

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06528

研究課題名(和文)安心・安全な気相-固相法によるマグネシウムのアップグレード・リサイクル

研究課題名(英文)Up grade recycling of magnesium by gas-solid process for secure and safety

研究代表者

井上 誠 (Inoue, Makoto)

富山高等専門学校・機械システム工学科・教授

研究者番号：30232557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、安心・安全な気相-固相法によるマグネシウムのアップグレード・リサイクルマグネシウムについて検討した。高純度リサイクルマグネシウム板材を、気相法の真空蒸留法および固相法の塑性加工法で作製した。塑性加工法は押出し加工および圧延加工を行った。真空蒸留・塑性加工法によって純度99.996%以上のマグネシウム板材を作製することができた。真空蒸留・押出し・圧延材の表面粗さは真空蒸留・押出し材に比べ改善された。硬さも圧延材の方が硬くなった。圧延材の90°方向の引張強さは、0°方向に比べ大きくなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the up grade recycling of magnesium by gas-solid process for secure and safety was investigated. High purity recycling magnesium sheet was prepared by vacuum distillation of gas process and plastic working of solid process. The magnesium sheet of 99.996% purity can be made from vacuum distillation and plastic working. After vacuum distillation and extrusion, the surface roughness of the specimen was improved by rolling. Hardness of the vacuum distilled, extruded and rolled specimen was larger than that of the vacuum distilled and extruded specimen. 90° direction of ultimate tensile strength becomes larger than 0° direction to rolling direction for the vacuum distilled, extruded and rolled specimen.

研究分野：軽金属材料

キーワード：廃棄物再資源化 材料加工・処理 環境材料

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 従来、マグネシウムは、燃えやすい、腐食しやすい、値段が高いといった理由で、構造材として多く使用されてこなかった。とくに、構造材と使用する上では、腐食しやすい、すなわち耐食性が大きな問題となってきた。マグネシウムの耐食性は鉄、ニッケル、銅といった元素は微量な混入で、急激に悪化することが知られている。

(2) 気相リサイクルに用いる真空蒸留法は、各元素間の蒸気圧差を利用した方法で、マグネシウムの高純度化のために、1940、50年代に多く行われていたが、近年、本研究室以外の報告例はほとんどない。しかし、マグネシウムの製錬法であるピジョン法は、同じ原理を利用した方法で、技術は確立されている。

(3) 一般にマグネシウム合金廃棄物のリサイクルは溶解・鋳造の液相リサイクルにより行われるが、燃焼の恐れがあり、きちんと分別されないと、不純物の混入の恐れがあり、耐食性悪化の恐れがある。固相リサイクルは押出し加工等の塑性加工による方法で、溶解しないため、省エネルギーであり、機械的特性の向上が期待でき、研究報告も比較的多い。マグネシウム合金の気相 - 固相リサイクルに関する報告例は、国内外で本研究室以外なく、本研究室では継続的に研究を行っている。

### 2. 研究の目的

(1) 気相リサイクルプロセスの検討は、市販のマグネシウム - アルミニウム系等の合金を原料に真空蒸留法による気相リサイクルで、押出しおよび圧延による固相リサイクルに適した気相リサイクル材の検討を行う。

(2) 固相リサイクルプロセスの検討は、得られた気相リサイクル材の押出しおよび圧延による固相プロセスの検討を行う。

(3) マグネシウム気相 - 固相リサイクル材の特性の検討は、得られたマグネシウム気相 - 固相リサイクル材の機械的特性等を明らかにする。機械的特性は引張特性および硬さを測定する。引張特性は加工方向だけでなく、試験方向を変え、異方性についても検討する。

### 3. 研究の方法

(1) <気相リサイクル>の真空蒸留の原料は、主として AM60B マグネシウム合金 (Mg- 6.0% Al-0.29%Mn) のインゴットを用い、1 個当たり 300g になるよう 90mm × 60mm × 30mm に切断したものを使用した。原料は SUS410 ステンレス鋼製の小るつぼに挿入し、密閉後、1Pa 以下に 1h 真空排気し、電気炉を加熱させ、炉内温度(るつぼ内の原料温度)が 600 に達してから 8 時間保持した。このとき、凝縮物である高純度化したマグネシウムが凝縮す

るコンデンサの底部は 380 である。その後、電気炉を停止させ、炉冷してからマグネシウム凝縮物( 45mm × 10mm ~ 20mm、4 個)を回収した。

(2) <固相リサイクル>の押出し加工は、真空蒸留後のマグネシウム凝縮物( 45mm × 10mm ~ 20mm)を押出しピレットとし、最大荷重 80 t のサーボプレス機のコンテナ内に 3 個挿入し、375 まで加熱し 1h 保持した後、無潤滑で押出し加工を行った。ダイスは、幅 30mm、厚さは 4mm (押出比 R13)、5mm (押出比 R11) および 6mm (押出比 R9) の 3 種類を用いた。<固相リサイクル>の圧延加工は、圧延機はロール径 75mm × 幅 100mm の 2 段圧延機を用いた。試料は幅広い圧延材を作製するために幅 30mm の押出材を 70mm に切断し、押出方向に対し 90° の方向で圧延を行った。試料は電気炉で約 1 時間昇温し、375 まで加熱し、ロール速度 0.17m/s、圧下率 10%/パスで厚さ 2mm まで圧延を行った。

(3) 組成分析は、真空蒸留・押出材を各押出比で 0.2g 分を採り出し、ICP 発光分光分析により混入の恐れのある Al、Mn、Zn、Si、Fe、Be、Cu および Ni の 8 元素を定量した。表面粗さ測定は、真空蒸留・押出材、真空蒸留・押出・圧延材の表面をマイクロスコープで、算術平均粗さ Ra を測定した。ピッカース硬さ試験の試験片は、各押出比の押出材と圧延材を 15mm × 15mm に切断し、表面をエメリー紙 #800 まで研磨して作製した。ピッカース硬さ試験の試験条件は、荷重 9.8N、荷重保持時間 15s とした。引張試験の試験片は、真空蒸留・押出・圧延した試料から、プレス加工機を用い、平行部の長さ 21mm、幅 5mm で打ち抜き加工を行い、標点距離 15mm の試験片を作製した。また、試料の異方性を調べるため、圧延方向に対して 0° および 90° でそれぞれ試験片を作製した。引張試験はひずみ速度  $5.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  で行った。

### 4. 研究成果

(1) 本研究で得られた気相リサイクルおよび固相リサイクルプロセスの検討の主な成果を以下に記す。図 1 に真空蒸留・押出材の外観を示す。押出比 R13 の外観を示す。外観は押出比による違いはなく、場所によっては大きくくぼんでいる箇所があった。図 2 に真空蒸留・押出・圧延材の外観を示す。押出比 R13 の押出材の圧延材の外観を示す。圧延材の表面は押出材の表面に比べると、清浄な外観となり、幅 70mm の板材が作製できた。圧延材の端部は若干、鋸歯状となったが、80mm × 80mm × 10mm のマグネシウム凝縮物の圧延材に比べると、良好な圧延材となった。表 1 に真空蒸留・押出材の化学組成を示す。得られた真空蒸留・押出材の化学組成は、Zn および Fe 以外は検出されなかった。いずれも JIS MI1A の規格値を満足し、マグネシウムの耐食

性に悪影響を及ぼす Ni および Cu は検出されず、純度は 99.996% 以上となった。図 3 に真空蒸留・押出材および真空蒸留・押出・圧延材の算術平均粗さを示す。図 3 に示したように、外観的に表面にあつくぼみはなくなり、真空蒸留・押出・圧延材は算術平均粗さ  $1\mu\text{m}$  程と、真空蒸留・押出材の算術平均粗さ  $2\mu\text{m}$  と比べ、圧延を行ったことにより表面粗さが改善した。また、押出比による影響は認められなかった。本実験の押出比は 9~13 で、この押出比の範囲では、表面粗さに大きな影響を及ぼさないのではないと思われる。

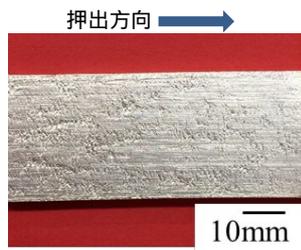


図 1 真空蒸留・押出材(R13)の外観

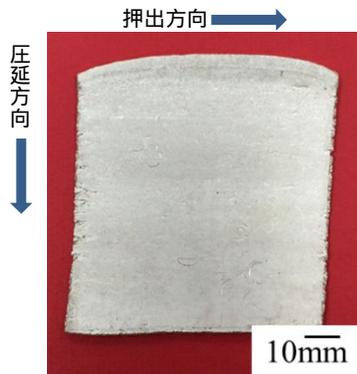


図 2 真空蒸留・押出(R13)・圧延材の外観

表 1 真空蒸留・押出材の化学組成 (mass%)

元素	原料	押出材			JIS MI1A
		R9	R11	R13	
Al	6.0	<0.0008	<0.0008	<0.0008	$\leq 0.01$
Mn	0.29	<0.0001	<0.0001	<0.0001	$\leq 0.006$
Zn	0.02	0.0029	0.0022	0.0035	$\leq 0.005$
Si	0.01	<0.0003	<0.0003	<0.0003	$\leq 0.006$
Fe	0.002	<0.0003	<0.0003	0.0005	$\leq 0.003$
Be	0.0008	<0.0010	<0.0010	<0.0010	—
Cu	0.0007	<0.0003	<0.0003	<0.0003	$\leq 0.005$
Ni	0.0005	<0.0003	<0.0003	<0.0003	$\leq 0.001$
Mg	残	99.9971	99.9978	99.9960	$\geq 99.95$

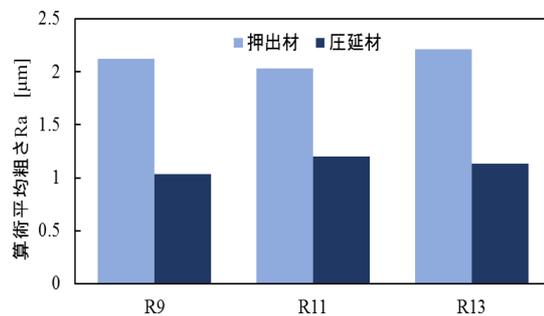


図 3 真空蒸留・押出材および真空蒸留・押出・圧延材の算術平均粗さ

(2) 本研究で得られた気相 - 固相リサイクル材の特性の検討の主な成果を以下に記す。図 4 に真空蒸留・押出材および真空蒸留・押出・圧延材の硬さを示す。真空蒸留・押出材の硬さは、押出比の大小に関わらず、平均値が 33HV 程でほぼ一定となった。真空蒸留・押出・圧延材の硬さも圧延前の押出比に影響はなく、平均値 37HV 程と、真空蒸留・押出材に比べ硬くなった。図 5 に真空蒸留・押出・圧延材の引張特性を示す。引張強さは押出比による違いはなかったが、 $0^\circ$  方向は 130 MPa 程、 $90^\circ$  方向は 175 MPa 程と異方性が認められた。

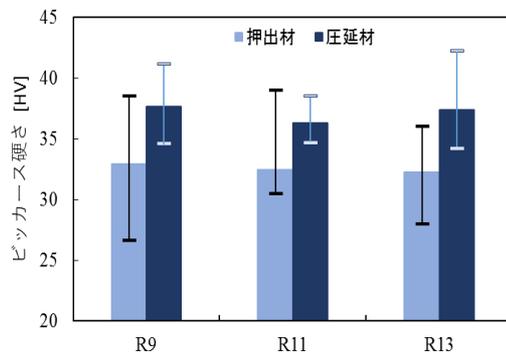


図 4 真空蒸留・押出材および真空蒸留・押出・圧延材の硬さ

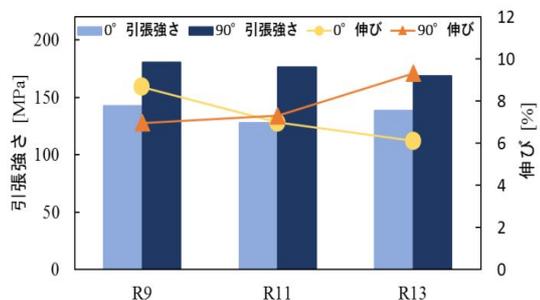


図 5 真空蒸留・押出・圧延材の引張特性

(3) 本研究で得られた成果の国内外における位置づけとインパクトは、従来のマグネシウムのリサイクルにおいて、溶解鑄造による液相法では燃焼および不純物混入による耐食性の悪化の恐れがあったが、本研究の成果により安心・安全にリサイクルができ、高品質なリサイクル材を得ることが可能となる。

(4) 今後の展望としては、得られた成果を社会に宣伝していくとともに、さまざまなマグネシウム合金のリサイクルへ展開していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

井上 誠, 松澤 和夫, 会田 哲夫, 高廣 政彦: Mg-Al-Ca 系合金を真空蒸留した高純度マグネシウムの製造とその押出材の耐食性と引張特性, 軽金属, **66**(2016), pp.119-123, 査読有.

[学会発表](計13件)

R. Saeki, M. Inoue and H. Miura: Preparation of High Purity Magnesium Sheet from AM60 Magnesium Alloy by Vacuum Distillation and Plastic Working, International Forum on Research Promotion 2018, 2018.1.19

T. Mouri, M. Inoue, N. Aoyagi, T. Aida and H. Miura: Preparation of High Purity Magnesium Sheet from Mg-Al-Ca System Alloy by Vacuum Distillation and Extrusion, International Forum on Research Promotion 2018, 2018.1.19

深山 宏樹, 井上 誠, 喜多 正雄, 松澤 和夫, 会田 哲夫: 超高純度マグネシウム板材の作製, 資源・素材学会 関西支部 第14回若手研究者・学生のための研究発表会(2017年12月15日) キャンパスプラザ京都(京都)

佐伯 蘭, 井上 誠, 三浦 博己: AM60 マグネシウム合金の真空蒸留・塑性加工法による高純度マグネシウム板材の作製, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演大会(2017年12月2日) 福井大(福井)

毛利 拓哉, 井上 誠, 青柳 成俊, 会田 哲夫, 三浦博己: Mg-Al-Ca 系合金の真空蒸留・押出加工法による高純度マグネシウム板材の作製, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演大会(2017年12月2日) 福井大(福井)

M. Inoue, H. Fukayama, M. Kita, T. Aida and K. Matsuzawa: Preparation of ultra high purity magnesium sheet, The 6th International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2017), 2017.10.6

井上 誠, 青柳 成俊, 会田 哲夫, 松澤 和夫, 喜多 正雄: AZ91 マグネシウム合金か

ら真空蒸留した高純度 Mg-Zn 合金板材の作製, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演大会(2016年12月3日) 金沢大(金沢)

青柳 成俊, 井上 誠, 筑波 徳之: 真空蒸留で得た高純度マグネシウムの粉末焼結と機械的特性, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演大会(2016年12月3日) 金沢大(金沢)

H. Fukayama, M. Inoue, M. Kita, T. Sakai, T. Aida and K. Matsuzawa: Preparation of Ultra High Purity Magnesium Sheet by Gas-Solid Process, International Conference on Engineering and Technology 2016 (ICET2016), 2016.10.13

M. Inoue, T. Aida, K. Matsuzawa N. Aoyagi and M. Kita: Recycling of High Purity Magnesium from Flame-retardant Magnesium Alloy, The 5th International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2016), 2016.10.7

井上 誠, 島崎 由真, 会田 哲夫, 松澤 和夫, 青柳 成俊: 気相-固相法による Mg-Al-Ca 合金から高純度マグネシウムへのリサイクル, 資源・素材関係学協会合同秋季大会(2016年9月15日) 盛岡

井上 誠, 南 佳一郎, 会田 哲夫, 青柳 成俊, 松澤和夫, 鎌土重晴: AM60 マグネシウム合金から真空蒸留した高純度マグネシウム板材の作製, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演大会(2015年12月5日) 富山大(富山)

青柳 成俊, Le Tien Hai, 井上 誠, 会田 哲夫, 鎌土 重晴: AM60 合金から真空蒸留した高純度マグネシウム板材の引張特性とその異方性, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北信越支部連合講演大会(2015年12月5日) 富山大(富山)

M. Inoue, N. Aoyagi, T. Aida and K. Matsuzawa: Characterization of Ultra High Purity Magnesium Sheet by Gas-Solid Recycling Process, The 10th International on Magnesium Alloys and Their Applications, 2015. 10.14

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 誠 (INOUE Makoto)  
富山高等専門学校・機械システム工学科・  
教授  
研究者番号：30232557

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし