AM60B マグネシウム合金の真空蒸留精製

井上 誠*・岩井 正雄*
鎌土 重晴**・小島 陽**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 5 (2001), pp. 285-289

Vacuum distillation refining of AM60B magnesium alloy

Makoto INOUE*, Masao IWAI*
Shigeharu KAMADO** and Yo KOJIMA**

Purification parameters of the vacuum distillation for magnesium alloys were studied. The AM60B magnesium alloy is mainly used as the raw material in this study. The condensation ratio decreased with the temperature of condenser up to 460°C in the pressure of about 1 Pa and the condensation does not occur significantly at 480°C. The content of Zn in the deposited magnesium decreases with increasing the condensation temperature. The chemical compositions of the deposited material at 440°C agrees with the JIS for the pure magnesium ingot. The AM60B magnesium alloy purified at 620°C is comparable to that of AM100A magnesium alloy purified at 600°C.

(Received September 26, 2000)

Keywords: AM60B magnesium alloy, vacuum distillation, pure magnesium, recycling

1. 緒 言

近年, 金属材料としてもっとも軽量なマグネシウム合金は, プラスチックに比べリサイクル性および電磁波シールド性等にすぐれていることから, 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使用されている。AM60B マグネシウム合金は AZ91D マグネシウム合金に比べ, アルミニウム量が少なく, 延性および耐衝撃性等にすぐれ, AM50A マグネシウム合金とともに自動車用途への需要の増加が予測される。

市販の純マグネシウムインゴットは, 高純度品でも純度 99.9%程度で, いくつかの精製方法を組合せて作製された純度 99.9999%の超高純度品があるが, 高価で少量しか購入できないのが現状である。また, 超高純度品について, 生体毒性がなく, 生体骨と力学的性質が大きく異ならないため, 硬組織用インプラント材料の検討が, 擬似体液中での腐食挙動について行われ, その可能性が期待されている^{1), 2)}。

著者ら^{3)~5)}は市販の Mg-Al-Mn 系の AM100A マグネシウム合金を中心に, 真空蒸留法によりマグネシウムの高純度化を検討してきた。純マグネシウムを原料とした場合, 固体から気体への昇華となるため, 液体から気体となり蒸発する Mg-Al-Mn 系の AM100A および AM60B マグネシウム合金を用いた方が, 不純物の混入量が少なくなった。真空蒸留法は各元素の蒸気圧および凝縮温度の差を利用した方法であるため, Mg の場合, 蒸気圧および凝縮温度に近い Zn が混入する可能性が高い。

また, Mg-Al-Mn 系の AM100A および AM60B マグネシ

ウム合金の原料 300 g, 精製温度 600°C, コンデンサ温度 340°C で精製試験を行ったところ, 精製時間が長くなるにつれ, コンデンサのマグネシウム凝縮量が増え, 凝縮物中の Zn 量は減少する傾向があった⁵⁾。

そこで本研究では, 自動車用途を中心に需要の増加が予測される AM60B マグネシウム合金のインゴットを中心に, 真空蒸留法による精製方法について, 精製温度およびコンデンサ温度を変え, 精製量, コンデンサの凝縮量および不純物量の検討を行った。

2. 実験方法

本研究で使用した真空蒸留装置⁵⁾は, 蒸留器と排気系からなり, 蒸留器はるつぼ炉型の電気炉と縦型の内径 $\phi 150$ mm, 高さ 800 mm の SUS304 ステンレス鋼製のレトルトからなる。原料はレトルト内のるつぼに挿入し, 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。

るつぼは内径 130 mm の軟鋼および SUS430 ステンレス鋼製を用い, 高さを変えることにより, るつぼ上のコンデンサの温度を変えた。

コンデンサは SUS304 ステンレス鋼製を用い, コンデンサの温度は 1 Pa での Mg の飽和温度⁶⁾が 442.4°C, Mg と飽和温度に近い Zn が 343.5°C であることから, Zn の飽和温度より約 80°C 高い 420°C 以上で行った。コンデンサは中心部にコンデンサで凝縮しない元素を, 低温側で凝縮させるための直径 10 mm の穴があり, その穴の付近の温度をコンデンサ温度とした。

Table 1 に使用した AM60B, AM100A および AZ91D マグ

* 富山工業高等専門学校環境材料工学科 (〒939-8630 富山県富山市本郷町13)。Department of Ecomaterials Engineering, 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)。

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

	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Mg
AM60B	6.1	0.0093	0.3	0.001	0.001	0.001	Bal.
AM100A	9.8	0.0062	0.32	0.003	0.001	0.001	Bal.
AZ91D	9.1	0.7	0.23	0.002	0.001	0.003	Bal.

ネシウム合金インゴットの化学組成を示す。精製試験の原料は約300 gの市販のマグネシウム合金インゴットを用い、主として、AM60B マグネシウム合金を用いた。使用したAM60B マグネシウム合金は、主成分のAl量は6.1%、Mn量は0.3%で、凝縮物中へ混入しやすいZn量は0.0093%、耐食性に悪影響を及ぼすCu量、Ni量およびFe量は0.001%である。

精製試験は油回転真空ポンプで1 Pa以下まで真空排気後、電気炉で所定の温度まで昇温し、所定の時間まで保持した。昇温後の保持温度を精製温度とし、保持時間を精製時間とした。

精製試験は原料300 g、精製温度600°Cで、精製時間が長く凝縮量が多いほどZn量が少ない傾向があった⁵⁾ことから、精製時間は原料中のMgがほぼ蒸発する時間、すなわち、AM60B マグネシウム合金は10 h、AM100A および AZ91D マグネシウム合金は7 hとし、コンデンサの温度を検討した。

また、AM60B マグネシウム合金について、精製温度の検討を行うために、精製時間5 h、精製温度600, 620および640°Cで行った。それぞれのコンデンサ温度は420, 440および460°Cである。さらに、精製時間の検討を行うために、精製温度620°C、精製時間5, 7および9 hで行った。

試験終了後、るつぼ内の原料の重量減少量より精製量、およびコンデンサの凝縮物の重量より凝縮量を調べた。精製量G(%)は(1)式より求めた。

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

ここで、 W_0 は試験前の原料の重量(g)、 W は試験後の原料の重量(g)である。凝縮量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重量、 C は試験後のコンデンサの重量(g)である。

コンデンサの凝縮物の組成分析は、分析用の試料を2 g以上精秤後、HClで溶解し、脱イオン水で100 mlまで薄め、ICP発光分光分析によりAl、Zn、Mn、Fe、CuおよびNiの6種類の元素について行った。

3. 実験結果および考察

3.1 精製温度600°Cでのコンデンサ温度の影響

Fig. 1に精製温度600°Cにおけるコンデンサの凝縮量および凝縮物中のZn量とコンデンサ温度との関係を示す。AM60B マグネシウム合金は各コンデンサ温度で2回行った結果を示す。比較として、JIS H 2150 マグネシウム地金⁷⁾のZn量の上限值を示す。コンデンサの凝縮量は、460°Cまでコンデンサ温度が高くなるにつれ減少し、480°Cではほとんど凝縮しなくなった。マグネシウムの凝縮温度に関する報告例としては、藤田⁸⁾は精製温度600°Cで、凝縮温度範囲270~400°Cで97%の凝縮率、田村ら⁹⁾は精製温度660°Cで、凝縮温

Fig. 1 Influence of condenser temperature on zinc content of condensed materials.

度範囲250~490°Cがあり、1 Pa程度の真空下では460°Cくらいまでが凝縮温度の上限と思われる。

凝縮物中のZn量はコンデンサ温度が高くなるにつれ減少し、コンデンサ温度440°CではAZ91D マグネシウム合金でもJIS規格値を満足するZn量となっている。Znの飽和温度⁶⁾は1.3 Paで343.5°C、133 Paで481.4°Cであることから、コンデンサ温度を上げることは、凝縮物中のZn量の低下に有効であると考えられる。

Table 2にコンデンサ温度が異なる原料AM60B マグネシウム合金、精製温度600°C、精製時間10 hでの試験後のコンデンサ凝縮物の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150 マグネシウム地金⁷⁾の化学組成を示す。いずれの凝縮物も純度99.99%以上で、JIS規格値1種を満足する。Zn量はFig. 1で示したように、コンデンサ温度が高くなるにつれ減少している。原料中に多く含まれるAl量およびMn量は、いずれの凝縮物も0.0001%以下となっている。マグネシウムの耐食性に悪影響を及ぼすCu量およびNi量は、原料中の量とほぼ変わらない0.0010%前後となっている。Fe量は0.0020%以上になっている凝縮物も認められる。これは、軟鋼製るつぼを繰返し利用したため、Fe量の多い凝縮物については、試験後、軟鋼製るつぼの表面に鉄の酸化物と思われるスケールが

Table 2 Influence of condenser temperature on chemical compositions of materials from AM60B magnesium alloy deposited at 600°C for 10 h (mass%)

		Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Mg
Raw material		6.1	0.0093	0.3	0.001	0.001	0.001	Bal.
Condenser temp.	420°C	<0.0001	0.0045	0.0001	0.0013	0.0007	0.0004	>99.9929
		<0.0001	0.0021	<0.0001	0.0006	0.0008	0.0013	>99.9950
	440°C	<0.0001	0.0024	<0.0001	0.0015	0.0010	0.0002	>99.9947
		<0.0001	0.0014	<0.0001	0.0007	0.0009	0.0031	>99.9937
	460°C	<0.0001	0.0015	<0.0001	0.0014	0.0012	0.0006	>99.9951
		<0.0001	0.0009	<0.0001	0.0009	0.0010	0.0020	>99.9950
JIS spec.	grade 1	≤0.01	≤0.05	≤0.01	≤0.005	≤0.001	≤0.01	≥99.90
	grade 2	≤0.05	≤0.05	≤0.10	≤0.02	≤0.001	≤0.05	≥99.8

Table 3 Influence of condenser temperature on chemical compositions of materials from AM100A magnesium alloy deposited at 600°C for 7 h (mass%)

		Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Mg
Raw material		9.8	0.0062	0.32	0.003	0.001	0.001	Bal.
Condenser temp.	420°C	0.0003	0.0015	0.0001	0.0001	0.0004	0.0005	99.9971
	440°C	0.0011	0.0008	0.0001	0.0001	0.0004	0.0003	99.9971
	460°C	0.0019	0.0005	0.0001	0.0002	0.0006	0.0006	99.9963
JIS spec.	grade 1	≤0.01	≤0.05	≤0.01	≤0.005	≤0.001	≤0.01	≥99.90
	grade 2	≤0.05	≤0.05	≤0.10	≤0.02	≤0.001	≤0.05	≥99.8

Table 4 Influence of condenser temperature on chemical compositions of materials from AZ91D magnesium alloy deposited at 600°C for 7 h (mass%)

		Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Mg
Raw material		9.1	0.7	0.23	0.002	0.001	0.001	Bal.
Condenser temp.	420°C	0.0010	0.0716	0.0002	0.0005	0.0011	0.0010	99.9246
	440°C	0.0001	0.0433	0.0001	0.0001	0.0003	0.0019	99.9542
	460°C	0.0022	0.0273	0.0002	0.0001	0.0013	0.0019	99.9670
JIS spec.	grade 1	≤0.01	≤0.05	≤0.01	≤0.005	≤0.001	≤0.01	≥99.90
	grade 2	≤0.05	≤0.05	≤0.10	≤0.02	≤0.001	≤0.05	≥99.8

認められたので、るつばの表面スケールから凝縮物に混入したのではないかとと思われる。

Table 3 にコンデンサ温度が異なる原料 AM100A マグネシウム合金、精製温度600°C、精製時間7 hでの試験後のコンデンサ凝縮物の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150 マグネシウム地金⁷⁾の化学組成を示す。いずれの凝縮物も純度99.995%以上で、JIS 規格値1種を満足する。Zn量はFig. 1で示したように、コンデンサ温度が高くなるにつれ減少している。原料中に多く含まれるAl量は若干、コンデンサ温度が高くなるにつれ、多くなっている傾向が認められる。Mn量はいずれの凝縮物も0.0001%以下となっている。マグネシウムの耐食性に悪影響を及ぼすCu量、Ni量およびFe量は0.0010%以下となっている。

Table 4 にコンデンサ温度が異なる原料 AZ91D マグネシ

ウム合金、精製温度600°C、精製時間7 hでの試験後のコンデンサ凝縮物の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150 マグネシウム地金⁷⁾の化学組成を示す。いずれの凝縮物も純度99.9%以上で、コンデンサ温度440°Cおよび460°CについてはJIS 規格値1種を満足している。

Fig. 1に示すように、凝縮量（リサイクルを考えると回収量）はコンデンサ温度440°Cで40%弱、コンデンサ温度460°Cで20%弱と若干少ない。Znはマグネシウムの耐食性には悪影響を及ぼさない元素であるため、耐食性の面から考えるとZnのJIS 規格値を上回っても、コンデンサ温度を低くすれば回収量を増やすことは可能である。したがって、AZ91D マグネシウム合金は、マグネシウム合金の構造用途としてもっとも多く使われているが、真空蒸留法によって純マグネシウムへのリサイクルも目的によっては、適用できる

のではないと思われる。

Table 2～Table 4に示したように、原料およびつぼからと思われる不純物の混入があったため、コンデンサ温度440℃で、AM60Bマグネシウム合金は精製時間7h、AM100Aマグネシウム合金は精製時間5hと短くして試験を行った。Table 5にコンデンサ温度440℃、精製温度600℃での試験後のコンデンサ凝縮物の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150マグネシウム地金⁷⁾の化学組成を示す。いずれの凝縮物も純度99.9975%以上で、JIS規格値1種を満足する。AM60Bマグネシウム合金、精製時間7hは純度99.9981%以上とZn量を除くと、いずれの元素も0.0003%以下となった。AM100Aマグネシウム合金、精製時間5hは純度99.9977%といずれの元素も0.0010%以下となった。

3.2 原料AM60Bマグネシウム合金の精製温度および精製時間の検討

Table 2で示したように、軟鋼製するつぼが原因と思われるFeの混入が認められたため、マグネシウムの溶解には最適との報告¹⁰⁾があるSUS430ステンレス鋼製のつぼを用い、原料AM60Bマグネシウム合金、精製時間5hにおいて精製温度を検討した。Fig. 2に精製時間5hにおける精製量および凝縮量と精製時間との関係を示す。精製量は精製温度が600℃から640℃まで高くなるにつれ多くなっている。一方、コンデンサの凝縮量は、精製温度620℃、コンデンサ温度440℃から精製温度640℃、コンデンサ温度460℃にかけて約15%減少している。これは、Fig. 1と同様に、マグネシウムの凝縮温度の上限に近いため、大きく減ったものと思われる。

Table 6に精製時間5hでの試験後のコンデンサ凝縮物の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150マグネシウム地金⁷⁾の化学組成を示す。いずれの凝縮物も純度99.995%以上で、JIS規格値1種を満足する。Zn量は精製温度が高くな

Fig. 2 Relation between the ratio of purification, the ratio of condensation and purification temperatures for 5 h purification.

るにつれ、コンデンサ温度も上昇し減少している。Al量およびZn量は0.0001%未満となっている。

Table 7にコンデンサ温度440℃、精製温度620℃での試験後のコンデンサ凝縮物の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150マグネシウム地金⁷⁾の化学組成を示す。いずれの凝縮物も純度99.995%以上で、JIS規格値1種を満足する。Zn量は精製時間が長くなるにつれ、マグネシウムの凝縮量が多くなり、Zn量が減少している。Al量およびCu量は0.0001%

Table 5 Chemical compositions of deposited materials at the condenser temperature of 440℃ (mass%)

		Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Mg
AM100A 5 h	Raw material	9.8	0.0062	0.32	0.003	0.001	0.001	Bal.
	deposit	0.0008	0.0007	0.0001	0.0002	0.0004	0.0001	99.9977
AM60B 7 h	Raw material	6.1	0.0093	0.3	0.001	0.001	0.001	Bal.
	deposit	0.0001	0.0012	0.0001	0.0001	<0.0001	0.0003	>99.9981
JIS spec.	grade 1	≤0.01	≤0.05	≤0.01	≤0.005	≤0.001	≤0.01	≥99.90
	grade 2	≤0.05	≤0.05	≤0.10	≤0.02	≤0.001	≤0.05	≥99.8

Table 6 Chemical compositions of materials deposited for 5 h purification with different purification and condenser temperature (mass%)

		Al	Zn	Cu	Ni	Fe	Mg
Raw material		6.1	0.0093	0.001	0.001	0.001	Bal.
600℃		<0.0001	0.0026	<0.0001	0.0003	0.0010	>99.9959
620℃		<0.0001	0.0016	<0.0001	0.0007	0.0004	>99.9971
640℃		<0.0001	0.0012	<0.0001	0.0008	0.0015	>99.9963
JIS spec.	grade 1	≤0.01	≤0.05	≤0.005	≤0.001	≤0.01	≥99.90
	grade 2	≤0.05	≤0.05	≤0.02	≤0.001	≤0.05	≥99.8

Table 7 Chemical compositions of deposited materials purified at 620°C and condensed at 440°C (mass%)

		Al	Zn	Cu	Ni	Fe	Mg
Raw material		6.1	0.0093	0.001	0.001	0.001	Bal.
5 h		<0.0001	0.0016	<0.0001	0.0007	0.0004	>99.9971
7 h		<0.0001	0.0020	<0.0001	0.0003	0.0002	>99.9973
8 h		<0.0001	0.0015	<0.0001	0.0007	0.0009	>99.9967
9 h		<0.0001	0.0013	<0.0001	0.0004	0.0006	>99.9975
JIS spec.	grade 1	≤0.01	≤0.05	≤0.005	≤0.001	≤0.01	≥99.90
	grade 2	≤0.05	≤0.05	≤0.02	≤0.001	≤0.05	≥99.8

Fig. 3 Correlation between ratio of purification and purification time.

未満となっている。

Fig. 3 に原料 AM60B マグネシウム合金、精製温度620°Cでの精製量と精製時間との関係を示す。比較として、原料 AM60B マグネシウム合金、精製温度600°Cおよび原料 AM100A マグネシウム合金、精製温度600°Cでの結果⁵⁾を示す。原料 AM60B マグネシウム合金、精製温度620°Cでの精製量は、精製温度600°Cに比べて多くなり、AM100A マグネシウム合金、精製温度600°Cと同じような傾向となった。AM60B マグネシウム合金と AM100A マグネシウム合金の融点は、大気圧下で約20°C異なることから、融点の温度差に近い蒸発速度となった。

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る AM60B マグネシウム合金のインゴットを中心に、真空蒸留法による精製方法について、精製温度およびコンデンサ温度を変え、精製量、コンデンサの凝縮量および不純物量の検討を行った。得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) 1 Pa 程度の真空中におけるコンデンサのマグネシウムの凝縮量は、460°Cまでコンデンサ温度が高くなるにつれ減少し、480°Cではほとんど凝縮しなくなる。凝縮物中の Zn 量はコンデンサ温度が高くなるにつれ減少し、コンデンサ温度440°Cでは AZ91D マグネシウム合金でも JIS 規格値を満足する Zn 量となる。

(2) コンデンサ温度420~460°C、原料 AM60B マグネシウム合金、精製温度600°C、精製時間10 h、ならびに AM100A マグネシウム合金、精製温度600°C、精製時間 7 h での試験後のコンデンサ凝縮物は、いずれも純度99.99%以上で、JIS 規格値を満足する。とくに、コンデンサ温度440°C、精製温度600°Cにおいて、原料 AM60B マグネシウム合金、精製時間 7 h は純度99.9981%以上、原料 AM100A マグネシウム合金、精製時間 5 h は純度99.9977%となった。

(3) コンデンサ温度420~460°C、原料 AZ91D マグネシウム合金、精製温度600°C、精製時間 7 h での試験後のコンデンサ凝縮物は、いずれの凝縮物も純度99.9%以上で、コンデンサ温度440°Cおよび460°Cについては JIS 規格値を満足する。

(4) 原料 AM60B マグネシウム合金、コンデンサ温度420~460°C、精製温度600~640°C、精製時間 5 h での試験後のコンデンサ凝縮物、ならびにコンデンサ温度440°C、精製温度620°Cでの試験後のコンデンサ凝縮物は、いずれも純度99.995%以上で、JIS 規格値 1 種を満足する。

(5) 原料 AM60B マグネシウム合金、精製温度620°Cでの精製量は、精製温度600°Cに比べて多くなり、AM100A マグネシウム合金、精製温度600°Cと同じような傾向となる。

参 考 文 献

- 1) 高谷松文, 橋本和明, 戸田善朝: 軽金属, 48 (1998), 352.
- 2) 高谷松文, 橋本和明, 戸田善朝: 軽金属, 50 (2000), 343.
- 3) 井上 誠, 丹野 敦, 小島 陽: 軽金属, 40 (1990), 879.
- 4) 井上 誠, 鎌土重晴, 小島 陽: 軽金属, 45 (1995), 697.
- 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.
- 6) 石井 博: 改定 真空技術, コロナ社, (1985), 14.
- 7) 日本規格協会編: JIS H 2150 マグネシウム地金, 日本規格協会, (1961).
- 8) 藤田栄一: 金属, 23 (1953), 911.
- 9) 田村洋介, 灰谷 直, 河野紀雄, 茂木徹一, 佐藤栄一郎: 軽金属, 48 (1998), 237.
- 10) 海藤浩二, 茂木徹一, 佐藤英一郎: 軽金属, 45 (1995), 237.