研究論文

アルミニウム合金の脱マグネ法に関する研究*

津村 善重**・榊原 秋策**・豊田 勝三郎**

Study on magnesium removal from aluminum alloys

UDC 669.715 : 669.054

Yoshishige TSUMURA**, Akisaku SAKAKIBARA** and Katsusaburo TOYODA**

An operation has been developed for demagging, which includes melting an aluminum alloy, superposing a layer of molten chlorides bath upon the molten alloy, and passing a direct current between the molten alloy as an anode and iron cathode immersed in the molten bath. Chlorine electrodeposited upon the anode surface of the molten alloy preferentially reacts with magnesium into magnesium chloride and demags the aluminum alloy. If the chlorides bath contains considerable amount of magnesium chloride, magnesium is electrodeposited on the iron cathode and reclaimed as a metal. The "current density limit", i.e. the highest current density where electrodeposited chlorine preferentially reacts with magnesium but not with aluminum is found as a bend on current-potential curve. The efficiency for demagging 100% is achieved within the limit. The standard operation in which magnesium is removed from 0.75 to 0.25% requires electric power consumption 4.04 KWh per magnesium removal 1 kg and magnesium 0.8 kg is reclaimed as a metal in contrast with the conventional process in which chlorine 2.92 kg is required. Neither harmful chlorine nor aluminum chloride emits in the operation.

(Received December 23, 1977)

1. 緒 言

アルミニウム製品が製品寿命として消滅した後、くずとして回収される比率は25～30%といわれているが、これらのくずを原料とした二次合金地金はダイカスト用、鋳物用をはじめ圧延品、鉄鋼脱酸用その他に使用されている。昭和51年度にダイカスト業では生産量の89%に相当する二次合金地金を使用されているが、ダイカスト用合金の95%以上を占める ADC 12および ADC 10合金は Mg 許容量を0.3%以下と JIS 規格で定められている。Mg はアルミニウム合金展伸材の強度を増加する有効な合金元素であるが、Si を多量に含む鋳物、ダイカスト用合金ではじん性を低下させ、また Mg_2Si の常温時効による容積膨張のため許容量が制限されているものである。昭和48年度に生産された圧延品 1,348,859 トン 中合金種類不明の87,963 トンを除き、平均 Mg 含有量を計算すると0.67%、1000系合金を除外すると0.96%となる。Mg を多量に含む5000系、6000系合金は、土木建築関係

など耐久年限の長い用途に使用される場合が多いが、いずれはくずとして回収され二次合金地金の原料となる。現在二次合金業者で脱マグネ処理***を行なっているのはわずか数社であるが、耐食合金くずの回収比率が増加する数年後にはほとんどすべての工場で脱マグネ処理が必要となる。

米国においては古くから耐食合金が使用されており、回収されるくず中の Mg 含有量が高いばかりでなく、ダイカスト用合金の主体である 380合金および鋳物用合金の主体である319合金ともに Mg 許容量は0.10%以下となつている。したがって二次合金製造のさい脱マグネ処理を行なうのは常識であり、ベルシステム¹⁾、アルコア脱マグネ法²⁾、ダーハム法³⁾、Metaullics 法⁴⁾、ふつ化物法など脱マグネ処理技術が数多く研究され進歩している。日本では普通内径15 mmの黒鉛パイプを使用して溶湯内にそのまま塩素ガスを導入している場合が多く、脱マグネ効率は Mg 量0.4%付近で40～70%、Mg 量0.3%付近で30～60%ぐらいである。またこの処理方法の場

* 軽金属学会第51回秋期大会 (51-11) に一部発表した。

** 芝浦工業大学 (東京都)。Shibaura Institute of Technology (Tokyo)。

*** 最近米国では、demag, demagging が正式に使用されているので、脱マグネシウムを略して使用することとした。

合、排ガス中の塩素濃度は約3,000 ppm と極めて高いが、ベルシステムで塩素気泡を微細化した場合には約100 ppm、ダーハム法では0.3 ppm といわれている。

アルミニウム合金の脱マグネ処理は、Al, Mg とのCl 又は F に対する化学的親和力の差を利用したもので、アルミニウム合金中の Mg 含有量が低下するに従い困難となるが、M. C. Mangalick⁴⁾ は次の反応式

を熱力学的に考察した結果700℃において Mg 量0.0002 %が平衡濃度であるとしている。しかし、実際の脱マグネ処理においては、溶湯中に導入された塩素気泡は平衡反応状態に達しないうちに表面に浮かび大気中に放出される。日本における塩素の排出基準は、大気汚染防止法施行規則別表第3で標準立方メートル当たり30 mg(9.48 ppm)と定められているが、各都道府県の公害防止条例では3 ppmに規定している場合もあり、さらに各工場が地区住民と結ぶ公害防止協定では著しく厳しい場合が多い。また欧米では、塩素を使用することはもちろん輸送中の危険も考え運搬車の通過も禁止する場合があります、脱マグネ処理に対する塩素の使用は困難となりつつある。欧米では、塩素を使用できない場合にはふつ化アルミニウムを使用し、日本でも Mg を low にする意味で“ローマグ”として販売されているが、処理費用が塩素を使用する場合の3倍程度となるばかりでなくふつ化物による公害問題発生の原因となる。

筆者らは、従来脱マグネ処理に用いられ公害発生の原因となっている塩素またはふつ化アルミニウムを全く使用しないで、Mg を含むアルミニウム合金溶湯の上部に NaCl, KCl などの熔融塩化物層を設け、溶湯を陽極、熔融塩化物層中に挿入した鉄板を陰極として直流を通じた場合、溶湯表面に電解遊離した塩素は脱マグネ作用を行ない、熔融塩化物層中に10%以上の MgCl_2 を含有させた場合には、陰極で金属マグネシウムが析出する。従来

の脱マグネ法では、 MgCl_2 として廃棄されたが、本脱マグネ法では、金属マグネシウムとして回収されかつ遊離塩素および塩化アルミニウムなどの有害物質の放出は全く認められないことが判明した。筆者らはこの方法を“Tsumura Demagging Process”と名付け特許申請を行なったが^{5),6)}、以上の研究結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験では、Fig. 1 に示す装置を用いた。(B)は脱マグネが行なわれるアルミニウム合金溶湯で、(D)の黒鉛るつぼ(#6)中に保持され、電気炉中(E)で一定温度に保たれる。(C)は塩化物を主体とする熔融塩浴で、内径20 mmの石英管中(G)に鉄製陰極が挿入されている。(H)は内径10 mmの石英管で、内部の鉄線を熔融塩浴から絶縁し溶湯(B)と整流器を結ぶためである。また溶湯

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for demagging.

- A: Ammeter
- B: Molten Al alloy
- C: Fused salts
- D: Graphite crucible (#6)
- E: Electric furnace
- F: Thermo-couple (C.A)
- G: Silica-tube (20 diameter)
- H: Silica-tube (10 diameter)
- V: Voltmeter

Table 1 Chemical composition of fused salts bath

Bath No.	Chemical composition (wt%)					Melting point (°C)	Density*		Remarks
	NaCl	KCl	MgCl_2	CaCl_2	NaF		700°C	800°C	
A	50	50	—	—	—	655	1.592	1.533	—
B	20	20	59	—	1	535	1.650	1.607	—
D	60	—	25	14	1	465	1.692	1.638	Dow bath
I	30	17	18	34	1	480	1.769	1.717	I.G. bath

* calculated from;⁷⁾

NaCl : $d_t = 1.549 - 6.261 \times 10^{-4}(t-800)$

KCl : $d_t = 1.535 - 5.6 \times 10^{-4}(t-768)$

MgCl_2 : $d_t = 1.682 - 2.9 \times 10^{-4}(t-712)$

CaCl_2 : $d_t = 2.085 - 4.4 \times 10^{-4}(t-800)$

NaF : $d_t = 1.942 - 5.64 \times 10^{-4}(t-1000)$

内には熱電対(F)を挿入、直流回路には電圧計および電流計を設けた。

2.2 溶融塩化物浴

溶融塩化物浴としては、Table 1 に示す4種類のものを使用した。各塩化物およびNaFは無水塩で試薬1級のもの合計500gになるように配合し、よく混合後溶融アルミニウム合金の上部に添加して溶解した。(A)浴は、 $MgCl_2$ を含まず脱マグネ作用のみを目的としたものであるが、(B)、(D)、(I)の各浴はそれぞれ金属マグネシウム電解製錬法に用いられた初期の電解浴、Dow法浴、I. G. 法浴の成分で、 $CaCl_2$ は密度を大きくして溶融金属マグネシウム粒の浮上を容易にし、NaFは凝集作用を促進するためである。

2.3 その他

脱マグネ処理を施すべきアルミニウム合金溶湯は、99.7%アルミニウム新地金にMg含有量が0.1~2%となるようAl-10%Mg合金を添加、総量を500gとした。Mg含有量は脱マグネ処理の前後に、島津製作所製カントレットにて分析しその値を用いた。なお電流密度は、脱マグネ反応がアルミニウム合金溶湯表面で行なわれるため陽極電流密度が重要であり、陽極電流密度で示すこととしたが陰極電流密度は、鉄製陰極の表面積から計算し陽極電流密度の0.70倍となる。

Fig. 1の実験装置、Table 1の溶融塩化物浴を用い、電流-電圧曲線、限界電流密度とMg含有量および温度との関係、脱マグネ効率、回収金属マグネシウムの電流効率、有害物質放出状況などについて実験した。

3. 実験結果と考察

3.1 電流電圧曲線

溶融塩化物浴に(I)浴、電極間距離20mm、保持温度720℃においてMg含有量0.35、0.60、1.10各%の場合の電流電圧曲線をFig. 2に示す。各電流電圧曲線には2か所の折点が認められる。(I)浴成分中の $MgCl_2$ は電解電圧がもつとも低いので最初に電解され陰極に金属マグネシウム、陽極であるアルミニウム合金溶湯表面に塩素が遊離し、この塩素は電流密度が低い時は単位表面積当りの発生量が少なく、その間ではアルミニウム合金溶湯中のMgと優先的に化合し、 $AlCl_3$ を生じない。溶湯面で生じた $MgCl_2$ は浴中に吸収され、塩化物浴中の $MgCl_2$ 濃度は電解の進行によって理論的には変化しない。

電流密度が大きくなると溶湯単位表面積当りの塩素遊離量が増加し、塩素は溶湯中のMgのみでなくAlとも化合するようになる。これは溶湯表面で、Mg濃度が減少するが溶湯内部から表面へのMgの拡散が間に合わなくなるため、 $AlCl_3$ の生成反応のため電流電圧曲線に

Fig. 2 Relation between current density and potential for demagging of various Al-Mg alloys with used I.G. bath at 720°C.

最初の折点を生じる。この最初の折点は、Mg濃度の低い場合電流密度の小さい位置となるが、Mgのみが優先的に塩素と化合する限界であるので、筆者らはこの電流密度を“限界電流密度”と名付けることとする。

さらに電流密度が上昇すると第2の折点を生じるが、これは電圧の上昇によって浴中の $CaCl_2$ が電解されるためと考えられる。限界電流密度以上で電解を行なうと浴中に $AlCl_3$ が混入し、この分解電圧は $MgCl_2$ より低く金属アルミニウムが析出するので第2の折点の測定は、 $AlCl_3$ の影響のないよう短時間に測定する必要がある。

また(I)浴以外の各浴においても電流電圧曲線の測定を行なったが、3.7で後述するとおり(B)浴、(D)浴は回収金属マグネシウムの電流効率が悪く、また(A)浴は析出した金属ナトリウムが燃焼しやすく危険であり、フュームを発生するので、紙面の都合もあり(I)浴を中心とする実験結果を報告し、必要な場合他浴に言及することとする。

3.2 限界電流密度とMg含有量

溶融塩化物浴に(I)浴、浴温度720℃、電極間距離20mmにおける限界電流密度とMg含有量との関係をFig. 3に示す。限界電流密度は、陽極であるアルミニウム合金溶湯表面のMg濃度の欠乏を、内部からMgの拡散によって補充する速度によって支配される。Mgの拡散速度は、Mg原子濃度の差に比例するものと考えられる

Fig. 3 Relation between current density limit and various Mg contents of Al-Mg alloys with used I.G. bath at 720°C.

が, Fig. 3 に示されるとおり限界電流密度と Mg%とは比例関係にあり, 限界電流密度を L A/cm², Mg 含有量を M % とすると次の(1)式が成立する。

$$L = 1.71 M \quad (1)$$

3.3 限界電流密度と浴温度

溶融塩化物浴に (I) 浴, 電極間距離 20 mm, Mg 含有量 1% として限界電流密度と浴温度との関係を Fig. 4 に示す。ここで浴温度 640°C の場合は, アルミニウム合金溶湯に溶融点 577°C の Al-Si 共晶合金に Mg 1% を添加したものを使用した, この合金で 720°C, 800°C においても測定した結果, 限界電流密度に 12% 程度の Si は影響がないことが判明した。Fig. 4 から限界電流密度 L (A/cm²) は, 温度 t °C の二次関数と考えると 640~800°C 間で次の(2)式が近似的に成立する。

Fig. 4 Relation between current density limit and various bath temperatures of Al-12%Si-1.0%Mg alloy with used I.G. bath.

$$L = 8.004 - 2.35 \cdot 10^{-2} t + 2.05 \cdot 10^{-5} t^2 \dots (2)$$

また実際の脱マグネ処理は, 720~800°C で行なわれるので, この温度間は直線的関係に近いと考えると次式(3)が近似的に成立する。

$$L = 0.006 t - 2.476 \text{ (Mg 量 1\%)} \quad (3)$$

3.4 限界電流密度と Mg 含有量および浴温度

(1)式は 720°C におけるものであるが, 各温度において限界電流密度は Mg 含有量に比例する。また(2)式は, Mg 含有量 1% におけるもので t^2 , t の係数は, Mg 含有量によって変化するものと考えられるが, (1)式の傾きが温度に依存すると考えられるので, 720°C 付近における近似式として(1), (2)式から(4)式が得られる。

$$L = M(8.004 - 2.35 \cdot 10^{-2} t + 2.05 \cdot 10^{-5} t^2) \quad (4)$$

また 720~800°C 間の近似式としては, (1), (3)式より(5)式が得られる。

$$L = M(0.006 t - 2.476) \quad (5)$$

以上の(5)式は, 脱マグネ処理を実際に行なう場合, 限界電流密度を近似的に求めるため重要である。

3.5 電圧と電極間距離および温度

実際の脱マグネ処理の場合必要とする電圧は, 除去するマグネシウム kg 当り必要な電力に重要であるので, (I) 浴を用い電流密度 0.5, 1.0, 2.0 各 A/cm², Mg 1% を含むアルミニウム合金で電極間距離 40 mm まで, 浴温度 720°C および 800°C で電圧を測定した結果を, Fig. 5 に示す。電流密度を C A/cm², 電極間距離を D mm とする

Fig. 5 Relation between electrodes distance and potential of Al-1.0%Mg alloy with used I.G. bath at 720°C and 800°C.

と、電圧 V_i ボルトは Fig. 5 から 720°C においては(6)式、800°C では(7)式が求められる。

$$V_{720} = 0.328 + 6.08 \cdot 10^{-2} CD \quad (6)$$

$$V_{800} = 0.158 + 4.54 \cdot 10^{-2} CD \quad (7)$$

720~800°C 間における近似式として、(6), (7)式から(8)式が得られる。

$$V_i = 1.862 - 2.13 \cdot 10^{-3} t + (0.199 - 1.92 \cdot 10^{-4} t) CD \quad (8)$$

3.6 脱マグネ効率

1 g のマグネシウムを除去するのに必要な理論電気量は、2.204 Ah であるので脱マグネ効率は、実際の使用電気量 Ah に対する (除去されたマグネシウム g 数) $\times$ 2.204 Ah の比率で表わされる。

浴温度 720°C および 800°C, Mg 含有量 0.3~2.0%, (I) 浴, (B) 浴, (D) 浴の3種類の塩化物浴を用いて、限界電流密度以下の電流密度で電解を行なった結果、いずれの場合も脱マグネ効率はほぼ100%の値が得られた。この事実は、限界電流密度の範囲内においては陽極に遊離した塩素が Mg のみと優先的に化合し、Al とは反応しないことを裏付けるものである。Mg 含有量 0.15% では、この合金における限界電流密度が小さいため、最初は限界電流密度以下であっても電解の継続によつて限界電流密度をこえて電解する結果となり、このためこの合金での脱マグネシウム効率は96%となつた。

(A) 浴を用いた場合には脱マグネ効率は見掛上 100% をこえたが、これは K. Strauss⁹⁾ によると 800°C では、 $2NaCl + Mg \rightleftharpoons MgCl_2 + 2Na$ の反応によつて、塩化物浴中の $MgCl_2$ 含有量が約 5% になるまで Mg が塩化されるといわれており、塩化物浴による脱マグネ作用があるためである。よつて電流を通じないで、それを通じたと同じ時間放置し塩化物浴のみによる脱マグネシウム量を測定し、この量を差引いて電解のみによる脱マグネ効率を求めると、著しく悪い結果となる。しかし、電解を開始するとそれに伴う脱マグネ作用で、塩化物浴中に $MgCl_2$ が増加し、そのため塩化物浴による脱マグネ作用は減少するものと考える。

実際の標準的脱マグネ作業として、溶落時 Mg 0.75% を 0.25% まで除去するとして平均 Mg 含有量 0.5%、極間距離は 20~30 mm が最低と考えられ、極間距離を 25 mm、処理温度 750°C とすると限界電流密度は、(5)式より 1.01 A/cm^2 、電圧は(8)式より 1.65 V となる。直流変換および導体損失を 10% とすると、1 kg のマグネシウムを除

去するに必要な電力は、 $2.204 \times 1.65 / 0.9 = 4.04 \text{ kWh}$ となる。塩素を使用して脱マグネ処理を行なう場合には、効率 100% としてもマグネシウム 1 kg 当り塩素 2.92 kg 必要とするので、電力単価を 10 円/kWh、塩素単価を 90 円/kg とすると、塩素費用 233.6 円に比べ 40.4 円の電力費となり、わずか 17.3% である。

3.7 回収金属マグネシウムの電流効率

浴温度 720°C、電流密度 1.0 A/cm^2 、電極間距離 20 mm Al-2.0 Mg 合金を用いての回収金属マグネシウムの電流効率は、(I) 浴が最もよく約 80%、(D) 浴は約 70% (B) 浴では約 67% となつた。(I), (D), (B) 浴は、それぞれマグネシウム電解製錬法における I. G. 法浴、Dow 法浴、初期の電解浴成分であり、陽極で発生した塩素は溶湯中の Mg と優先的に化合し、遊離した塩素による金属マグネシウム再塩化現象はない。したがつて、電流効率がさらに向上するのではないかと期待されたが、電流量が小さいため析出した熔融金属マグネシウムは、多数の小粒として塩化物浴表面に浮かび、単位重量当たりの表面積が大きく、よつて酸化を受けやすく、また極めて小さい粒は回収困難であつた。

(I) 浴では、熔融金属マグネシウム粒が比較的大きな粒で得られたが、(D) 浴、(B) 浴の順序に粒が微細化し、したがつて酸化されやすく回収困難となつた。以上の回収効率の差は各浴の表面張力、粘性、密度などによる熔融金属マグネシウム粒の凝集作用および酸化防止作用の差によるものと考えられるが、実際の脱マグネ作業では析出するマグネシウム量が大きいので、さらに回収効率は向上するものと考えられる。

回収された金属マグネシウムの化学分析結果の一例は、Al 0.04%, Si 0.04%, Ca 0.01% 以下で Al, Si がかなり多いが、JIS H 2150 マグネシウム地金 2 種 (99.8% 以上) の範囲内にある。また Al-0.15% Mg 合金を用いた脱マグネ実験では、Mg 含有量は短時間に 0.01% 以下となるが、その際限界電流密度以上の電流密度で回収した金属マグネシウムには、Al 含有量 5~10% の分析例もある*。

熔融金属マグネシウムの密度は、700°C で 1.544、800°C で 1.465 であるが Al が含まれると密度は大きくなる。Table 1 の塩化物浴中 (I) 浴が最も密度が大きい、金属マグネシウム中に Al が 700°C で 36.8%、800°C で 39.3% 含まれると同一密度となり、それ以上 Al 含有量が増加すると折角分離した金属マグネシウムは、溶融塩化物

* 日本のアルミニウムダイカスト用合金 ADC 10, ADC 12 の JIS 規格では、Mg 許容量は 0.3% 以下と定められているが、国内のアルミニウムダイカストを取扱う会社では、製品の品質の点からこれより厳しく 0.1% Mg 以下と社内規格で定めている例もある。また本研究では、米国の鋳物用合金の規格が Mg 許容量を 0.1% 以下と規定しており、米国特許申請の必要上からも Al-0.15% Mg 合金の脱マグネについても実験した。その際回収された金属マグネシウムには、アルミニウムが多量に含まれているが、この合金は Al-Mg 合金溶製の添加用金属としての用途があるものと考えている。

浴中を沈降して脱マグネ処理を行なっているアルミニウム合金溶湯中に入り、脱マグネ処理を無効とする。したがって脱マグネ処理用塩化物浴は、なるべく密度の大きいほうが安全であり、金属マグネシウムの回収効率からも(B)，(D)浴より(I)浴が最も適当である。

回収金属マグネシウムの電流効率を80%とすると、溶落時のMg量0.75%を0.25%まで除去する3.6で前述した標準脱マグネ作業で、回収金属マグネシウム1kg当りの電力消費量は、 $2.204 \times 1.65 \div 0.9 \div 0.8 = 5.05$ kWhとなり、電力費単価を1kWh当り10円とすると電力費は50.5円となる。現在二次合金製造の溶解炉は、30トン炉が普通であり、配合原料30トン中20トンに対し3.6の標準脱マグネ作業を行なうと、1チャージのマグネシウム回収量は80kg、1日2チャージ、年間240日稼動すると年間のマグネシウム回収量は、1炉当り38.4トンとなる。

3.8 有害物質放出状況

陽極であるアルミニウム合金溶湯表面に遊離した塩素は、完全にMgまたはAlと反応し、遊離塩素の放出は全く認められなかった。大気中の遊離塩素は、0.1 ppmの濃度で刺激臭として感じられるが、脱マグネ実験中の臭気は全く感じられなかった。

AlCl_3 は限界電流密度以上の電流密度で熔融塩化物浴に移行するが、 MgCl_2 より電解電圧が低く、Mgより早く析出するので、浴中に AlCl_3 の蒸気圧が問題となる量まで増加することはなく、 AlCl_3 によるフュームの発生は全く認められなかった。

(A)浴を使用した時は、陰極に析出した金属ナトリウムが燃焼しやすく、局部的に高温となり塩化物のフュームが発生するので、他浴より脱マグネ効率はよいが長時間の脱マグネ処理には好ましくない。また MgCl_2 、 CaCl_2 などは潮解性があり、水分を含んだ塩化物を溶解する場合には、塩化水素と思われる臭気を発生するので

注意する必要がある。

4. 結 論

塩素ガスおよびフッ化アルミニウムを全く使用しない、新しいアルミニウム合金の無公害、省資源脱マグネ法を研究した結果次のことが判明した。

- (1) 遊離塩素および塩化アルミニウムの放出は全く認められず、完全に無公害である。
- (2) アルミニウム合金から除去されたマグネシウム量の約80%は、金属マグネシウムとして回収される。
- (3) 限界電流密度以下の電流密度では、脱マグネ効率は100%である。
- (4) 溶落時Mg 0.75%を0.25%まで除去する標準脱マグネ作業では、除去するマグネシウムkg当たり4.04kWhの電力を必要とするが、電力費は塩素を使用する場合の塩素費の17%であり、同時に0.8kgの金属マグネシウムが得られる。
- (5) 限界電流密度 L (A/cm^2)はアルミニウム合金中のMg含有量を M (%), 浴温度を t ($^{\circ}\text{C}$)とすると、720～800 $^{\circ}\text{C}$ 間では次式から近似的に求められる。

$$L = M (0.006 t - 2.476)$$

参 考 文 献

- 1) 津村：“アルミニウム合金”，金属通信社，(1976)，233.
- 2) Paul D. Hess: U.S. Pat. 3,620,716 (1971).
- 3) L. J. Derham: U.S. Pat. 3,650,730 (1972).
- 4) M. C. Mangalick: Jom., **27** (1975), 6.
- 5) 日本公開特許公報，昭52-98610 (1977).
- 6) 米国特許願，757,650 (1977).
- 7) 電気化学協会熔融塩委員会編：“熔融塩物性表” (1963)，223.
- 8) K. Strauss: “Applied Science in the Casting of Metals” (1970)，290.