ速度 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。

耐食性は5%NaCl水溶液による塩水噴霧試験および3%NaCl水溶液中での塩水浸漬試験により評価した。塩水噴霧試験および塩水浸漬試験は、鋳造したままの舟型試料からそれぞれ5 mm×28 mm×75 mmおよび6 mm×12 mm×30 mmの板状に機械加工後、エメリー紙で#800まで湿式研磨した試料を用いて行った。試験時間は100 h, 200 hおよび300 hとし、腐食試験後に煮沸した10% CrO_3 水溶液中に60 s浸漬して腐食生成物を除去した後、重量を測定し腐食減量を求めた。塩水噴霧試験における試験面積は20 mm×60 mmとした。

分極曲線測定は舟型試料から採取した約5 mm×15 mm×15 mmの板状の試料を銅線に接着し、熱硬化性樹脂に埋込んだ後、エメリー紙で#800まで湿式研磨し、試験面積10 mm×10 mmを残してシールした。測定は25°Cの非脱気3%NaCl水溶液中に試料を浸漬し、Ag-AgCl電極を参照電極として用い、掃引速度1 mV/s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 リサイクル材の溶解歩留まり

Fig. 2に塗装膜除去業務用ビデオカメラスクラップ材(以下、塗料除去スクラップ材と記す)を用いてリサイクルした試料の溶解歩留まりを示す。比較のために、民生用ビデオカメラ部品のリサイクル材および塗装膜付の業務用スクラップのリサイクル材の溶解歩留まりを示す。塗料除去スクラップ材を用いてリサイクルした試料の溶解歩留まりは約85%であり、塗料付スクラップ材と比較すると、大幅に向上する。これは、塗料付スクラップ材をそのまま溶解した場合、塗料の燃焼時にマグネシウムの酸化が付随的に生じるが、塗料を除去することにより、酸化現象が抑制されたためと考えられる。

Table 2 Chemical compositions of recycled AZ91D magnesium alloy (mass%)

Alloy			Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Cr	Mg
Recycled AZ91D magnesium alloy	by removing paint		9.6	0.73	0.18	0.0328	0.0007	0.0025	0.0004	Bal.
	with paint finishing	pro.	9.1	0.76	0.16	<0.005	0.008	0.017	—	Bal.
		non-pro.	9.0	0.75	0.17	<0.005	<0.002	<0.005	—	Bal.
JIS	die castings		8.3–9.7	0.35–1.0	≥0.15	≤0.030	≤0.002	≤0.005	—	Bal.
	ingot		8.5–9.5	0.45–0.9	≥0.17	≤0.015	≤0.001	≤0.004	—	Bal.

Fig. 2 Recovery rates of the ingots recycled from professional video camera components by removing paint, from professional ones with paint finishings and from non-professional ones. **Fig. 3** Microstructures before and after etching of the ingots recycled from professional video camera components by removing paint.

3.2 リサイクル材の化学組成

Table 2 に塗料除去スクラップ材を用いたリサイクルした試料の化学組成を示す。比較のために、塗料付の民生用および業務用ビデオカメラスクラップ材を用いたリサイクル試料の化学組成および JIS のダイカスト品およびダイカスト用地金の成分を示す。塗装付の業務用ビデオカメラスクラップ材を用いてリサイクルした試料の化学組成は、塗料およびヘリサート材から混入したと思われる Fe, Ni および Cr の混入が著しく多い。一方、塗料除去スクラップ材の化学組成は、JIS 規格値をほぼ満足し、耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cr の混入も認められない。

3.3 リサイクル材のミクロ組織

Fig. 3 に塗料除去スクラップ材のエッチング前後のミクロ組織を示す。エッチング前のミクロ組織には粒状の Al-Mn 系化合物と思われる相が観察される。この化合物は注湯後の冷却中に晶出したものと考えられる。エッチング後のミクロ

Fig. 4 Results of EPMA analyses of the ingots recycled from professional video camera components by removing paint.

組織は、通常の AZ91D マグネシウム合金一次地金と同様であった。

Fig. 4 に塗料除去スクラップ材の EPMA 面分析結果を示す。なお、耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cr の濃化は認められなかったため図中には示していない。化合物中には Mg 以外に Al および Mn の濃化が認められ、晶出している相は $Mg_{17}Al_{12}$ 共晶化合物、Al-Mn 系化合物と同定される。

Fig. 5 にそれらの化合物の EDS 分析結果を示す。化合物 A には、**Fig. 4** から Al と Mn の濃化が明瞭に認められることから Al_6Mn あるいは Al_4Mn 等の Al-Mn 系化合物であると推測される。化合物 B には Al のみの濃化が認められることから、 $Mg_{17}Al_{12}$ と推測される。

3.4 リサイクル材の耐食性

Fig. 6 に塗料除去スクラップ材の 5%NaCl 水溶液による噴霧試験および 3%NaCl 水溶液による浸漬試験の腐食減量と試験時間との関係を示す。比較のために、塗料付業務用および民生用ビデオカメラスクラップ材および AZ91D マグネシウム合金一次地金についての結果も示す。**Table 2** に示すように、塗料付業務用ビデオカメラスクラップ材の腐食減量は、塗料およびヘリサート材から混入したと思われる Fe, Ni 等の混入のため著しく多い。しかし、塗料除去スクラッ

Fig. 5 Results of EDS analyses of the ingots recycled from professional video camera components by removing paint. Mark "A" and "B" are the compounds indicated in Fig. 4.

ブ材は、Fe、Ni および Cr の減少による効果が認められ、腐食減量は著しく少なくなり、塗料付民生用ビデオカメラスクラップ材および AZ91D マグネシウム合金の一次地金とほぼ同じ腐食減量となった。

また、塗料除去スクラップ材中には、Fig. 5 に示すように Al-Mn 系の化合物は認められたが、耐食性は悪化しない。これはこの Al-Mn 系化合物が、 Al_6Mn あるいは Al_4Mn であると推測され、AZ91D マグネシウム合金の耐食性を劣化させる Al_xMn_y の x/y が小さい化合物^{9),10)}、例えば Al_6Mn_5 のような化合物が少なく、かつ Fig. 5 に示すように Al-Mn 系化合物中に Fe がほとんど固溶していないためと考えられる。

Fig. 7 に塗料除去スクラップ材の 3%NaCl 水溶液、25°C、掃引速度 1 mV/s によるアノードおよびカソード分極曲線を示す。比較として、塗料付スクラップ材、AZ91D マグネシウム合金一次地金および 99.9999%Mg の結果も示す。リサイクル材の電流密度は、AZ91D マグネシウム合金に比べ高い値を示し、特に、自然電位付近のカソード側で差が認められる。Fig. 6 では耐食性の劣る塗料付スクラップ材が、塗料除去のものに比べ、高い電流密度を示す。

3.5 リサイクル材の引張特性

Fig. 8 に塗料除去スクラップ材の引張特性を示す。比較材として、塗料付民生用ならびに業務用ビデオカメラスクラップ材および JIS の値を示す。塗料除去スクラップ材は、引張強さおよび 0.2% 耐力の JIS の値をほぼ満足し、0.2% 耐力

Fig. 6 Relationships between test time and weight losses of the specimens recycled from professional video camera components compared with those of virgin ingot and non-professional ones.

Fig. 7 Polarization curves of the specimens recycled from professional video camera components by removing paint compared with those of professional ones with paint finishing, virgin ingot and 99.9999%Mg.

Fig. 8 Tensile properties of specimens recycled from professional video camera component by removing paint compared with those recycled from professional ones with paint finishing, from non-professional ones and JIS standard specification.

は、塗料付民生用ビデオカメラスクラップ材を上回っている。

4. 結 言

本研究では、業務用の AZ91D マグネシウム合金製ビデオ

カメラ部品から、溶解・鋳造によるリサイクルによって、JIS の AZ91D マグネシウム合金の化学組成に準拠したリサイクル材を得ることを目的とした。そのため、まずスクラップ材の塗料をショットブラストで除去した後、溶解した。溶解前にショットブラストで塗料を除去することにより、昇温時の有害なガス発生は抑制された。得られたリサイクル材の溶解歩留まり、組成分析、耐食性および引張特性について検討した結果をまとめると以下ようになる。

(1) 得られた塗料除去スクラップ材の溶解歩留まりは、溶解前に塗料を除去することにより、塗料の燃焼時に付随的に生じるマグネシウムの酸化消耗が抑制され、高い歩留まりが得られる。

(2) 得られたリサイクル材の化学組成は、AZ91D マグネシウム合金の JIS 規格値をほぼ満足し、耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cr の混入もほとんど認められない。

(3) 得られたリサイクル材の耐食性は、Fe, Ni および Cr 等の耐食性に悪影響を及ぼす元素の混入が少なくなるため、AZ91D マグネシウム合金一次地金と同程度の良好な性質を有する。

(4) 得られたリサイクル材の引張特性は、JIS の値を満足し、0.2%耐力は民生用ビデオカメラリサイクル材を上回る。

参 考 文 献

- 1) 澤田高志：マグネシウム，26 (1997)，5.
- 2) 澤田高志：マグネシウム，26 (1997)，1.
- 3) 附田之欣，斎藤 研：軽金属，47 (1997)，298.
- 4) 佐藤英一郎：素形材，38 (1997)，13.
- 5) 立石浩規，井上 誠，鎌土重晴，小島 陽，井藤忠男，菅間光雄：軽金属，48 (1998)，19.
- 6) M. Inoue, M. Iwai, S. Kamado, Y. Kojima, T. Itoh and M. Sugama: Proc. of the First Israeli Intern. Conf. on Magnesium Sci. & Tech., Magnesium Research Institute Ltd., (1998), 286.
- 7) K. N. Reichek, K. J. Clark and J. E. Hills: SAE Technical Paper Series 850417 (1985).
- 8) M. Inoue, M. Iwai, S. Kamado, Y. Kojima, T. Itoh and M. Sugama: Proc. of Int. Conf. on Magnesium Alloys and Their Application, Werkstoff-Informationsgesellschaft, (1998), 697.
- 9) 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.
- 10) K. Nisancioglu, O. Lunder and T. Kr. Aune: Proc. of 47th Annual World Magnesium Conf., IMA, (1990), 43.