

難燃性マグネシウム合金の溶解過程における不純物元素抑制方法の検討 —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

Examination of Suppression Method for Impurity Elements during Melting Process of Non-combustible Magnesium Alloy —Research of Non-combustible Magnesium Alloy Recycling—

Masaki SONODA・Yoshiro TAKAHASHI・Shingo SHIMIZU
Mechanical and Metallurgical Engineering Group

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、平成22年度より難燃性マグネシウム合金鑄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、戻り材を再溶解してリサイクルされる難燃性マグネシウム合金の耐食性低下原因となる不純物元素(主に鉄)の混入抑制方法を考案し、その効果を検証した。その結果、昨年度問題となった溶湯保持温度1003Kにおいて鉄系るつぼからの鉄混入とそれに伴う耐食性低下を抑えられることが分かった。

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200~300K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、一般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・鑄造技術の研究開発を進め、

鑄造CAEの適用や溶解・鑄造工程における溶湯清浄化技術のノウハウ及び鑄造部材の性質等を把握した^{3)~7)}。しかし、難燃性Mg合金鑄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、平成22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合金鑄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。

昨年度までの研究の結果、リサイクルのため戻り材を再溶解する際、鉄系るつぼとの反応により鉄が不純物元素として混入し、その混入量は溶湯の保持温度と保持時間の増加に伴って増加することが分かった。また、鉄の混入量増加により、合金の耐食性は低下することが分かった⁸⁾。難燃性Mg合金溶湯の流動性は、その保持温度に大きく依存する⁹⁾。したがって、薄肉製品等の鑄造に対応するためには、高い溶湯保持温度で鉄混入を抑制する溶解方法が求められる。

そこで本年度は、溶解時に難燃性Mg合金への鉄混入を抑制する方法として、鉄系るつぼ内壁へ耐熱皮膜をコーティングすることにより溶湯との反応を防ぐ方法を考案し、その効果を検証した。

2. 実験方法

2.1 本研究の供試材

本研究の供試材として用いた難燃性 Mg 合金(AZX912)の化学成分と鉄濃度を Table 1 に示す. 本供試材を約 2kg 秤量し, 高周波誘導溶解炉を用いて大気中で溶解し, 内径 40mm×高さ 50mm の銅製鋳型に注湯して試料を得た.

この試料を高さ方向に半分の位置で切断し, 下半分の断面中心部から切屑を採取して混入元素の濃度分析を行い, 上半分は耐食性を評価する浸せき試験に用いた.

Table 1 難燃性 Mg 合金(AZX912)の化学成分と鉄濃度

化学成分 (mass%)					鉄濃度 (ppm)
Al	Zn	Mn	Ca	Mg	Fe
9.2	0.85	0.27	1.9	残部	<10

2.2 高温における鉄混入抑制方法とその効果の検証

難燃性 Mg 合金の溶解過程において, 溶湯と鉄系つぼが直接接触しないよう鉄系つぼ内壁に耐熱皮膜をコーティングすれば, 合金への鉄混入を抑制できると考え, 鋳造用柄杓の溶融金属付着防止等に用いられるセラミックコーティング剤に注目した. 本研究には窒化ほう素を主成分とする佛オーデック製耐熱潤滑コーティング剤 BN コート< M >を用い, ハケ塗り及び 24 時間の自然乾燥を 2 回行うことにより, Fig.1 に示すような耐熱皮膜を鉄系つぼ内壁にコーティングした.



Fig.1 耐熱皮膜のコーティング
(左:コーティング前, 右:コーティング後)

今回は皮膜の有無による鉄混入について検証した.

Fig.2 に示す溶融直後, 溶湯保持温度 1003K に到達, 温度保持の各時点の溶湯を銅製鋳型に注湯して前述の試料を得た. ICP 発光分光分析法により鉄濃度を分析し, 鉄混入量は溶湯と鉄系つぼとの接触面積が安定する溶融直後の値が基準になるよう考慮して, (1)式から算出した.

$$\Delta C = aw10^{-6} / (\pi r^2 + (2\pi r)w10^3 D^{-1}(\pi^{-1}r^{-2})) \dots (1)$$

ただし, ΔC : 単位接触面積当たりの鉄混入量(g/mm²), a: 「温度保持の各時点の試料の鉄濃度」-「溶融直後の試料の鉄濃度」(ppm), w: 溶解重量(g), r: 鉄系つぼ内径

(mm), D: 試料の密度(g/cm³)とする.

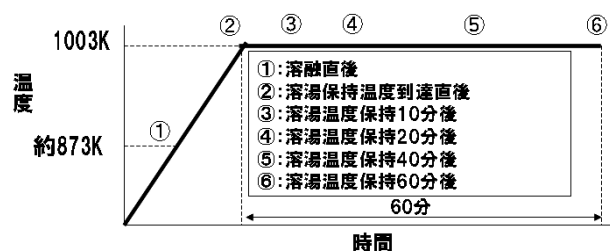


Fig.2 溶解条件及び溶湯採取時点

2.3 鉄混入抑制方法による耐食性への影響

耐熱皮膜の有無による鉄混入量の変化が耐食性に与える影響について, 浸せき試験により比較評価した. 浸せき試験片は, 前述の試料上半分の切断面を 0.25 μm のダイヤモンドペーストで研磨した後, 厚さ 5mm の円板となるよう切断し, 円板中心が 20mm×20mm の試験面の中心となるよう他の部分を保護テープで被覆して作製した. 浸せき試験は, 温度 35℃湿度 50%の恒温恒湿槽内で, 5%塩水中に試験片を 72 時間浸せきすることにより行った. 試験後の評価については外観観察と腐食速度により行った. 腐食速度は(2)式から算出した⁹⁾.

$$R = 8.76 \times 10^4 W / (TAD) \dots (2)$$

ただし, R: 腐食速度(mm/y), W: 「浸せき試験前の試験片質量」-「浸せき試験後の試験片質量」(g), T: 試験時間(h), A: 試験面面積(cm²), D: 試験片の密度(g/cm³)とする.

3. 実験結果及び考察

3.1 高温における鉄混入抑制方法とその効果の検証

耐熱皮膜の有無による難燃性 Mg 合金(AZX912)の鉄混入量と溶湯保持時間との関係を Fig.3 に示す. 耐熱皮膜がない場合, 鉄混入量は 20 分保持までに 4.8×10⁻⁶g/mm²まで増加し, それ以降はほぼ一定値を示した. 耐熱皮膜がある場合, 鉄混入量は 40 分保持以降から増加したが, その最大値は 60 分保持における 1.1×10⁻⁶g/mm²であり, 耐熱皮膜がない場合と比較して約 20%程度の値を示した. なお, 耐熱皮膜の有無に関わらず, 溶融直後の鉄濃度は供試材と同じく 10ppm 未満であった. 本結果より, 鉄は主に難燃性 Mg 合金(AZX912)が溶融してから混入すると考えられ, 鉄系つぼ内壁の耐熱皮膜は難燃性 Mg 合金(AZX912)への鉄混入を抑制していると考えられる.

実験後の鉄系つぼに付着した難燃性 Mg 合金を酸洗によって除去した結果, Fig. 4 に示すとおり耐熱皮膜の部分的な剥離が確認された. このことから, 耐熱皮膜がある場合の 40 分保持以降の鉄混入量の増加については, 鉄系つぼ内壁の耐熱皮膜が剥離した箇所と反応した

ことが原因として考えられる。

剥離した耐熱皮膜が合金中にどの程度混入したかを調べるため、(株)島津製作所製マイクロフォーカスX線CT装置 (Inspexio SMX-225CT)を用いて非破壊観察し、耐熱皮膜の有無による鋳造品の内部欠陥の違いを調べた。どちらも溶湯中に凝固したガスが凝固時に排出されて生じたものとみられる微細な欠陥が無数に存在することが確認されたが、剥離した耐熱皮膜とみられる大きな異物は確認されなかった。マイクロフォーカスX線CT装置では検出できない微小な状態での混入を確認するため、耐熱皮膜の主成分である窒化ほう素の含有状態をICP発光分光分析法により調べた。Table 2 に溶解前後の試料中のほう素及びほう素化合物の濃度を示す。どちらも検出量は定量下限の0.1%に満たず、窒化ほう素は混入していないか、混入していたとしても化学成分に影響を与えるほどではないと考えられる。

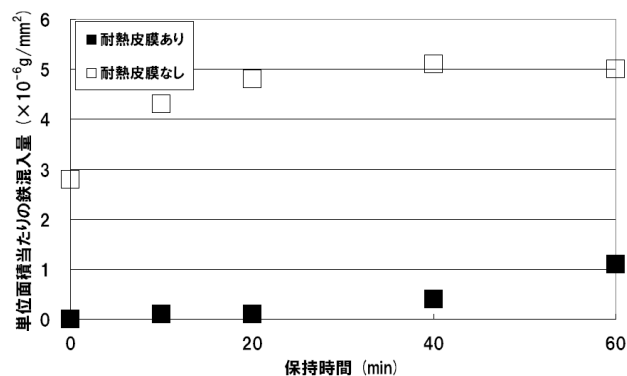


Fig.3 難燃性 Mg 合金(AZX912)の鉄混入量と溶湯保持時間との関係



Fig.4 耐熱皮膜の剥離(左:実験前, 右:実験後)

Table 2 溶解前後のほう素及びほう素化合物の濃度

全ほう素(%)	
溶解前(供試材)	溶解後(耐熱皮膜有り, 1003K, 60分保持)
<0.1	<0.1

耐熱皮膜の剥離は、溶解時に発生する難燃性 Mg 合金溶湯の対流により局部溶損したことが原因と考えられる。剥離した耐熱皮膜の試料中への混入が確認されないのは、

耐熱皮膜の比重が溶湯のそれより軽い為、注湯する前の溶湯表面のドロスのすくい取りの際に除去されたことが原因として考えられる。

3.2 鉄混入抑制方法による耐食性への影響

溶湯保持温度 1003K, 60分保持の浸せき試験における耐熱皮膜の有無による腐食状態の違いを Fig.5 に示す。耐熱皮膜がない方が、深さ方向に侵食されているのが確認された。

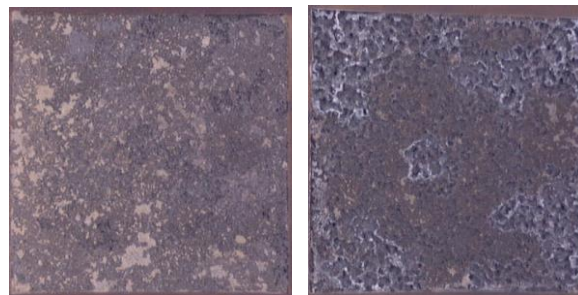


Fig.5 溶湯保持温度 1003K, 60分保持の浸せき試験片の腐食状態((左)耐熱皮膜あり, (右)耐熱皮膜なし)

難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度と溶湯保持時間との関係を Fig.6 に示す。耐熱皮膜がない場合、腐食速度は20分保持までに11.8mm/yearまで増加し、それ以降はほぼ一定値を示した。耐熱皮膜がある場合、腐食速度は40分保持以降から僅かに増加したが、その最大値は60分保持における1.6mm/yearであり、耐熱皮膜がない場合と比較して約14%程度の値を示した。本結果より、鉄系つば内壁の耐熱皮膜により難燃性 Mg 合金(AZX912)の耐食性低下を抑えられることが確認された。

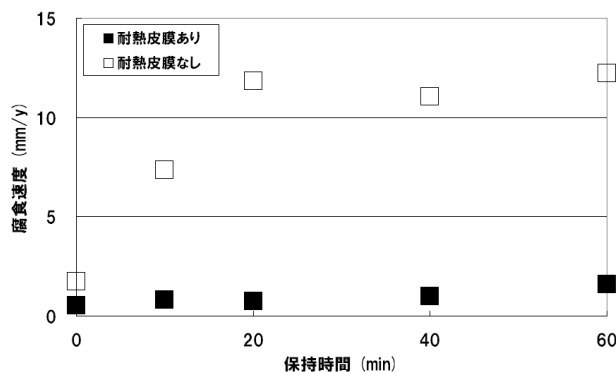


Fig.6 難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度と溶湯保持時間との関係

難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度と鉄混入量との関係を Fig.7 に示す。鉄混入量が $2.8 \times 10^{-6} \text{g/mm}^2$ までは腐

食速度に大きな変化はみられないが、それより鉄混入量が増加すると腐食速度の著しい増加がみられた。鉄は Mg 合金の金属組織中で単体、あるいは Mg との金属間化合物として存在すると電位差によって Mg を腐食させることが知られている¹⁰⁾。難燃性 Mg 合金(AZX912)でも、鉄は混入量が $2.8 \times 10^{-6} \text{g/mm}^2$ を超える頃から、凝固後の金属組織中に単体として存在し始めて、あるいは Mg との金属間化合物を生成し始めて、耐食性を著しく低下させる可能性も考えられる。

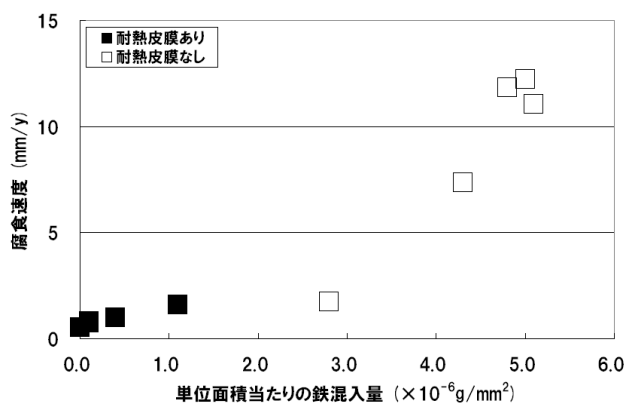


Fig.7 難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度と鉄混入量との関係

これらの結果より、鉄系るつぼの内壁に耐熱皮膜をコーティングすることにより鉄混入量を抑制し、難燃性 Mg 合金の耐食性低下を抑制できることが分かった。また、鉄混入量が $2.8 \times 10^{-6} \text{g/mm}^2$ までは耐食性は大きく低下しないことから、耐熱皮膜の剥離後から耐食性を著しく低下させる量の鉄が混入するまでの間には時間差があると考えられる。したがって、耐熱皮膜の難燃性 Mg 合金溶湯に対する耐久性と難燃性 Mg 合金溶湯への鉄混入速度を明らかにすることが、鉄混入抑制方法を確立する上で今後の課題となる。

4. まとめ

鉄系るつぼを用いて難燃性 Mg 合金を溶解した際に問題となる鉄混入に関して、鉄系るつぼ内壁の耐熱皮膜の有無による合金への鉄混入量の違いとそれに伴う耐食性の変化について調査し、以下の結果が得られた。

- 1) 溶湯保持温度 1003K では、耐熱皮膜により難燃性 Mg 合金(AZX912)溶湯への鉄混入をある程度抑制することができる。
- 2) 溶湯保持温度 1003K, 60 分保持では耐熱皮膜の部分的な剥離が確認された。

- 3) マイクロフォーカス X 線 CT 装置では casting material 中に剥離した耐熱皮膜の混入は確認されなかった。また、ICP 発光分光分析による定量分析でも casting material 中に耐熱皮膜の成分は検出されなかった。
- 4) 難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度は、合金中の鉄混入量が $2.8 \times 10^{-6} \text{g/mm}^2$ までは大きな変化はみられないが、それ以上では著しく増加する。

追記

本研究で使用した高周波誘導溶解炉(FTH-30-3M)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) 園田正樹, 高橋芳朗, 清水慎吾: 難燃性マグネシウム合金リサイクル材の各種溶解・鋳造条件下における不純物元素及び耐食性: 平成 23 年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (9) マグネシウム及びマグネシウム合金のアルカリ性塩水腐食試験方法: 日本工業規格, JIS H 0541(2003), P2
- (10) 中津川 勲: マグネシウム合金の耐食性および表面処理方法, までりあ 38(4)(1999), P.291~P.293