真空蒸留法による Mg-Al-Zn 系合金から 高純度 Mg-Zn 合金へのリサイクル

井上 誠*・島 政司*・会田 哲夫**・松澤 和夫***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 11 (2009), pp. 637-641

Recycling from Mg-Al-Zn system alloy to the high-purity Mg-Zn alloy by the vacuum distillation method

Makoto INOUE*, Masashi SHIMA*, Tetsuo AIDA** and Kazuo MATSUZAWA***

Machined chips of the Mg-Al-Zn alloy were converted to a raw material, and the recycling from Mg-Al-Zn system alloys to high-purity Mg-Zn alloys by the vacuum distillation method was examined. For 100 g of raw material AZ31 magnesium base alloy machined chips, a raw material temperature of 600°C, a condenser temperature of 355°C, and a purification time 7 h, the evaporation ratio is nearly 95%. The condenser condensate becomes about 93%, and Mg and Zn in the raw material can be almost completely recovered in the condenser as high purity Mg-Zn alloy that is free of impurities such as Fe, Ni and Cu. The corrosion rate of recycling extrusions became a little worse in comparison with about 0.5 mm/y for 4N magnesium extrusion samples, and the corrosion resistance became better than that of AZ91D magnesium base alloy die castings. The recycling extrusions was elongated a little less in comparison with the 4N magnesium extrusions, and the tensile strength and the 0.2% proof stress increased to about 50 MPa.

(Received April 20, 2009 Accepted September 1, 2009)

Keywords: recycling, AZ31 magnesium alloy, vacuum distillation, extrusion, high-purity magnesium

1. 緒 言

マグネシウム合金はプラスチックに比べ、リサイクル性、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、ダイカスト材として使用されている。近年、マグネシウム合金の需要の拡大に伴い、展伸材として、AZ31 マグネシウム合金等の塑性加工性に優れた合金の使用例も多く報告されている¹⁾。

マグネシウム合金構造材の需要の増加に伴い、リサイクルに関する報告例も多くなっており、チップ材に直接強加工を施す固相リサイクルや溶解鋳造において Al-Mn 添加により Fe 等を除去する液相リサイクルが主たる方法となっている²⁾。

しかしながら、マグネシウム合金のリサイクルにおいて、不純物混入による耐食性の低下がない品質的にハイグレードにする方法が必要である。著者ら³⁾は Mg-Al-Mn 系の AM60B マグネシウム合金を中心に、マグネシウムの蒸気圧の高い特性を利用した真空蒸留法により、マグネシウム合金地金から高純度マグネシウムを回収する気相リサイクルの検討を行ってきた。その結果、以下のことを明らかにした。すなわち、Mg-Al-Mn 系合金は、Mg と Al, Mn との蒸気圧差が大きく、1 Pa 以下、約 600°C では、Mg は蒸発・凝縮し、Al, Mn 等の合金元素は蒸発せず残渣となる。Zn は Mg と蒸気圧が近いことから、凝縮物へ混入しやすく、凝縮温度を上げること

によって Zn 量を減らすことはできるが、凝縮量（回収量）が少なくなる。Mg 中に Zn が混入すると、延性は低下するが、強度、耐食性の面では悪影響はなく、リサイクルにおいても、Zn を含むマグネシウム合金では、Mg-Zn として回収した方が回収量の点でも有意義である。

また、著者らは真空蒸留精製後、得られた凝縮物を室温で圧縮成形し、200~375°C で押出加工し、耐食性と延性に優れた押出材の特性を報告している⁴⁾。

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ている Mg-Al-Zn 合金の切削切粉を原料とし、真空蒸留法による Mg-Al-Zn 系合金から高純度 Mg-Zn 合金へのリサイクルについて検討した。

2. 実験方法

供試材は Mg-Al-Zn 系合金の AZ31 マグネシウム合金 (Mg-3.0%Al-0.76%Zn-0.25%Mn) の切削切粉を用いた。本研究では供試材を真空蒸留法で気相リサイクルし、得られたマグネシウム凝縮物を押出ビレットとし、押出加工を行い、特性の調査を行った。**Fig. 1** に蒸留装置による凝縮物および押出ビレット作製の概略を示す。

本研究で使用した真空蒸留装置は、蒸留器と排気系からなり、蒸留器は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っている⁵⁾。供試材

* 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).

** 富山大学大学院理工学研究部 (富山市)。Graduate School of Science and Engineering for Research, Toyama University (Toyama-shi, Toyama).

*** 東京都立産業技術高等専門学校 (東京都)。Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology (Shinagawa-ku, Tokyo).

Fig. 1 Schematic of the method of producing billets for extrusion.

はレトルト内のるつぽに装入し、るつぽ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。るつぽおよびコンデンサは内径 $\phi 130\text{mm}$ の SUS430 ステンレス鋼製を用い、コンデンサは内径 50mm 、4 個のマグネシウム凝縮物を回収できる構造のものを用いた。るつぽとコンデンサの間に、凝縮物へ切粉からの混入を防ぐため、SUS304 ステンレス鋼製 18 メッシュ（網目 1mm 角）のフィルタを設置した。

供試材 100g をるつぽ内に装入後、コンデンサおよびスリーブをるつぽ上に置き、油回転真空ポンプで 1Pa 以下まで真空排気後、電気炉で 600°C 、コンデンサ（回収部）温度 355°C 、 7h 保持した。

試験終了後、るつぽ内の供試材の質量減少量より精製（リサイクル）量およびコンデンサの凝縮物の質量より凝縮（回収）量を調べた。精製率 $G(\%)$ は（1）式より求めた。

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

ここで、 W_0 は試験前の供試材の質量（g）、 W は試験後の供試材の質量（g）である。凝縮率 $D(\%)$ 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質量、 C は試験後のコンデンサの質量（g）である。

得られた $\phi 50\text{mm}$ のマグネシウム凝縮物 4 個を押出用ピレットとし、コンテナ内に入れ電気炉で 400°C まで加熱し、空冷後、縦型の油圧押出機⁶⁾を用い、押出温度 375°C 、押出速度 0.5mm/s 、押出比 100（以下、R100 と記す）、最大荷重 127t で熱間押出加工を行い、厚さ $0.7\text{mm} \times$ 幅 28mm の押出材を作製した。

押出材の組成分析は ICP 発光分光分析で行い、測定元素は原料に多く含まれる Al、Zn および Mn、耐食性に悪影響を及ぼす Fe、Ni および Cu の 6 元素について行った。

耐食性試験は $0.7\text{mm} \times 28\text{mm} \times 50\text{mm}$ の試験片で、JIS H 0541⁷⁾ に準拠し、5% NaCl 水溶液を用い、温度 35°C 、溶液 pH 約 10、時間 168h の浸せき試験を行い、NaCl 水溶液の量は各試料に対して 20ml/cm^2 以上とした。耐食性は試験前後の質量減少量より、腐食速度（ mm/y ）で評価した。また、比較として、耐食性の良好な純度 99.99% 以上（以下、4N と記す）の R100 のマグネシウム押出材およびマグネシウム合金の構造材としてもっともよく使用されている AZ91D マグネ

Fig. 2 Schematic representation of polarization curve.

Fig. 3 Schematic representation of the meaning of Cole-Cole plot and the equivalent circuit. (R_s : solution resistance, R_p : reaction resistance, C_{dl} : capacitance of electrochemical double layer on the electrode)

シウム合金ダイカスト材を用いた。AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材は厚さ 2mm のダイカストしたままの試料を用いた。

電気化学的測定は 0.01% NaCl 水溶液を用い、室温で分極特性およびインピーダンス特性で評価した。試験片を作用電極とし、対極に炭素棒、参照電極に飽和カロメル電極（SCE）の 3 電極を用いた⁸⁾。

分極測定は動電位法によりカソード側からアノード側へ $-3\text{V} \sim 1\text{V}$ の範囲で、掃引速度 $100 [\text{mV/s}]$ 走査させ、分極曲線を測定した。Fig. 2 に分極曲線の概略を示す。分極特性では不働態皮膜が生成されると耐食性がよくなるため、先端部分の電位 E_c と屈曲部分の電位 E_p の差が大きいほど耐食性がよくなると推定されることから、 $E_p - E_c$ の値で評価した。

Fig. 3 にナイキストプロットと等価回路の概略を示す。 R_s は電解液の溶液抵抗、 R_p は作用電極表面の反応抵抗、 C_{dl} は電極表面に形成される電気二重層の容量を示す⁹⁾。インピーダンス測定は振幅電圧 10mV 、バイアス電圧 0mV 、周波数 $100\text{mHz} \sim 10\text{kHz}$ とし、等価回路のナイキストプロットで、半円の直径 R_p で評価した。

引張試験は厚さ 0.7mm 、幅 5mm 、平行部長さ 22mm の試験片で、室温、初期ひずみ速度 $3.7 \times 10^{-4}/\text{s}$ で行った。比較として、比較的延性の大きい R100 の 4N マグネシウム押出材を用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 4 に原料 AZ31 マグネシウム合金切削切粉、原料温度 600°C 、コンデンサ温度 355°C 、精製時間 7h での蒸発率およ

びコンデンサ凝縮率を示す。蒸発率およびコンデンサ凝縮率は、3回の試験結果を示す。比較として、蒸発限界率 97% (Mg および Zn がすべて蒸発したと仮定) を示す。蒸発率は各原料とも約 95% とほぼ蒸発限界率近くであった。コンデンサ凝縮率は 93% 前後となり、原料中の Mg および Zn 量はほぼコンデンサに回収できたと思われる。

Table 1 にリサイクル押出材の化学組成を示す。比較として、JIS H 2150 のマグネシウム地金特 1 種の化学組成を示す¹⁰⁾。得られた押出材の化学組成は Mg-1.0%Zn となった。また、Zn を除き、JIS H 2150 の規格値を満足する結果となった。マグネシウムの耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cu は各元素とも 0.001% 未満と混入は認められなかった。Fig. 4 に

Fig. 4 Relation between purification ratio, condensation ratio and purification temperature for 600°C and 7h.

Fig. 5 Macrostructures of the recycling extrusion billet.

示したように、原料中の Mg および Zn に相当する量が蒸発していることから Fe, Ni, Cu 等の不純物が含まれない高純度な Mg-Zn 合金として回収されていると思われる。

Fig. 5 に押出加工前後のリサイクル押出ビレットのマクロ組織を示す。押出加工用の素材は真空蒸留で得られた凝縮物のまま 4 個用いたが、押出加工後のビレットはマクロ的には、通常の溶解鑄造材のビレットとほとんど変わらないメタルフローとなった。

Fig. 6 にリサイクル押出材のミクロ組織を示す。リサイクル押出材は比較的きれいな外観となり、断面のミクロ組織も大きな空洞は見られず、再結晶と思われる結晶粒は見られるが、析出物のようなものは見られなかった。

Fig. 7 にリサイクル押出材の腐食速度を示す。比較として、4N マグネシウム押出材および AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材の結果を示す。リサイクル押出材の腐食速度は約 0.5mm/y と 4N マグネシウム押出材の試料に比べ、若干悪くなったが、AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材より良好な耐食性となった。これは、Table 1 に示したように、押出材には耐食性に悪影響を及ぼす Fe, Ni および Cu の混入はなく、Zn が 1% 混入したが、耐食性には悪影響がなかったと思われる。

Fig. 8 にリサイクル押出材の分極曲線、**Fig. 9** にリサイクル押出材の分極曲線の Ec-Ep 値を示す。比較として、4N マグネシウム押出材および AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材の結果を示す。Fig. 8 に示すように、リサイクル押出材の

Fig. 6 Microstructures of the recycling extrusions.

Table 1 Chemical compositions of the recycling extrusions (mass%)

	Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Mg
AZ31B	3.0	0.76	0.25	0.0045	0.0001	0.0017	Bal.
Recycling	<0.0001	1.0	<0.0001	0.0006	0.0003	<0.0001	Bal.
JIS H 2150	≤0.004	≤0.005	≤0.002	≤0.002	≤0.0005	≤0.0005	≥99.98

分極曲線は不動態化により電流が抑制され、屈曲部分の電位 E_p が比較的、明確に観察される。電位 E_c と屈曲部分の電位 E_p の差が大きいほど耐食性がよくなると推定される⁸⁾が、リサイクル押出材の E_c-E_p は約 1V と 4N マグネシウム押出材および AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材とほぼ変わらない結果となった。

Fig. 10 にリサイクル押出材のナイキストプロット, Fig.

Fig. 7 Corrosion rate of the recycling extrusion compared with 4N magnesium and AZ91D magnesium alloy die casting.

Fig. 8 Polarization curves of the recycling extrusions, compared with 4N magnesium and AZ91D magnesium alloy die casting.

Fig. 9 Potential E_c-E_p of the recycling extrusions compared with 4N magnesium and AZ91D magnesium alloy die casting.

11 にリサイクル押出材のインピーダンス測定の結果を示す。比較として、AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材の結果を示す。Fig. 10 に示すように、リサイクル押出材のナイキストプロットは半円状の挙動が観察される。Fig. 11 に示すように、リサイクル押出材の R_p 値は 3500 Ω 前後と AZ91D マグネシウム合金ダイカスト材の R_p 値 3000 Ω と比べ、若干良好な結果となった。分極測定およびインピーダンス測定の電気化学測定においても、リサイクル押出材は良好な結果となった。

Fig. 10 Nyquist plot of electrochemical impedance spectroscopy of the recycling extrusions compared with AZ91D magnesium alloy die casting.

Fig. 11 Polarization resistivity of the recycling extrusions compared with AZ91D magnesium alloy die casting.

Fig. 12 Tensile properties of the recycling extrusions and 4N magnesium.

Fig. 12 にリサイクル押出材の引張特性を示す。比較として、4Nのマグネシウム押出材の結果を示す。リサイクル押出材の伸びは10%強と、4Nに比べ、若干小さくなったが、引張強さ、0.2%耐力は、50MPa程度大きくなった。これは、Table 1 および Fig. 5 に示したように、押出材中に混入したZnが析出せず、Mg中に固溶し、固溶強化されたため、引張強さおよび0.2%耐力は大きくなり、伸びは低下したものではないかと思われる。

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ているMg-Al-Zn合金の切削切粉を原料とし、真空蒸留法によるMg-Al-Zn系合金から高純度Mg-Zn合金へのリサイクルについて検討した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) 原料AZ31マグネシウム合金切削切粉100g、原料温度600°C、コンデンサ温度355°C、精製時間7hで、蒸発率は約95%とほぼ蒸発限界率近くで、コンデンサ凝縮量は93%前後となり、原料中のMgおよびZn量はほぼコンデンサに回収でき、Fe, Ni, Cu等の不純物が含まれない高純度なMg-Zn合金として回収できる。

(2) リサイクル押出材の腐食速度は約0.5mm/yと4Nマグ

ネシウム押出材に比べ、若干悪くなったが、AZ91Dマグネシウム合金ダイカスト材より良好な耐食性となった。促進試験となる分極測定およびインピーダンス測定の電気化学測定においても、リサイクル押出材は良好な結果となった。

(3) リサイクル押出材の伸びは10%強と、4Nマグネシウム押出材に比べ、若干小さくなるが、引張強さ、0.2%耐力は、50MPa程度大きくなる。

参 考 文 献

- 1) 例えば、会田哲夫、高辻則夫、松木賢司、小原 卓、鎌土重晴：軽金属，**56** (2006), 166-171.
- 2) 小島 陽：軽金属，**58** (2008), 526-548.
- 3) 例えば、井上 誠、岩井正雄、鎌土重晴、小島 陽：軽金属，**51** (2001), 285-289.
- 4) 土肥友和、井上 誠、会田哲夫、松木賢司、鎌土重晴、小島陽：軽金属学会第103回秋期大会講演概要，(2002), 373-374.
- 5) 井上 誠、岩井正雄、松澤和夫、鎌土重晴、小島 陽：軽金属，**48** (1998), 174-178.
- 6) 佐藤 寿、会田哲夫、高辻則夫、松木賢司、室谷和雄：軽金属，**54** (2004), 14-18.
- 7) JIS規格：JIS H 0541，財団法人日本規格協会，(2003).
- 8) K. Matsuzawa, M. Inoue, S. Kamado and Y. Kojima: Proceedings of The 8th Asian Foundry Congress, (2003), 249-254.
- 9) 馬飼野信一：表面技術，**45** (1994), 973-978.
- 10) JIS規格：JIS H 2150，財団法人日本規格協会，(2006).