

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560770

研究課題名（和文）

新視点にたったマグネシウム材料の実用的リサイクルにおける不純物除去法

研究課題名（英文）

Novel Process of Practical Impurity Removal from Magnesium Scrap

研究代表者

竹中 俊英 (TAKENAKA TOSHIHIDE)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：60197324

研究成果の概要（和文）：軽量・高比強度なマグネシウム材料の普及に不可欠な実用的なリサイクルプロセスの確立に資するため、マグネシウム材料の特性に有害で、リサイクルの際に混入が予想される鉄と銅の除去方法について検討した。鉄がマグネシウムより炭素と結合しやすいことに着目し、マグネシウム溶湯に炭素源と助剤を加えるという単純な方法で、鉄が除去可能であることを明らかにした。銅については、マグネシウム溶湯に浸漬したチタン棒に吸収可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Aiming at the development of the practical recycle process of Mg materials, the removal of Fe and Cu, which seriously deteriorate the properties of Mg materials and are easily contaminated in recycle process, has been investigated. Fe which has a stronger affinity with carbon than Mg was eliminated by simply adding a carbon source and additives in Mg melt. It was also found that Cu could be absorbed to Ti metal immersed in Mg melt.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：マグネシウム，リサイクル，鉄，銅，チタン，炭素，カルシウム，モリブデン

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム材料は高比強度などの特性から輸送機器や携帯用電子機器などには欠かせぬ材料となっており、さらなる用途開発、需要拡大も期待されている。マグネシウム材料の需要拡大に伴い、資源有効利用だけでなく、環境負荷低減や資源戦略からも、そのリサイクルがクローズアップされてきている。既に工場内スクラップのリサイクルは進み

つつあるが、市中スクラップのリサイクルシステム、さらに中核となるリサイクルプロセスは確立されておらず、その確立が急務となっている。近年の環境保護に関する施策や世論を考慮すると、リサイクルシステムを確立しない限り、マグネシウム材料の使用量の大幅な増加が困難となる可能性すらある。

マグネシウム材料のリサイクルにおいては、付随する不純物元素の除去が必要である。

特に汎用金属の鉄や銅はマグネシウムスクラップ中へも混入しやすく、かつ数 100ppm が含まれるだけでマグネシウム材料の耐蝕性を著しく悪化させる。磁力選別や重液選別などの通常のリサイクルプロセスだけでこのレベルまでの除去は困難で、さらに分離・除去が必要である。蒸留法や熔融塩電解精製法などの高度な精製法は可能であるが、相当の時間やエネルギーを必要とするため、大規模なマグネシウム材料のリサイクル法としては難がある。マグネシウムスクラップを再溶解してインゴットにする際に鉄や銅を除去する手法を確立することが、実用的なマグネシウム材料のリサイクルプロセスを確立する上で是非とも必要であり、ひいてはマグネシウム材料自体の需要拡大に対しても非常に重要な意義を持つ。

2. 研究の目的

鉄鋼やアルミニウムのリサイクルでは、再溶解時に不純物を選択酸化することにより除去する方法がとられる。しかし、マグネシウム材料から鉄や銅を選択酸化により除去することは不可能である。このため、選択還元法に変わる不純物除去法を考案することが必要不可欠となる。この際、除去に用いる物質がマグネシウム材料を汚染することないことも必須条件である。すなわち、マグネシウムとあまり反応せず、鉄や銅と反応しやすい物質の選定が必要となる。さらにプロセス自体の環境負荷の低減も考慮に入れる必要がある。

非金属元素のほとんどはマグネシウムと反応しやすいが、炭素はほとんど反応しない。一方、鉄は炭素と反応しやすい。ただし、マグネシウムから比較的容易に分離することが期待できる状態、炭化鉄は室温では安定でなく、何らかの安定化材の併用も考慮せねばならない。そこで本研究では、マグネシウム溶湯中の鉄と炭素との反応による除去、および除去に及ぼす安定化材の影響を検討することにした。さらに、分離された鉄系の介在物を積極的に分散させた材料が製造可能かも検討した。

銅はマグネシウムとの親和力が強く、またマグネシウムより遙かに金属状態が安定であるため、除去は非常に難しい。本研究では、①銅と金属間化合物をつくる、または銅をある程度溶解する、②マグネシウムへの反応性（溶解度）が小さい、③比較的入手しやすく、取り扱いが容易である、これら 3 つの条件を満足する材料として、チタンとモリブデンを候補材料として選定して、これらに銅が吸収可能かを検討することにした。

3. 研究の方法

(1) 炭素による鉄の分離除去

マグネシウム金属を高純度マグネシアルツボ、または高純度炭素ルツボ中に入れ、高純度アルゴン雰囲気下の気密容器内で少量のフラックス（塩化リチウム）とともに融解した。鉄源としては、鉄粉または鉄線を、炭素源には、炭素ルツボ自体、または炭素粉を用いた。本研究では、非常に安定な炭化物を形成し、またマグネシウム材料の合金元素としても用いられるカルシウムを安定化材として選定し、その影響を調べた。なお、マグネシウム溶湯中への鉄の溶解度は小さいため、本研究ではマグネシウム溶湯中に鉄は飽和した状態と見なせる。

鉄源、炭素源、安定化材は予めルツボ中に入れ、マグネシウム金属とともに加熱して試料とした。また、本研究では炭素源として CO₂ ガスを用いた実験も行っており、この場合はマグネシア管から融解したマグネシウム金属に吹き込むようにした。マグネシウム溶湯は 973K で 5 時間静置した後、炉冷した。一部の試料は、冷却後に再溶解・再冷却して影響を調べた。

得られたマグネシウムインゴットを中心に軸に沿って縦方向に切り出し、介在物の分布状況や元素分布を SEM/EPMA で観察・分析した。さらに、試料の一部を部位ごとに切り出し、ICP 分析により鉄の含有量を定量した。

(2) 銅の吸収除去

マグネシウム金属と銅(3mass%)、および塩化リチウムを高純度マグネシアルツボに入れ、高純度アルゴン雰囲気下の気密容器内で融解した。このマグネシウム溶湯に、チタン棒またはモリブデン棒を、973K または 1073K の温度で所定時間浸漬させた。その後、試料（チタン棒またはモリブデン棒）をマグネシウム溶湯から引き上げ、炉上部で冷却した。実験装置の概略を図 1 に示す。なお、前項で述べた炭素による鉄の分離除去の実験装置もほぼ同じ構成である。

冷却後の試料のうち、マグネシウム溶湯へ浸漬された部分を軸に対して直角に切り出し、断面を SEM/EPMA で観察・分析し、Cu の吸収量、吸収速度を求めた。

4. 研究成果

(1) 炭素による鉄の分離除去

①ルツボ材料による影響

炭素ルツボとマグネシアルツボ中で作成した鉄添加マグネシウム溶湯を凝固させた鑄塊を観察、分析したところ、鉄が底部、および鑄塊上部の引け巣周辺に濃縮していた。析出物等を除いては、全体はほぼ均一であった。底部の鉄は主に溶湯作成時に溶け残ったもの、引け巣付近の鉄は一旦溶解した鉄が冷却時に偏析したものと考えられる。マグネシウム材料のリサイクルでは後者の制御あるいは減少が必要である。炭素ルツボとマグネ

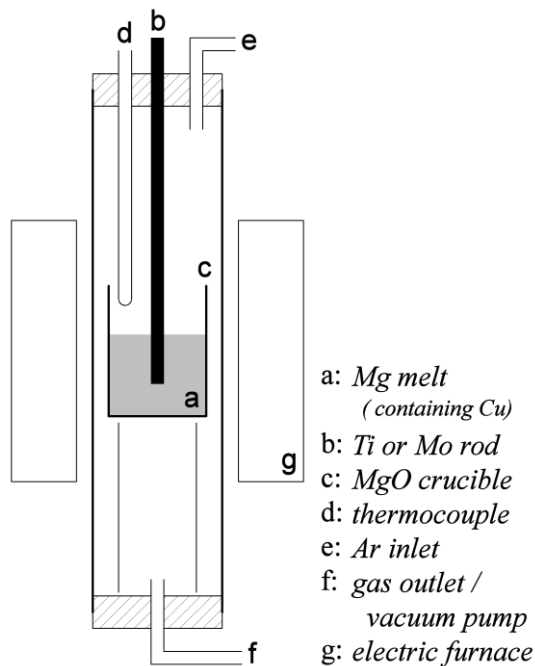


図1 マグネシウム溶湯からのTi/Mo棒へのCuの吸収実験用装置の概略.

シアルトツボを用いた場合の結果の比較では、炭素ルツボを用いた方が引け巣周辺の鉄析出物の量が減少したが、鋳塊側面（炭素ルツボ側壁近く）にも鉄析出物が見られた。但し、炭化鉄は検出されなかった。

以上の結果から、マグネシウム溶湯中の鉄は炭素と何らかの結合すること、この鉄-炭素結合は冷却時に切れることが示唆された。このことから、炭素によるマグネシウム溶湯中の鉄の除去、および鉄-炭素結合の安定化による除去効果向上の可能性が示された。

② カルシウム添加効果

炭素粉を炭素源に用い、マグネシアルツボ中でカルシウム添加効果を調べた。

カルシウム添加量を5mass%とした鋳塊では、明瞭な2相が見られ、これはマグネシウム初晶、およびマグネシウム-カルシウム金属間化合物(Mg₂Ca)との共晶であると考えられる。本研究では、溶湯は炉冷しているためルツボ内には大きな温度差がつかず共晶組織は鋳塊全体に存在していた。鉄の析出物は前項同様に底部、引け巣周辺、側面近くにも多く見られた。さらに鉄は共晶組織部分にも濃縮していた。

鉄はマグネシウムともカルシウムとも金属間化合物を形成しないことが知られている。本研究で見られた共晶組織は、マグネシウム初晶の隙間に残存した液相が共晶温度で凝固したものと考えられ、その際、液相中に濃縮した鉄も非常に微細な析出物として共晶組織中に分布したと考えられる。

共晶組織中に分布する鉄を除去すること

は凝固過程を考えても困難である。従って、鉄除去の助剤としてカルシウムを用いる場合には、a)添加量を必要最小限に抑える、b)炭素と十分反応させて炭化物に変化させる、c)凝固制御により共晶組織を鋳塊の一部に集める、いずれかの処置が必要であることがわかった。逆に、共晶組織中には非常に微細な鉄析出物が存在すると考えられ、共晶組織の制御により、微粒子を分散させたマグネシウム材料の製造にも繋がるものと考えられる。

表1に鋳塊中央部付近の鉄の定量分析結果を示す。ただし、現状では鉄の析出物が必ずしもうまく除去できていない影響が大きく、測定値にもかなりばらつきがあった。

引け巣付近で鉄の濃縮が著しいことから、鉄の析出位置の制御によりかなり鉄の除去が可能であることがわかる。一方、炭素だけを添加した場合、鋳塊中央部付近では鉄がある程度除去可能であることがわかった。さらに、炭素だけを添加した鋳塊を再溶解したところ、鉄の除去効果は大きくなった。これは、鉄析出物が再溶解時に溶湯底部に沈んだり、析出物同士が結合して粗粒化したためであると考えられる。一方、炭素とカルシウムを同時に添加した場合には前述の理由により鉄量がむしろ増加してしまった。

表1 マグネシウム鋳塊中の鉄含有量.

添加物	Fe量(ppm)	
	中央	引巣
—	175	—
C (再溶解)	146	809
	97	—
C, Ca	281	—

③ 鉄除去・制御の可能性

炭素添加によりマグネシウム溶湯中の鉄をある程度除去可能であり、鉄析出物の析出状態等を変更することによって除去効果を向上させられることがわかった。

本研究では、鉄-炭素結合を安定化させる目的からカルシウム添加を行った。しかし、かなりの量の共晶組織を形成するようなカルシウム添加量であったため、鉄が共晶組織中に分布する結果を招いた。カルシウム添加を行う場合には、共晶組織を形成しないような濃度制御、あるいは共晶組織の分布の制御が必要である。逆に、微細な鉄の析出したマグネシウム材料の製造にも応用可能である。微細な鉄の析出したマグネシウム材料の化学的、機械的特性については明らかでなく、微細粒子の分布の制御を含めて検討の必要がある。

(2) 銅の吸収除去

① チタンへの吸収

図2にチタン棒中の銅濃度の深さ方向分布を示す。銅濃度はかなり低くばらつきはあるものの、深さ方向に向かって減少する傾向が見られ、多くの場合、変化は指数関数的に近いものであった。チタン棒中の銅濃度は、浸漬時間の増加にともなって増加し、マグネシウム溶湯の温度の上昇にともなっても増加した。これらの結果は、チタン棒への銅の吸収の律速反応がチタン中の銅の拡散であることを示唆し、拡散律速を仮定して推算した濃度分布とも一致した。但し、一部の条件では銅濃度がチタン表面から単調に減少せず、チタン棒表面近くの銅濃度が少し内部の濃度より小さくなることがあった。

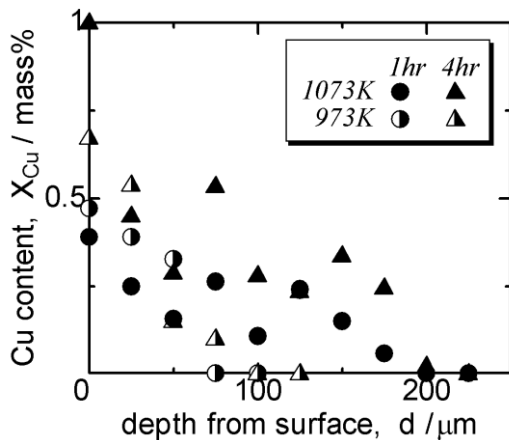


図2 チタン棒中の銅の濃度変化。

マグネシウム溶湯に浸漬後引き上げたチタン棒表面にはマグネシウム金属が付着しており、この状態で冷却したことが、銅濃度の分布に影響を与えた可能性がある。SEM観察前に付着固化したマグネシウムを剥離・洗浄したことによる影響、あるいは、冷却時にチタン棒中の銅が温度変化にともなう固溶度変化によって拡散・移動した可能性もある。

チタン中への銅の吸収が内部への一方向拡散であると仮定し、実験結果から拡散定数を推算したところ、報告値より2桁程度大きい $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ オーダーの値となった。マグネシウム溶湯中に浸漬したチタン棒中を分析したところ、銅とともにマグネシウムが検出されたことから、マグネシウムの浸透が銅の吸収に影響を及ぼしたのではないかと考えている。

実験結果、および得られた拡散定数を用いて計算したチタン棒中への銅の吸収量を、図3に示す。理論的な解析は行えていないが、吸収量は時間に対して放物線則にほぼ従うことが明らかになった。吸収量に及ぼす温度の影響は大きく、1073Kでの吸収量は973Kでの吸収量の2倍以上となった。

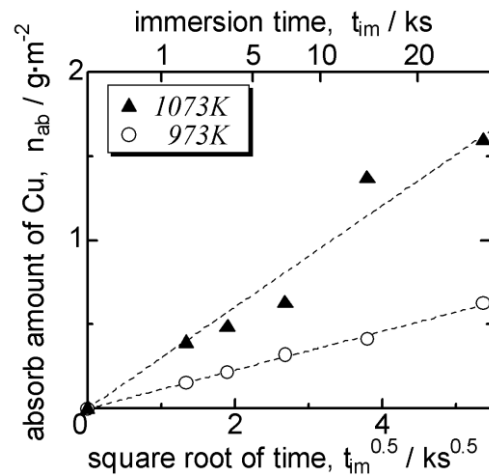


図3 チタン中への銅吸収量の時間変化。

図2に見られるとおり、チタン棒最表面の銅濃度は温度や時間とともに増加しており、平衡濃度よりかなり小さいものと考えられる。平衡濃度はマグネシウム溶湯中の銅濃度によっても変化するの、現時点ではチタン中に吸収可能な銅の量は不明である。さらに、実用的な銅吸収上限値は平衡濃度よりも小さくなり予想は困難であるが、図2の結果を見る限り数mass%の吸収が可能ではないかと考えている。

一方、図3から、1073Kで1時間浸漬した場合の吸収量は $0.5 \text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度となる。本研究ではチタン棒を用いているが、比表面積の大きいチタンスポンジを用いればかなりの量の銅も吸収可能である。例えば、比表面積 $1 \text{m}^2 \cdot \text{g}$ のチタンスポンジ1kgには、単純には500gもの銅が吸収できることになり、上述の吸収限度を遙かに超える吸収が可能になる。

マグネシウム溶湯からチタン中への銅の吸収可能性について検討した。単位質量のチタンへの銅吸収量はあまり大きくないものの、比表面積の大きいチタンスポンジを用いれば、実用的な速度での吸収を行えることがわかった。チタン金属材料用には不適なスポンジチタンなどを用いることができれば、マグネシウム溶湯からの銅除去のプロセスとして成立の可能性があるものと考えられる。

② モリブデンへの吸収

マグネシウムに溶解しないこと、銅と金属間化合物を形成しないこと、ある程度銅を固溶度を有すること、これら3つの条件を満たす金属としてモリブデンを選定して、マグネシウム溶湯からの銅の吸収が可能かを検討した。

条件をいろいろ変えて実験を行ったが、実験後のモリブデン中の銅の濃度は、モリブデン最表面においても高々0.5mass%程度と非常に小さく、有意な結果を得ることができなかった。このため、吸収可能量や吸収速度についても算出することができなかった。但し、

前項で述べたチタン中への吸収可能量や吸収速度よりは小さいことは確実であり、チタンを用いた処理プロセスを超えるものにはなりがたいと考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計6件)

- ① 小西優輝, 森川龍之介, 森重大樹, 竹中俊英, 「グラフアイトを利用したマグネシウム中の不純物 Fe 除去方法の検討」, 第150回春季日本金属学会講演大会, 2012/3/28, 横浜国立大学
- ② 小西優輝, 森川龍之介, 森重大樹, 竹中俊英, 「マグネシウム中の Fe, Cu の除去に関する研究」, 軽金属学会 60 周年記念関西支部講演, 2011/12/10, 関西大学
- ③ 竹中俊英, 「マグネシウム金属からの不純物除去～マグネシウム材料の実用的リサイクル法の検討～」, 大阪ベイエリア金属系新素材コンソーシアム第1回セミナー, 2011/12/9, 関西大学
- ④ 小西優輝, 森川龍之介, 中江雄大, 森重大樹, 竹中俊英, 「マグネシウム中の Fe, Cu の除去に関する研究」, 第149回秋季日本金属学会講演大会, 2011/11/7, 沖縄コンベンションセンター
- ⑤ 竹中俊英, 「マグネシウムの精錬 (リサイクル関係) の現状報告」, 超塑性加工ものづくり研究会第57回勉強会, 2010/7/29, 大阪府立大学中之島サテライト
- ⑥ 竹中俊英, 「リサイクルを考慮したマグネシウムの材料・プロセス開発」, 循環ビジネス創出会議, 2009/11/6, 愛知県産業労働センター

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

- ① 名称: マグネシウムまたはマグネシウム合金の精製法
発明者: 竹中俊英, 森重大樹
権利者: 関西大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-095542
出願年月日: 平成 24 年 4 月 19 日
国内外の別: 国内

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 俊英 (TAKENAKA TOSHIHIDE)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号: 60197324

(2) 研究分担者

森重 大樹(MORISHIGE TAIKI)
関西大学・化学生命工学部・助教
研究者番号: 30530076

(3) 連携研究者

(なし)