

## マグネシウム切削屑の安定化手法の開発

金属分析室 石川 隆朗

## Development of Stabilizing Method of Magnesium Shavings from Cutting

Takaaki ISHIKAWA

マグネシウム切削屑の安定化処理法に関して塩化ナトリウム浸漬法に注目し、マグネシウムダイキャスト、鋳造材料として最も普及しているAZ91 材を用い様々な条件で浸漬試験を行った。マグネシウム切削屑の安定化速度は塩化ナトリウム水溶液濃度に非常に強く影響されることがわかった。流水中で浸漬試験を行い、その結果流水中では腐食の挙動が異なってくるということがわかった。

## 1 緒言

ここ数十年の間、環境問題は人類の最も重要なテーマであった。技術者の不断の努力により様々な問題は一応の解決を迎えた物もあるが、日々新しい問題が生まれており、更なる努力が要求されている。

1997 年の地球温暖化防止京都会議(COP3) で京都議定書が批准され、日本は2008 年から2012 年までの5 年間CO<sub>2</sub> ガスの排出量を1990 年の排出量より6%削減しなければならなくなった<sup>1)</sup>。

資源の枯渇も非常に重要な問題である。鉄などの一部の金属を除いて、かなりの物質の可採年数は10年から20 年程度である。

マグネシウムは実用構造材料中、比重が最も小さく、軽量、高剛性の部材を作るのに適している。

乗用車の単位走行距離当りの燃料消費量は車重にほぼ比例しており<sup>2)</sup> 車体重量の減少はCO<sub>2</sub> ガス排出量の削減に非常に効果がある。

乗用車のエンジンカバーやオイルパンへのマグネシウム合金の採用が増えており車体重量の削減に効果を上げている。マグネシウム材料の乗用車への供給量は指数関数的に増えてきている。

マグネシウムは海水中に0.13%ほど含まれておりほぼ無尽蔵の資源であると言える。マグネシウムを年間1 億トン、100 万年間採取し続けても海水のマグネシウム濃度は0.01% 程度しか変化しない。また、土壌、海水等の環境中に既に豊富に含まれているためマグネシウムが使用された製品が廃棄された場合の環境負荷は極めて低いと言える。マグネシウム材料はプラ

スチックと異なり、腐食、風化するため環境中に残留する心配も無い。

近年、家電製品は軽薄短小化が進み、軽く、剛性の高いフレーム、ケース部材が求められている。加えて、高機能、高性能化されているため排熱の問題、EMC の問題の対策を行わなければならない。

マグネシウム合金は軽量、高剛性だけでなく、熱伝導率が高く、電磁波の遮蔽能力も高いためこのような用途には非常に向いている。このような家電製品のマグネシウムの使用量の伸びは年160%にもおよび、携帯電話にいたっては年400%の伸びを示している。

このように、マグネシウム合金は非常にすばらしい特性を持っている。しかし、マグネシウム製品を製造する時に切削行程が入るが、このときに出る切削屑は比表面積が大きいため発火性が高く危険であり、取り扱いには注意を要する。この、切削屑は産業廃棄物として廃棄処理されるが、保管中や、埋め立て後などに火災事故をしばしば起こしている。マグネシウム材料の普及のためにはこのような危険を取り除く必要があるだろう。

マグネシウム合金は、上記のように取り扱いに困難を要するが、県内企業が国際的な競争に打ち勝ち、近隣諸国に比べて非常に高価な労働力を維持するためには、このような、技術力を要求される材料を用いて差別化を行う必要があるであろう。

以上のことを踏まえて本研究はマグネシウム切削屑の簡易かつ安全な処理法を考案し、その評価を行った。

## 2 マグネシウム安定化処理法

マグネシウム切削屑の安定化処理法として以下の手法が挙げられる<sup>3)</sup>。

- ・ 十分な量の土壌と混合し、埋設を行う
- ・ 空气中で燃焼し、酸化マグネシウムとすることで安定化を行う
- ・ 何らかの水溶液に浸漬させ、マグネシウムを酸化させる

土壌と希釈する方法は単位体積辺りのマグネシウム量を減少させ発火を防止する手法である。この手法はマグネシウムの量に対応した土壌が必要であり、それに合わせて埋め立ての用地も増えるため、埋め立て用地が不足している今日、避けるべき処理法であるだろう。

マグネシウムを大量に窒素を含み、酸素が欠乏する環境下で高温に保持すると窒化マグネシウムを生成する。窒化マグネシウムは非常に危険な物質であり、その生成は避けなければならない。そのため、マグネシウム切削屑の下に土を敷き、酸素が欠乏することがないように十分注意して処理を行う必要がある。

水溶液に浸漬させ、安定化する手法が現在最もポピュラーな手法であろう。NAPF は水溶液として塩化鉄水溶液を推奨しているが、塩化ナトリウム水溶液で処理を行っている現場が多数ある。塩化鉄水溶液は反応性が高いため、反応が急に進み、水溶液自身が蒸発するほどの高熱を発生する。

本研究では日常の操業で使用する場合、何らかのミスを行っても危険な状況にならないことが重要と考えた。そこで、塩化ナトリウムに浸漬し安定化を行う手法に関して評価を行った。

## 3 実験手法

### 3.1 実験試料

本研究では試料として、ダイキャストや鋳造で最も広く使用されているAZ91 マグネシウム合金を使用した。

### 3.2 マグネシウム切削屑浸漬試験

マグネシウム切削屑を様々な濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、塩化ナトリウム水溶液濃度とマグネシウム切削屑の安定化の度合を調査した。

マグネシウム切削屑はAZ91 材を帯鋸盤で加工したときに出るものを使用した。

安定化度を定量的に評価するために以下の式を安定化度と定義した。

$$\frac{I_{Mg(OH)_2}}{I_{Mg} + I_{Mg(OH)_2}}$$

ここで  $I_{Mg}$  は金属マグネシウムの(1 0 1) 面のX線回折ピーク強度、 $I_{Mg(OH)_2}$  は水酸化マグネシウムの(1 0 1) 面のX線回折ピーク強度である。(Fig. 1)

この安定化度を算出するためObjective-C 言語を用いプログラムを作成した。回折データのノイズを除去するため、与えられた回折データにフーリエ変換<sup>4)</sup>を行い、高周波数成分を除去した。その後、バックグラウンド除去を行い、ピーク強度を算出した。Fig. 2 に実行画面を示す。

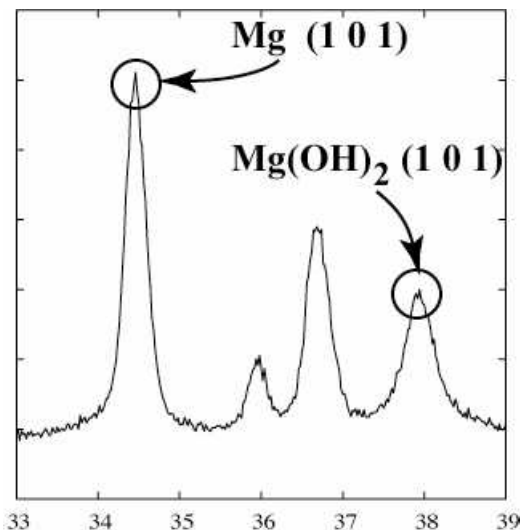


Fig.1 金属マグネシウムの(1 0 1)面のピークと水酸化マグネシウムの(1 0 1)面のピーク

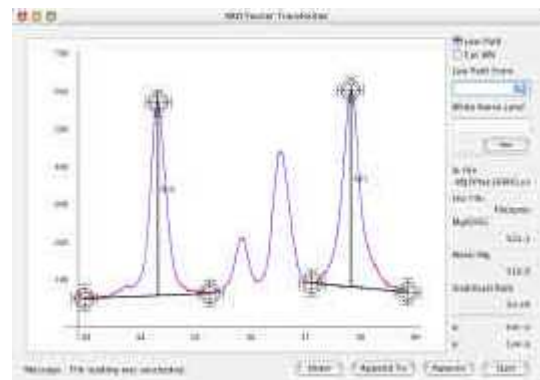


Fig.2 作成したプログラムの実行画面

### 3.3 マグネシウム片浸漬試験

マグネシウム合金の腐食速度を調べるため、マグネシウム片の浸漬試験を行った。

フライス等を用い AZ91 材を 50x50x5mm の板状に切り出し、表面を 600 番の研磨紙で研磨したものを試料とした。

試料を様々な濃度の塩化ナトリウムに浸漬後、腐食生成物を流水で物理的に除去し、重クロム酸、硝酸銀、硝酸バリウムの混合水溶液に浸漬し、腐食生成物を除去した<sup>5)</sup>。その後、80 °C の乾燥炉で乾燥を行い、重量を計測し腐食減量を求めた。

### 3.4 流水中での浸漬試験

Fig. 3 のような攪拌リアクターを作成し、流水中の安定化挙動を調査した。

AZ91 材を 10x10x10mm の立方体に切り出し、塩化ナトリウムの静止水溶液と攪拌水溶液中に浸漬した。塩化ナトリウム水溶液濃度は 50g/l とし、浸漬時間は 20 時間とした。

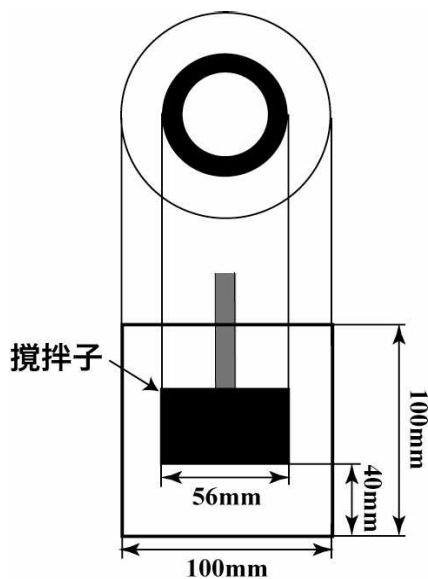


Fig. 3 攪拌リアクター

## 4 実験結果

### 4.1 マグネシウム切削屑浸漬試験

Fig. 4 にマグネシウム切削屑を 16 時間、純水、10g/l 塩化ナトリウム水溶液、50g/l 塩化ナトリウム水溶液に浸漬したものの X 線回折分析チャートを示す。

純水に浸漬した場合、水酸化マグネシウムのピーク

が出現しないことが分かる。10g/l の濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬したものは水酸化マグネシウムのピークが出現しているのが観察できる。水酸化マグネシウムのピークは 50g/l の濃度の塩化ナトリウムに浸漬したものからはより明瞭に観測できる。

塩化ナトリウム水溶液濃度を変化させて安定化度と浸漬時間の関係を示したものが、Fig. 5 である。試料中に金属マグネシウムが含まれ、均一に試料調整が行えないため、各点に対して 5 回 X 線回折測定を行いその平均値を測定値とした。標準偏差  $+ \sigma$  と  $- \sigma$  の間にエラーバーを示した。

純水に浸漬したものは 400 時間浸漬しても水酸化マグネシウムがまったく生成しないことが分かる。塩化ナトリウム濃度が濃くなればなるほど安定化の進行速度が上がる。しかし、本研究で浸漬を行った範囲では金属マグネシウムが完全に無くなることは無かった。

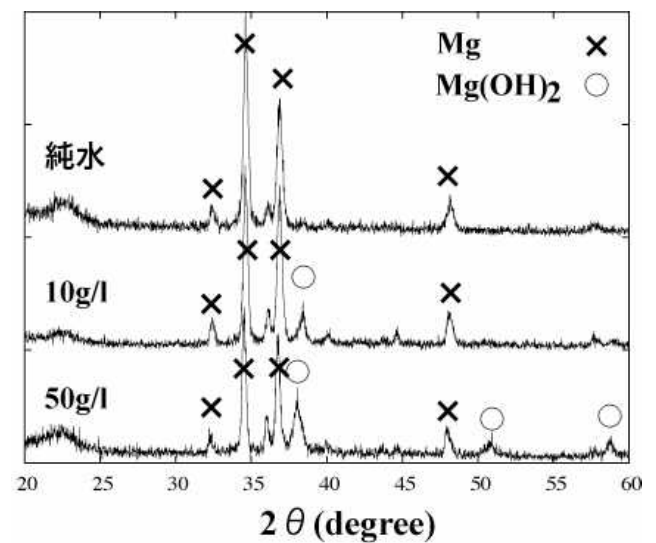


Fig. 4 マグネシウム切削屑を様々な濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させたものの X 線回折チャート

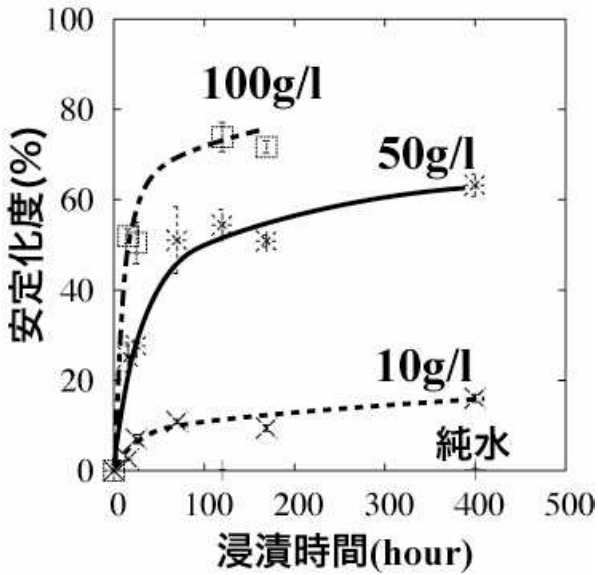


Fig. 5 塩化ナトリウム水溶液濃度を様々に変化させたときの安定化度と浸漬時間の関係

#### 4.2 マグネシウム片浸漬試験

様々な濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させたときの浸漬時間と腐食減量の関係をFig. 6 に示す。ほぼ原点を通る直線であることがわかる。この直線の傾きが腐食速度であるが、その比は塩化ナトリウム水溶液の濃度の比、1 : 5 : 10 に対して1 : 4.3 : 5.8 となった。

Fig. 6 を濃度を横軸にして見たものがFig. 7 である。10g/l と50g/l の濃度のプロットは原点を通る直線に乗っているが、100g/l のプロットになると直線からはずれている。

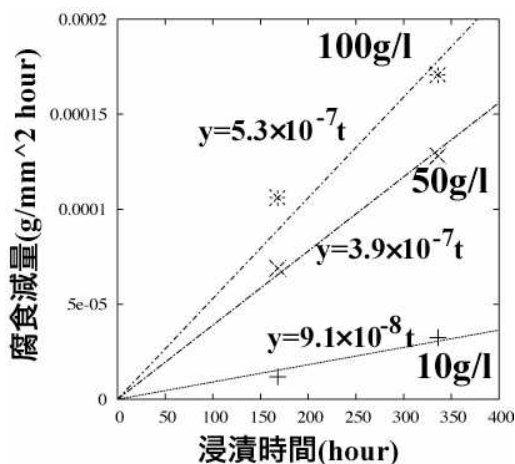


Fig. 6 マグネシウム片を様々な濃度の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させたときの腐食速度

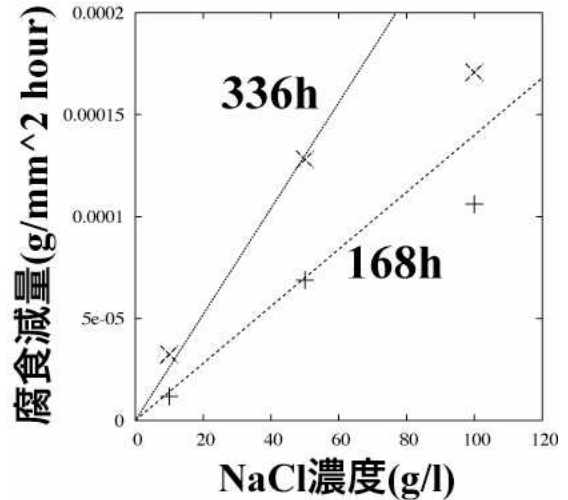


Fig. 7 マグネシウム片の腐食減量と塩化ナトリウム濃度の関係

#### 4.3 流水中の浸漬

攪拌水溶液中に浸漬したものと静止水溶液に浸漬させたものの写真がFig. 8 である。静止水溶液中に浸漬させたものは全体が金属光沢に覆われ、ところどころに黒色の腐食生成物が発生した。一方、攪拌水溶液中に浸漬したものは全体が白色の腐食生成物に覆われ金属光沢は見られなくなった。腐食生成物によって空気が遮断される効果を考えると、流水中の浸漬はマグネシウムの安定化に非常に効果があると考えられる。



Fig. 8 攪拌の有無によるマグネシウム表面の変化

#### 5 考察

##### 5.1 切削屑の安定化速度

切削屑の安定化は1 式に支配されると考えられる。

$$\frac{dy}{dt} = A(1-y)(1-f \cdot y) \quad (1)$$

ここで  $y$  は安定化度、 $t$  は時間、 $A$  は速度定数、 $f$  は

腐食生成物による阻害係数である。(1 - y) の部分は安定化されていない金属マグネシウムの残量を示しており、(1 - f y)の部分は安定化された生成物による表面の被覆の効果を表わしている。

ここで、4.2 の結果から  $f$  はそれほど大きくない値であることが考えられる。加えて  $y$  がそれほど大きくない領域を考えると、 $f$  と  $y$  の積はほぼ0になる。このように仮定すると1式は

$$y = 1 - \exp(-At) \quad (2)$$

と変形することができる。

4.1 で得られた安定化度を用い  $\log|1-y|$  をプロットしたものをFig. 9 に示す。このグラフの傾きは1式の  $A$  であるが、これの比は塩化ナトリウム濃度の比1:5:10 に対して、1:6.1:17.7 となった。

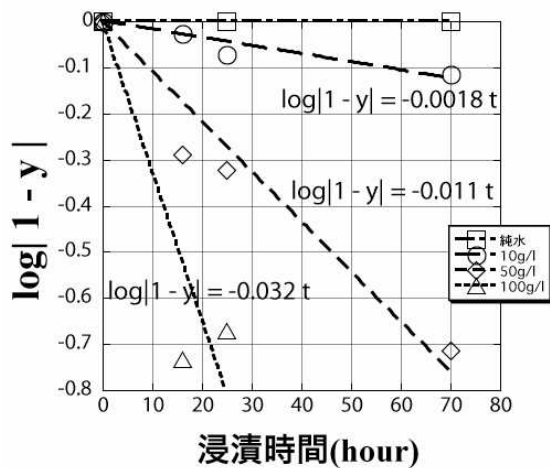


Fig. 9 安定化度の時間変化

## 6 結言

本研究ではマグネシウム切削屑の安定化に関して、塩化ナトリウム水溶液浸漬に注目し、様々な濃度の塩化ナトリウム水溶液にAZ91 マグネシウム合金を浸漬し、以下の知見が得られた。

1. AZ91 マグネシウム合金を純水に浸漬しても安定化は行われぬ
2. 塩化ナトリウムに浸漬して生成するものは水酸化マグネシウムである
3. マグネシウム切削屑安定化度を定義し、塩化ナトリウム水溶液濃度、浸漬時間との関係を求めた
4. 腐食量の小さい領域では腐食速度は塩化ナトリウム濃度に比例する
5. 流水中で浸漬すると表面全体が一様に腐食生成物で覆われる

## 参考文献

- 1) 京都議定書  
<http://unfccc.int/rsource/docs/convkp/kpeng.html>
- 2) 石川隆朗: 千葉県機械金属試験場平成13年度研究報告, p54
- 3) 鈴木通: 機械技術, 第49巻, 第8号, p53(2001)
- 4) 篠崎寿夫他: 現代工学のための応用フーリエ解析, 現代工学社
- 5) JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法