

難燃性マグネシウム合金リサイクル材の材料特性 難燃性マグネシウム合金のリサイクルに関する研究

園田正樹・高橋芳朗・清水慎吾
機械・金属担当

Characteristics of Recycled Non-combustible Magnesium Alloy - Research of Non-combustible Magnesium Alloy Recycling -

Masaki SONODA · Yoshiro TAKAHASHI · Shingo SHIMIZU
Mechanical and Metallurgical Engineering Gr.

要 旨

難燃性マグネシウム合金の燃えにくく取り扱いやすいという特徴を活かし、近年新たな分野へのマグネシウム事業展開が期待されている。しかし、製造コストを低減し、事業展開を円滑に進める上で必要となるリサイクルに関し、本合金に関する知見はほとんど見られない。そこで我々は、本年度より難燃性マグネシウム合金鋳造材の基盤技術強化策の一つとして本研究に取り組んでいる。本年度は、戻り材を再溶解・鋳造して再生される難燃性マグネシウム合金リサイクル材の材料特性を把握するため、化学成分や不純物元素の濃度変化について調査した。その結果、溶解・鋳造を繰り返しても難燃性マグネシウム合金リサイクル材の化学成分に大きな変化は見られなかったが、砂型鋳造において、溶解するつばや鋳型との反応により鉄とけい素が不純物として混入することが分かった。

1. はじめに

マグネシウム合金（以下「Mg 合金」とする。）は、実用構造金属材料の中で最も軽く（アルミニウムの約2/3、鉄の約1/4の重さ）、比強度、制振性、耐くぼみ性、切削性、電磁波遮蔽性、リサイクル性等に優れていることから、携帯電話やパソコン等の電子機器の筐体材料として利用され、鉄道車両、自動車、ロボット等の輸送機器や産業機器の構造材料としても注目されている。しかし、Mg合金は耐食性、常温塑性加工性等に劣り、燃えやすいという欠点が課題となっている。

一方、難燃性Mg合金とは、旧工業技術院九州工業技術研究所（現独立行政法人産業技術総合研究所九州センター）で開発された合金で、汎用Mg合金にカルシウムを1~2mass%以上添加して発火温度を300~400K上昇させた合金である¹⁾。溶解時の防燃用遮蔽ガスとして地球温暖化ガスである六フッ化硫黄を使用せず、大気中で溶解を可能とすることから、環境に優しいMg合金として注目されている。また、燃えにくいという特徴を活かし、社団法人日本鉄道車両機械技術協会の車両材料燃焼試験において、「不燃材」の認定も受けていることから、鉄道車両用部材への適用も検討されている²⁾。

我々はこのような特徴を活かし、これまで九州地域の大学・研究機関や西日本地域の民間企業と連携して、難燃性Mg合金の低コスト溶解・鋳造技術の研究開発を進め、鋳造CAEの適用や溶解・鋳造工程における溶湯清浄化

技術のノウハウ及び鋳造部材の性質等を把握した。^{3)~7)}

しかし、難燃性Mg合金鋳造材の製造コストを低減し、事業展開を円滑に進める上で必要となるリサイクルに関し、本合金に関する知見はほとんど見られない。

そこで我々は、本年度より地場企業における事業展開支援を目的とし、難燃性Mg合金鋳造材の基盤技術強化策の一つとして本研究に取り組んでいる。

本年度は、戻り材を再溶解・鋳造して再生される難燃性Mg合金リサイクル材の材料特性を把握するため、溶解・鋳造を繰り返すことによる同合金の化学成分や不純物元素の濃度変化について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究の供試材として用いた難燃性Mg合金（AZX912）の化学成分をTable 1に示す。分析試料用インゴットの作製は、本供試材を約2kg秤量し、ステンレス製つばに入れて高周波誘導溶解炉を用いて大気中で溶解した。その後、Fig.1に示すように、973Kの溶湯を溶解するつばごと減圧チャンバー内に設置し、約0.01MPaの減圧下で2分間保持した。そして、酸化物等を除去して清浄化した後、銅製鋳型またはシェル砂型鋳型内に鋳造して分析試料用インゴットを得た。

Table 1 難燃性 Mg 合金 (AZX912) の化学成分

化学成分 (mass%)				
Al	Zn	Mn	Ca	Mg
9.3	0.67	0.24	2.1	残部

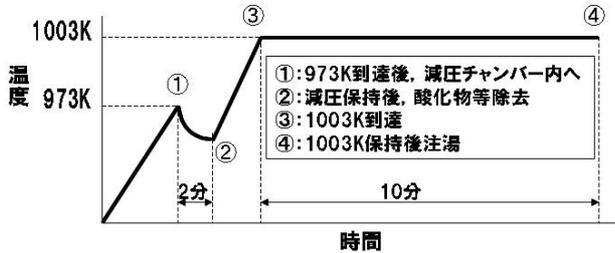


Fig.1 難燃性 Mg 合金 (AZX912) の加熱溶解条件

2.2 リサイクル材の化学成分変化

溶融状態における難燃性 Mg 合金の難燃化は、マグネシウムより活性なカルシウムが優先的に酸素と反応し、溶湯表面に薄く緻密な酸化カルシウム被膜を形成して酸素とマグネシウムとの反応を妨げるにより起こると考えられている¹⁾。したがって、再生利用のため溶解・鋳造を繰り返すと、カルシウムの減少等の化学成分変化とそれに伴う機械的強度等の変化が起こると考えられる。

そこで、Table 1 の供試材を溶解し、金型鋳造または砂型鋳造により得られたインゴットについて、同じ方法で繰り返し溶解・鋳造した際の化学成分変化を調査した。Fig.2 に示すように、分析試料は内径 40mm × 高さ 50mm の銅製鋳型を用い、1 回の繰り返し溶解・鋳造ごとに作製した。分析位置は高さ方向に半分の位置とし、切断・研磨後、蛍光 X 線分析法により化学成分を分析した。

2.3 リサイクル材の不純物元素濃度変化

現在、事業化を目指している難燃性 Mg 合金鋳造材はステンレス製るつぼで溶解し、砂型鋳型に鋳造している。したがって、リサイクル材として再生利用を繰り返す過程で、ステンレスや砂の成分が不純物元素として混入し、溶湯の性質を悪化させる可能性がある。

そこで、Table 1 の供試材を溶解し、砂型鋳造により得られたインゴットについて、同じ方法で繰り返し溶解・鋳造した際の溶湯中に混入する鉄とけい素の濃度変化を調べた Fig.2 に示すように、分析試料は内径 40mm × 高さ 50mm の銅製鋳型を用い、1 回の繰り返し溶解・鋳造ごとに作製した。分析位置は高さ方向に半分の位置とし、切断面の中心部から切屑を採取して、鉄は ICP 発光分光分析法により、けい素はモリブドけい酸吸光光度法により、濃度を分析した。

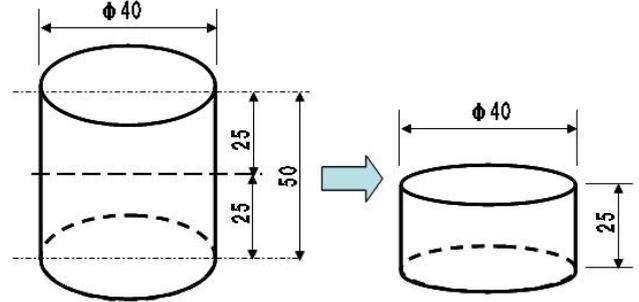


Fig.2 分析試料の作製

3. 実験結果及び考察

3.1 リサイクル材の化学成分変化

Table 2 に示すように、金型鋳造により得られたインゴットについて、繰り返し溶解・鋳造した場合、溶解・鋳造回数に関係なく、カルシウムを含む化学成分に大きな変化は見られなかった。これは溶解時に溶湯表面を覆う酸化カルシウム被膜の厚さが6~20nmと極めて薄く¹⁾、本実験で用いた溶解るつぼ(内径 108mm、内径高さ 185mm)の溶湯体積に対して大気と接する面積が極めて小さいため、酸化被膜の生成によって失われるカルシウムの量が微量で化学成分に影響を与えるほどではないためと考えられる。

Table 2 繰り返し溶解・鋳造した際の難燃性 Mg 合金 (AZX912) の化学成分変化 (金型鋳造)

回数	化学成分 (mass%)						
	Al	Zn	Mn	Si	Ca	Others	Mg
0	10.5	0.58	0.18	0.65	1.7	-	Bal.
1	10.0	0.58	0.15	0.68	1.7	Fe:<0.01	Bal.
2	9.7	0.57	0.21	0.70	1.7	Fe:<0.01	Bal.
3	9.8	0.57	0.21	0.61	1.7	Fe:<0.03	Bal.
4	9.8	0.56	0.21	0.67	1.7	Fe:<0.03	Bal.
5	9.6	0.56	0.21	0.65	1.7	Fe:<0.03	Bal.
6	9.9	0.57	0.20	0.64	1.7	Fe:<0.01	Bal.
7	9.9	0.57	0.22	0.64	1.7	Fe:<0.03	Bal.
8	9.9	0.57	0.21	0.69	1.7	Fe:<0.02	Bal.
9	10.0	0.58	0.19	0.61	1.7	Fe:<0.02	Bal.
10	9.6	0.57	0.22	0.60	1.8	Fe:<0.03	Bal.

一方、Table 3 に示すように、砂型鋳造により得られたインゴットについて、繰り返し溶解・鋳造した場合、けい素濃度が 0.65%から 0.86%へと増加することが確認

された。これは砂型鑄型の砂の成分となる酸化けい素中のけい素が(1)式の反応⁹⁾により生成し、溶湯中に混入し増加したのと考えられる。



ただし、蛍光X線分析法ではシリコン半導体検出器を用いているため、分析結果にこの影響が含まれている可能性がある。したがって、より正確な分析を行うため、インゴット中のけい素濃度についてモリブドけい酸吸光度法により分析を行った。

Table 3 繰り返し溶解・鑄造した際の難燃性 Mg 合金 (AZX912) の化学成分変化 (砂型鑄造)

回数	化学成分 (mass%)						
	Al	Zn	Mn	Si	Ca	Others	Mg
0	10.5	0.58	0.18	0.65	1.7	-	Bal.
1	10.0	0.58	0.15	0.68	1.7	Fe:<0.01	Bal.
2	9.5	0.47	0.19	0.69	1.4	Fe:<0.02	Bal.
3	9.9	0.50	0.17	0.65	1.6	-	Bal.
4	9.5	0.51	0.18	0.70	1.5	Fe:<0.02	Bal.
5	9.9	0.51	0.18	0.76	1.5	Fe:<0.01 Cr:<0.03	Bal.
6	9.7	0.51	0.19	0.72	1.5	Fe:<0.02	Bal.
7	9.8	0.53	0.19	0.82	1.6	Fe:<0.04	Bal.
8	10.0	0.51	0.17	0.93	1.5	Fe:<0.02	Bal.
9	9.5	0.51	0.18	0.83	1.6	Fe:<0.04 Ni:<0.01	Bal.
10	9.6	0.51	0.16	0.86	1.5	Fe:<0.02	Bal.

3.2 リサイクル材の不純物元素濃度変化

溶湯に及ぼすステンレス製のつぼや砂型鑄型の影響を調べるため、繰り返し溶解・鑄造を行った難燃性 Mg 合金 (AZX912) 溶湯中の鉄とけい素の濃度変化について調べた (Fig.3)。

その結果、鉄の濃度は最初の溶解で約 200ppm まで増加するものの、その後は溶解を繰り返してもほぼ一定値を示すことが分かった。これは純マグネシウム中の鉄の固溶限が 9.9ppm と報告されている⁸⁾のに対し、多元系合金である難燃性 Mg 合金 (AZX912) 中の鉄の固溶限がそれよりかなり高いためと考えられ、最初の溶解で溶湯中にステンレス製のつぼ中の鉄が溶け出して、固溶限に達したことに起因していると考えられる。

一方、けい素の濃度は砂型鑄型への鑄造回数とともに約 200ppm ずつ増加した。これは(1)式に示すように、砂

型鑄型と溶湯との接触時に砂の成分であるけい素が溶湯中に混入したことに起因していると考えられる。

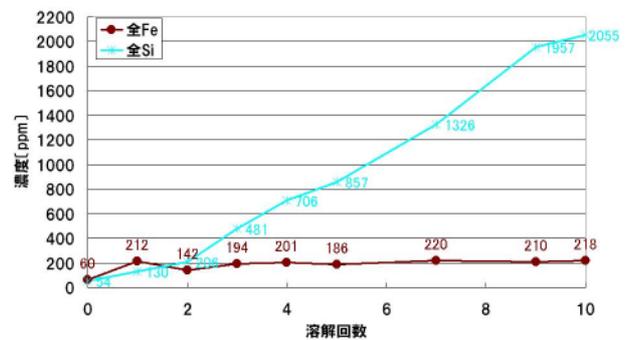


Fig.3 難燃性 Mg 合金 (AZX912) 溶湯中の鉄とけい素の濃度変化

日本工業規格において鉄とけい素は Mg 合金の耐食性を損なうことから、鑄造用 Mg 合金 MC2E 合金 (ASTM 規格では AZ91E 合金に相当) の鉄の含有量は 50ppm 以下、けい素の含有量は 2000ppm 以下になるよう、また MC2C (ASTM 規格では AZ91C 合金に相当) の鉄の含有量は 300ppm 以下、けい素の含有量は 3000ppm 以下になるようそれぞれ定められている¹⁰⁾。

汎用 Mg 合金から鉄を除去する方法として、溶解時にマンガン等を添加して金属間化合物を生成させ、溶湯温度を約 923K 以下に保持することで溶湯底部に分離沈殿させて除去する方法がある¹¹⁾。一方、けい素は現在のところ工業的には溶湯から除去できないと報告されている¹¹⁾。

難燃性 Mg 合金の耐食性と鉄濃度との関係が汎用 Mg 合金のそれと同等であるならば、溶解前の供試材中の鉄濃度は 60ppm であり、1 回目の溶解・鑄造によって 200ppm まで増加していることから鉄濃度の低い Mg 合金が必要な製品に対しては鉄を除去する処置を行わなければ本供試材を適用することはできない。したがって、難燃性 Mg 合金へのマンガン添加による鉄除去法の有効性を確認することが今後の課題といえる。

また、難燃性 Mg 合金の砂型鑄造を 10 回繰り返すと、同合金中のけい素濃度が 2000ppm を超えてしまうことが分かった。難燃性 Mg 合金の耐食性とけい素濃度との関係が汎用 Mg 合金のそれと同等であるならば、再生するにはけい素濃度が低い新材等と混合させて使用する必要があると考える。

4. まとめ

難燃性 Mg 合金鑄造材を繰り返し溶解・鑄造した際の化

学成分や不純物元素の濃度変化について調査し、以下の結果が得られた。

- 1) 容量約 1.7 リットル (内径 108mm, 内径高さ 185mm) の溶解るつぼを用いた場合、溶解・鋳造を繰り返しても大きな化学成分変化は確認されないが、砂型鋳造材でけい素が増加傾向にある。
- 2) ステンレス製るつぼと溶湯との反応に起因する砂型鋳造材への鉄の混入は、最初の溶解以降、鉄濃度が約 200ppm で一定になることから、難燃性 Mg 合金 (AZX912) の鉄の固溶限は約 200ppm であり、最初の溶解で固溶限に達したものと考えられる。
- 3) 砂型鋳型と溶湯との反応に起因する砂型鋳造材へのけい素の混入は、溶解・鋳造回数増加とともに、約 200ppm 程度増加する傾向にある。

追記

本研究で使用したエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 SEA-2220A は、財団法人 JKA の補助金を受けて設置したものである。

参考文献

- (1) 上野英俊：マグネシウム合金の難燃化と応用技術，MATERIAL STAGE, Vol. 4 (No. 8) (2004), P. 41-P. 47
- (2) 上田光二：難燃性マグネシウム合金押出製品，近畿車輛技報 第 11 号 (2004. 11), P. 38-P. 41
- (3) 園田正樹，吉松研一，瀬戸一郎：コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鋳造への適用に関する研究，平成 17 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (4) 園田正樹，高橋芳朗，吉松研一，瀬戸一郎：コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鋳造への適用に関する研究，平成 18 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (5) 園田正樹，高橋芳朗，重光和夫，吉松研一：難燃性マグネシウム合金の流動性に及ぼす鋳込温度および塗型の影響，平成 19 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (6) 園田正樹，高橋芳朗，宮原広郁：難燃性マグネシウム合金の凝固過程における金属組織変化，平成 20 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (7) 園田正樹，高橋芳朗，宮原広郁：難燃性マグネシウム合金鋳造材の材料特性：平成 21 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (8) Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition : ASM International (1992), Vol. 2, P. 1723

- (9) 日本マグネシウム協会：マグネシウムの取扱い安全手引き (1999), P. 129
- (10) マグネシウム合金鋳物：日本工業規格, JIS H 5203 (2006), P3
- (11) 伊藤茂：マグネシウムの製錬 / 溶解・鋳造，軽金属 59 (7) (2009), P. 371 ~ P. 381