

■ シリーズ特集 ■ 明日を支える資源 (44)

ストロンチウム資源の現状と将来

Review and Prospect of the Strontium

篠 塚 清*

Kiyoshi Shinozuka

1. はじめに

ストロンチウム (Sr) は、バリウム (Ba), カルシウム (Ca) 等と共にアルカリ土類金属と称され、周期律表第Ⅱ族に属す。希少元素 (元素の存在度 1 ~ 1,000ppm) として、レアメタルと定義¹⁾されている。久しきに亘りバリウム鉱石と信じられていた或る種のものが、1792年Hopeによって別物であると確認され、後にスコットランドのSTRONTIAN鉱山で発見されたのでストロンチアナイト (SrCO₃) 鉱と名づけられた。鉱石として他にセレストタイト (SrSO₄), プリュースター石 (Sr・Ba・Ca)O・Al₂O₃・6SiO₂・5H₂O がある。地殻中の存在度は、Ca4.15%, Ba0.0425%, Sr0.0375%で、SrはBaに近い量が存在すると推定されている。

1960年代迄のストロンチウムの用途は、花火、信号、曳光弾や、電気亜鉛の鉛抜き等が主なもので、特に軍用が中心であった。我国ではバリウム化合物が顔料や陶磁器用に多く生産されていたので、その原料である重晶石 (BaSO₄) 中に 2 ~ 4 %含まれるストロンチウムが、塩化バリウム製造の副産物として、塩化物、硝酸塩や炭酸塩が製造され、花火や硝子陶磁器用に、又第二次大戦迄は弾薬など軍用に供給されていた。

1960年以降カラーTVの発達に伴い、1969年には米国でカラーTVの放射線規制法が制定され、ブラウン

管用に、従来の炭酸バリウムに加え炭酸ストロンチウムが使用される様になり世界的に炭酸ストロンチウムの需要が急増した。又同じ頃フェライト磁石はバリウムフェライトに限られていたが、より高保磁力のストロンチウムフェライト²⁾や、半導体コンデンサーが開発され、ストロンチウム工業が急速な発展をとげた。この二大用途が、ストロンチウムの動向を支配するものであるが、バリウムが同じような用途をもち先行して来た理由に、歴史的なものもあるが、他にコストがストロンチウム化合物の方が高いことも原因している。しかしストロンチウム鉱山の開発が進み、需要が増大するに従って両者の価格差も縮小しており、又ストロンチウムが毒性が無いことから、バリウムに代替される用途も進みつつあるなど、ストロンチウムの重要性が増して来た。

2. ストロンチウムの性質

2.1 アルカリ土類金属内の比較

化学的にはCaとBaによく似ておりその中間的性質を示す。従って天然のストロンチウム鉱石や、バリウム鉱石には、これら3つの元素が含まれ、又同族のマグネシウムやラジウムがごく少量ではあるが含むのが普通である。ごく特殊な用途に放射性物質のラジウムを含まない化合物が要求されるものがあるが、これには鉱石の産地を選択する必要がある。最も生産量の多

表1 基本的性質

	原子量	原子中の電子の数	イオン化傾向	比重	融点 (°C)	沸点 (°C)	窒素との親和力	焰色反応
Ca	40.08	20	(3)	1.55	810	1200±30	(3)	橙
Sr	87.63	38	(2)	2.6	752 (800)	1150	(2)	赤
Ba	137.36	56	(1)大	3.5	850	1140	(1)大	緑

* 堺化学工業(株)専務取締役 堺事業所長
〒590 堺市戎島町5丁目1番地

表2 化合物の性質

	水に対する溶解度							炭酸塩の 解離圧 °C mmHg	アルカ リ度
	水酸化物 18°C g/100gH ₂ O	硫化物※ g/100g H ₂ O	炭酸塩 18°C mg/100gH ₂ O	硫酸塩 20°C g/100gH ₂ O	塩化物 ←	硝酸塩 ←	ハロゲ ン化物		
Ca	0.165	(15°C) 0.012	1.3	0.202	42.7	56.39	(1)大	540 747	中強
Sr	0.80	(20°C) 1.59	1.0	0.0114	34.6	40.7	(2)	900 793	強
Ba	3.89	(20°C) 6.23	1.72	0.00024	26.3	8.27	(3)	1300 382	甚強

※Seidell Linke, Solubilities of Inorganic and Metalorganic compounds

い炭酸ストロンチウムのバリウム含有量を少なくすることは難しく、一般に行われている製法では、原料鉍石の選択や配合で組成を合せる。純度の高いものは、各元素間で溶解度の差の大きい、水酸化物、硫化物や硝酸塩で精製することが行われる。表2に示すように、水酸化物と硫化物の水に対する溶解度は、原子量と共に増大し、バリウムとストロンチウムの差が大きい。硫酸塩、塩化物、硝酸塩、ハロゲン化物は原子量と共に逆に減少する。硫酸ストロンチウムの溶解度はバリウムより大きいため海水中に8 mg/l存在する。

2.2 ストロンチウムの毒性³⁾

バリウムの毒性が高いのに対し、ストロンチウムは毒性が非常に小さい。その順位はBa>Mg>K>Ca>Sr>Naでカルシウムより小さい。環境衛生上からもバリウム化合物の使用を嫌う分野があり、ストロンチウムに代替の検討が行われているところが多くなっている。炭酸ストロンチウムの急性経口毒性は、LD50 5 g/体重kg以上との値がある⁴⁾。

3. ストロンチウム鉍石の産出状況

ストロンチウム鉍石で重要なものは、セレストライトとストロンチアナイトであることは先に述べた。後者はスコットランドで最初に発見され古くから使用されて来たが、埋蔵量が少なく品位もセレストライトに比べ低いので現在は殆んど使われていない。最近中国の四川省大足鉍山(埋蔵量20万トン)と洞梁鉍山にストロンチアナイトが存在し、ストロンチウム塩の製造に使

用されているとのことであるが、鉍石が輸出された実績は無い。又南アフリカ共和国にもストロンチアナイト鉍の起業化計画があったが明らかでない。ストロンチアナイト鉍は、一般に品位は低いが、鉍酸に溶解し簡単な工程で塩類が製造できる。

一方セレストライト鉍は、通常純分90%以上のものが産出し、更に浮遊選鉍をしている所もあり、粘土等不純物が少なく、95~96%のものが原料として使用されている。表4に世界のセレストライト鉍山の状況、表5に世界各国の生産量⁵⁾を示す。

表に示されていないが米国、イタリー、独、インド、ポーランド、カナダなど多くの国に存在している。最も有力な産出国は、メキシコ、スペイン、トルコ、中国とイランの5ヶ国である。日本では島根県隠川郡鶴峠鉍山で発見されたが、採鉍実績はない。従って全量前述の主要産出国から輸入している実状である。

鉍石の産地による特徴として、トルコ産は弗素の含有量が高い。メキシコ産も弗素はやや高いが、バリウム含有量は低い。カルシウムはストロンチウムとの分離が難しいので少ない鉍石が好まれる。又SiO₂はセレストライトの還元焙焼の際にストロンチウムと反応し、水不溶性の珪酸塩を生成しストロンチウム収率を低下させることと、珪酸塩の融点が高い為に還元焙焼の操炉に困難を伴うことがあり、低いものが好まれる。

カナダはノバスコシア地方に75~85%と品位の低いセレストライトを産出していたが1976年停止した。スペインの主な鉍山はグラダナ地区モンテピブ鉍山で、日

表3 主なストロンチウム鉍物

鉍物名	化学式	SrO (%)	比重	硬度	結晶系	形状	色
天青石 (Celestite)	SrSO ₄	56.4	3.84~3.94	3~3.5	斜方	板・柱	白・淡青
ストロンチアン石 (Strontianite)	SrCO ₃	70.1	3.66~3.76	3.5	斜方	錐・柱	白・灰

表4 世界のセレスタイト状況

国名	鉱山会社	所在地	生産量 T/Y (埋蔵量)	採掘方法 (選別法)	積出港 (距離)	分析値					
						SrSO ₄	BaSO ₄	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	F
スペイン	BRUNO SA	MONTEVIE (GRANADA南西11km)	40,000 (300万T)	露天掘(手選)	MONTRIL (70km)	% 93.3	% 2.0	% 2.1	% 0.3	% 0.6	ppm 66
スペイン	KALI CHEMIE IBERIA SA	ESCÚZAR (CRANADA近郊)	60,000	露天掘(浮選)	MOTRIL	-	-	-	-	-	-
メキシコ	CIA MINERA VALENCIANA	TORREON 北東200km	60,000 (100万T)	坑道掘		95.0	1.3	3.3	0.6	0.02	370
メキシコ	MINERA LA ROJA SA	TORREON 北東100km	30,000(75万T)	坑道掘(Jig)	BROWNSVILLE (560km)	95.3	0.8	3.0	0.1	0.01	200
メキシコ	SALES y OXIDOS	SANPEDRO	17,000	坑道掘		-	-	-	-	-	-
中国	重慶五金鉱産進出口公司 (四川省重慶市)	重慶市 中心北 150km	8,000 (200万T)	露天掘 (手選・水選)	張家港	93.0	1.0	3.0	0.8	0.4	45
中国	(新疆ウイグル自治区)	烏魯木齊(ウルムチ) 西 1150km	未開発		天津 (5,400km)	89.3	1.0	6.8	-	0.2	-
中国	(江蘇省)	南京 東南 45km				91.0	5.0	0.3	0.01	0.1	75
トルコ	BARIT MADEN TURK ANONIN SIRKETI (BOZBAG)	SIVAS 南30km	50,000	露天掘(Jig)	ISKENDERUN (500km)	95.7	0.5	2.6	0.1	0.05	150~ 1,000
イギリス	BRISTOL MINERALS	BRISTOL 北 20km		露天掘(水選)	SOUTHAMPTON (120km)	95.0	1.3	0.3	0.5	0.9	
イラン	IRAN STRONTIUM Co.	MOLKABAD (TEHRAN 東南200km)	30,000	露天掘(手選)	KHORRAMSHAHR (800km)	91.8	1.6	3.9	0.1	0.1	-
イラン	KHOUZESTAN PROVINCE	BANDAR ホメイニ近郊	未開発			-	-	-	-	-	-
キプロス	HELLENIC MINING CO.	LARNACA 西 60km	中止	露天掘(浮選)	LIMASSOL (20km)	95.3	0.3	3.6	0.1	0.05	30
アルジェリア	ENTREPRISE NATIONALE DES PRODUITS MINIERES	BENI MANSOUR 南 6km	5,000 (200万T)	露天掘(水選)	BEJALA (100km)	94.6	1.8	2.3	0.2	1.3	30~ 170
パキスタン	s MALIK & COMPANY	KARACHI 北東 110km	開発中(6万T)	タヌキ掘 (手選)	KARACHI (110km)	93.9	1.2	5.4	-	-	-
パキスタン	MALBROS INTERNATIONAL	DERA ISMAIL KHAN 北 100km	未開発		KARACHI (1,000km)	-	-	-	-	-	-
アルゼンチン	SAPAS HNOS	CHOS MALAL		(水選)	BEHIA BLANCA (900km)	93.6	2.8	2.0	-	0.02	-
チュニジア						93.9	0.9	3.6	-	0.1	-
インド	s BONANZA EXPORT	ARIYALUR	開発中		MADRAS(300km)	93.7	1.1	2.4	-	0.7	-
カナダ	(カイザー・アルミ社の炭酸スト チウム 生産中止時 閉山)	NOVA SCOTIA 地方	閉山			80.0	-	-	-	-	-
モロッコ	MOBAR SA	KSAR EL KEBIR				91.8	2.7	5.3	0.05	0.2	-

s = Shipper

表5 セレスタイト 世界の生産量

(Joyce Griffiths, Industrial Minerals October 1992 による) (T/年)

国名	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年	1991年
スペイン	39,100	40,000	40,000	45,600	35,100	80,400	80,000
メキシコ	32,300	24,300	62,200	38,800	37,800	40,100	100,000
トルコ	35,000	35,000	55,000	55,800	86,400	73,800	70,000
イラン	20,000	22,000	23,000	13,000	25,000	30,000	25,000
イギリス	23,000	14,800	22,700	25,600	20,900	24,700	2,000
中国※1	-	6,500	8,700	12,000	0	7,600	8,800
合計	149,400	142,600	211,600	190,800	205,200	256,600	285,800

※1 中国は国内消費不明であり、日本への輸出量とした。
小量生産国としてアルジェリア、アルゼンチン、パキスタン、モロッコがある。

表6 日本のセレスタイト 年度別国別輸入量

(T/年)

国名	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年	1991年
スペイン	29,008	23,010	15,072	16,964	22,628	29,986	29,018
メキシコ	3,135	4,115	1,526	0	0	3,941	6,259
トルコ	0	3,001	0	2,969	8,590	0	0
中国	0	6,451	8,721	12,004	0	7,641	8,817
合計	32,143	36,577	25,319	31,937	31,218	41,568	44,094

本も殆んどここから輸入していたが、現在ではその量は少なくなって来た。トルコはシイバスのバリト・マデン鉱山で採掘され、独及びソ連を中心に輸出されている。メキシコはトレオン地方に多くの山があり、米国、日本、韓国に輸出し、国内の炭酸ストロンチウムの増産もあって、世界最大の供給国になって来た。米国は各地に存在することが確認され、使用されていたが品位が悪く輸入セレスタイトと競争できず、現在は全量輸入している。独、日本、英国、韓国もすべて輸入原料を使っており、自国で調達できるのは、今後もメキシコと中国であろうと思われる。

日本への輸入価格は、スペイン、メキシコ、中国の順で安くなる傾向で、量もスペインが減少、メキシコが増加の方向にある。表6に日本のセレスタイト輸入

実績を示す。

4. 炭酸ストロンチウムとその需要動向

4.1

炭酸ストロンチウムは、他の塩類の出発原料でもあり、最も生産量の多いものである。表7に世界のメーカーの生産能力とその製法を示した。

ソルバー社や大韓特殊化学社は、炭酸バリウムとの併産で需要により切替生産を行う。スペインのブルノー社は1992年生産を中止した。同社は直接炭酸化法で生産していた。本荘ケミカルも同じ製法で操業中であるが1993年に生産中止し、メキシコからの製品輸入を計画している。1991年の実績では、日本の全消費量の60%が輸入品で賄われているが、更にこれが拡大するこ

表7 炭酸ストロンチウム 各国メーカー別生産能力

(T/年)

メーカー名 (国名)	生産能力 (推定)	備考
Chemical Products Corp. (America)	18,000	還元焙焼法
Chemical Products Corp. (Mexico)	25,000	同上
Daehan Specialty Chemicals Co. Ltd (Korea)	20,000	同上
Solvay (Germany)	60,000	同上 旧カリケミ
Valenciana (Mexico)	48,000	同上
Sales y Oxidos SA de CV (Mexico)	15,000	同上
CHINA (四川省, 山東省, 江蘇省)	15,000	同上
BRUNO Proinsur SA (Spain)	(2,000)	直接法・1992年3月中止
Sakai Chemical (Japan)	14,000	還元焙焼法
Honjo Chemical (Japan)	(18,000)	直接法・1993年中止予定
合計	215,000	

表8 日本の炭酸ストロンチウム輸入実績

(T/年, 通関統計)

国名	1987年	1988年	1989年	1990年	1991年
中国	6,803	4,908	7,802	7,071	8,444
ドイツ	15,333	13,581	12,863	12,655	9,458
メキシコ	4,982	12,635	14,823	15,826	17,024
韓国			111	648	2,520
スペイン	540		126	324	
スウェーデン					
ロシア			24		
アメリカ		17			
合計	27,658	31,141	35,479	36,524	37,446

とになろう。表8に日本の輸入実績を示す。メキシコと中国からの輸入が増加し、独からが減少の方向にある。

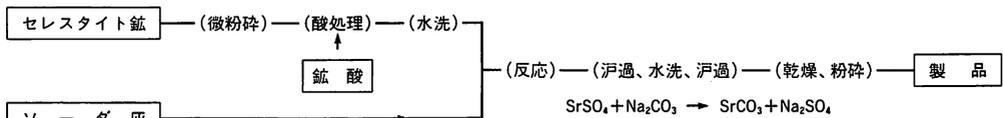
4.2 炭酸ストロンチウムの製法⁹⁾

三つの方法に大別される。工程図を図-1に示す。直接炭酸化法（単に直接法）は、日本でも需要の少ない頃は主としてこの方法であった。セレスタイトを44μ以下に粉砕し、鉍酸で鉄や、カルシウム等を除去し、炭酸ソーダ溶液と90~100℃で反応させる方法で、副生物として芒硝が得られる特長がある。品質的には使

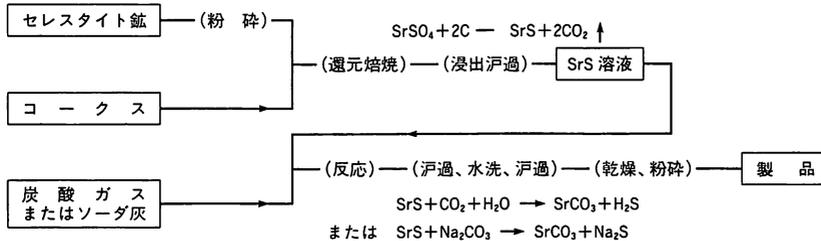
用する鉍石に大きく左右され、酸処理工程でも、シリカ、アルミナは除去されないで純度は95~96%である。しかし還元焙焼法に比べ鉍石中に含まれる弗素は殆んど除去できること、製品のカサは小さいものとなる。

還元焙焼法（ブラックアッシュ法）は、セレスタイト鉍とオイルコークスを粉砕混合し1150~1200℃で還元焙焼し水可溶性の硫化ストロンチウム（SrS）約80%以上の焙焼物（ブラックアッシュ）を得、温水で浸出、滷過液に炭酸ソーダ又は炭酸ガスを反応させる。副生物として、硫化ソーダ、硫化水素又は硫黄が得られる。硫化ソーダの用途が少ないので一般には、炭酸ガスを使い硫黄を回収するのが一般的である。この方法は黒灰の浸出工程で硫化物の溶解度の差から、Ca、MgやFeの他Si、Alその他重金属が分離できる。バリウムは硫化バリウムに転化するので分離は難しい。CaやSiは滷過精製工程の作業性と収率を低下させるので注意を要す。硫化ストロンチウムと炭酸ガスの反応条件を制御することにより、フェライトやコンデンサー向に適当な炭酸ストロンチウム粒子径にコントロールする。

(1) 直接炭酸化法



(2) 還元焙焼法



(3) 高純度法

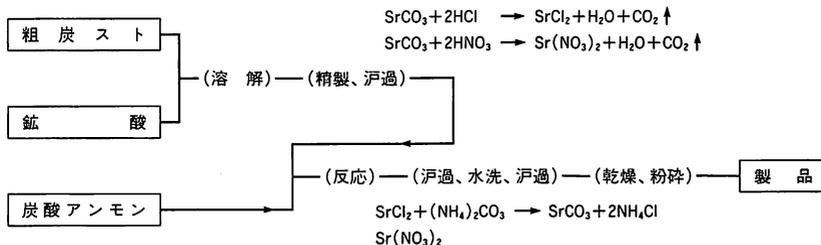


図-1 SrCO₃製造プロセス

表9 炭酸ストロンチウムの性質

項目	性質
分子量	147.64
結晶形	斜方晶系, アラレ石型構造 (格子定数 $a=0.842$, $b=0.610$, $c=0.513\text{nm}$)
転移	926°C以上で六方晶系
比重	3.70
屈折率	1.516 (c軸平行), 1.644 (a軸), 1.666 (b軸)
磁化率	-1.6×10^{-9} emu (25°C)
融点	1,497°C/60atm
熱分解温度	約 1,155°C
炎色反応	赤紅色
溶解度(水)	1.1mg/100g (18°C), 65mg/100g (100°C)
反応性	酸に可溶 (分解してCO ₂ 発生) NH ₄ 溶液に少し可溶, アルコールに不溶
モース濃度	3.5 (ストロンチアナイト)
毒性	なし (兎8g/羽・経口 作用なし)

高純度法は、炭酸ストロンチウムから、バリウム、カルシウム等ストロンチウムと同じ挙動をする不純物を除き易い、水酸化物、硝酸塩にした後、精製し炭酸アンモニウムや炭酸ガスと反応させ製品化する。チタン酸ストロンチウムやストロンチウムフェライト用にCaやBaが少量入ることが許される場合もあるが、Na, Fe, Cl, F, S, SO₄等異種原子価の含有量を少なくすること、粗粒子が無く粒子径の均一性と分散性が要求され、分散に適した粒子径の選択が重要である。従って製造技術では、純度の他に粒子制御に工夫がされている。炭酸ストロンチウムの一般性質を表9、製品の分析例を表10に示す。

4.3 炭酸ストロンチウムの用途と動向

表11に、国内用途別需要実績を示す。

4.3.1 ブラウン管用

最大の用途は、カラーTVのブラウン管用である。スクリーン上で電子の衝突によって生ずるX線を吸収する為に、白黒テレビは炭酸バリウムが使われるが、カラーTVは陰極電圧が高い(20~35kV)為に、発生するX線量が増え短波長(0.5Å)になる。ストロンチウムは波長0.33~0.77Åにおいて、バリウムより質量吸収率⁴⁾が約1.7倍高い。従って炭酸ストロンチウムが使われる。普通カラーTVのブラウン管には、BaO 3~4%, SrO 5~7%含有する⁷⁾。炭酸ストロンチウムの添加により、低温度でガラスの流動性がよく、又画像が明るくなる効果がある。ブラウン管のフェイスプレート以外のファンネルやネック部は、鉛が相変らず使われている。表12に世界のカラーブラウン管の生産量を示した。20インチのカラーTV1ヶ当り炭酸ストロンチウム約900g使用すると云われている。日本で1991年に約49千トンが、カラーTV用に使われており世界最大の消費量であると推定される。カラーTVは1990年迄は年率4~5%増加したが、1991年以降は2~3%減少していると考えられる。しかしブラウン管の大型化で、炭酸ストロンチウムの消費量は横這と見られる。

最近市場に出始めている高品位テレビは、今後増加する見込みであるが、現在の22インチテレビがパネル

表10 市販SrCO₃の品質例

項目	一般工業用			高純度品		
	汎用(直接法)	汎用	TV用(粒状)	一般品	高純度品	
SrCO ₃	%	96.0	98.1	97.0	99.0	99.7
BaCO ₃	%	2.2	1.40	1.20	0.03	0.012
CaCO ₃	%	1.0	0.10	0.43	0.01	0.002
Na ₂ CO ₃	%	0.4	0.02	0.62	0.01	0.0007
Fe	%	0.010	0.0008	0.008	0.001	0.0003
SO ₄	%	0.30	0.12	0.25	0.1以下	—
SiO ₂	%	0.45	0.01	0.31	0.01以下	—
Cl	%	0.01	0.005	0.005	0.01	0.0001
F	PPM	25	120	40	—	—
H ₂ O	%	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05
強熱減量	%	0.3	0.22	0.09	0.23	0.30
ふるい残分(44 μm)	%	—	0.1以下	—	2.5	—
カサ	ml/100g	—	290	—	240	—
平均粒子径※	μm	—	1.2	(20メッシュ以下)	1.1	0.8

※島津製作所製恒圧通気式粉体比表面積測定器法

表11 国内炭酸ストロンチウム用途別需要実績
(T/年)

用途	1989年	1990年	1991年
カラー TV 用	50,400	49,200	49,200
フェライト	7,700	8,500	9,000
コンデンサー	760	760	760
亜鉛 (Pb抜) ※	1,010	1,040	1,060
中間原料	1,080	1,080	1,080
その他	950	950	950
計	61,900	61,530	62,050

※電気亜鉛生産量
(千T/年)

1989年	1990年	1991年
441.2	452.5	459.6

自重8～9kgで、炭酸ストロンチウム10～13%配合される。高品位テレビでは横：縦=16：9で自重13～15kgとなり10～13%配合されるので、一台当たり1.5倍くらいの炭酸ストロンチウムの使用量となる。従ってこの分野の需要増が期待できる。一方液晶テレビの動向であるが、場所をとらない、軽い、電力消費が少ない等の特長があり増加して行くであろう。しかし現在のカラーCRT・TVは輝度が高い、鮮映性が良い、大型化でき安価である等の利点もあり、用途別に各々のテレビが共存するものと考えられる。従って炭酸ストロンチウムの需要が低下するとは考え難い。液晶テレビの白黒用には炭酸ストロンチウムは使用しない。カラー用硝子には各メーカーでその配合は一様でなく明

表12 世界のメーカー別カラーブラウン管生産量

(千本/年 除く共産圏)

		1986年	1987年	1991年
日 本 ※		30,500	32,500	30,000
韓 国	三 星	4,500	7,000	13,000
	金 星	2,800	3,400	6,000
	オリオン	1,700	3,100	5,000
	小 計	9,000	13,500	24,000
台 湾	中華映管	2,000	2,100	3,500
	Philips	1,500	1,800	3,500
	小 計	3,500	3,900	7,000
シンガポール	HEDS	2,400	3,100	5,000
西 欧	Philips	5,750	6,050	9,050
	Video Color	3,200	3,200	3,500
	I T T	1,800	1,800	2,000
	SONY	250	350	450
	小 計	11,000	11,400	15,000
北 米	R C A	4,400	4,400	5,500
	Zenith	2,300	2,300	2,900
	Philips	2,200	2,400	3,000
	G E	900	300	400
	SONY	900	1,000	—
	TWEC	100	1,000	1,200
	松 下	0	0	—
	MEICA	800	900	1,000
小 計	11,600	12,300	14,000	
中南米	Philips	1,200	1,200	1,400
	R C A	600	600	700
	小 計	1,800	1,800	2,100
計		69,800	78,500	97,100
北 米 日本企業 進 出 分	東芝ディスプレイ (ニューヨーク)			1,800
	ソニー米国 (オハイオ)			1,500
	松下米国 (サンディエゴ)			1,000
	日立米国 (ミッドランド)			1,000
	三菱米国 (サンタナ)			1,000
	日本企業進出分合計			6,300
合 計				103,400

※日本の生産量は通産省機械統計によると49,196千本だが、海外生産も含まれている為、国内分30,000千本と推定。

表13 日本及び世界のフェライト (Sr, Ba) 総需要推定

(生産量=需要量 T/年 除く共産圏)

年 度	フェライト数量	Srフェライト		Baフェライト		ストロンチウム フェライトの 割合 (%)
		フェライト数量	SrCO ₃ 配合量	フェライト数量	BaCO ₃ 配合量	
1987年 日 本	84,880	54,140	7,580	30,740	5,530	63
1988年 日 本	85,230	57,430	8,040	27,800	5,000	67
1989年 日 本	84,570	54,790	7,670	29,780	5,360	65
1990年 日 本	83,640	60,710	8,500	22,930	4,130	72
1991年 日 本	81,200	64,600	9,000	16,600	3,000	79
欧 米	65,600	50,000	7,000	15,600	2,800	76
その他	40,400	21,500	3,000	18,900	3,400	53
計	187,200	136,100	19,000	51,100	9,200	73

表14 永久磁石の需要推移

(T/年, 百万円, 日本電子材料工業会資料)

		1987年 (%)		1988年 (%)		1989年 (%)		1990年 (%)		1991年 (%)	
重 量	アルニコ系	1,844	2.1	1,886	2.1	1,779	2.0	1,968	2.3	1,691	2.0
	ハードフェライト	84,881	96.9	85,529	96.6	84,569	96.6	83,637	95.9	81,281	96.0
	希土類磁石	784	0.9	1,071	1.2	1,165	1.3	1,515	1.7	1,698	2.0
	そ の 他	7	0.1	10	0.1	11	0.1	13	0.1	14	-
	計	87,515	100	88,497	100	87,524	100	87,134	100	84,684	100
金 額	アルニコ系	7,816	8.1	7,908	7.5	7,284	6.9	7,831	6.8	6,810	5.8
	ハードフェライト	57,199	59.5	58,372	55.5	57,485	54.9	58,419	51.3	57,040	48.9
	希土類磁石	30,758	32.0	38,349	36.5	39,292	37.5	48,923	41.2	52,241	44.7
	そ の 他	260	0.4	417	0.5	467	0.7	625	0.7	690	0.6
	計	96,033	100	105,048	100	104,630	100	113,799	100	116,781	100

らかでないが、サイズに関係なく10~12%配合する。しかし重さがCRT・TVの約1/5であるから、CRT・TV程の大きな需要量は期待できないと思われる。

又カラーTVの解体再利用が着手されはじめており、回収再利用技術やシステムが確立されることになると炭酸ストロンチウムの需要減少に繋がることは避けられない。

炭酸ストロンチウムの品質面では、ブラウン管硝子製造得率の向上、コストダウンの為に、易溶解性、泡発現物や着色物質の低減、又液晶硝子用には、高品質低アルカリ品が求められている。

4.3.2 フェライト磁石(異方性ハードフェライト)用
アルニコ (Al-Ni-co系) 磁石から、コストメリットのあるフェライト磁石への移行が進んで来た。ストロンチウムフェライト (SrO・6Fe₂O₃) は、バリウムフェライト (BaO・6Fe₂O₃) に比べ、保磁力が高く最大エネルギー積が20%も高い。温度特性もよく低温減磁を受けにくい²⁾ため、モーター、発電機、スピー

カー及び電子レンジのマグネトロン等に用いられ、バリウムフェライトからストロンチウムフェライトへ転換が進んでいる。表13に需要動向を示す通り、1991年には73%が、又日本では79%がストロンチウム系になっている。日本のメーカー7社は国内でストロンチウム系を増やし、バリウム系を国外生産に移す方向で進んで来た。

競合製品として、希土類磁石が増加する傾向である。表14に永久磁石の需要推移を示す。希土類磁石が金額的にフェライト磁石に匹敵する迄に増えて来た。電子部品が短少軽薄へ進むために増加の傾向にあるものの、例えばNd系磁石のコストは、g当りSr系磁石の30~40倍であると云われており、Sr系フェライトが量的に置き替わるとは思われず、小型回転機器で多少の代替がある程度であろうと考えられる。従って磁石部門での炭酸ストロンチウムは着実に伸びるものと思われる。

炭酸ストロンチウムの品質としては、粒子径及び不純物含有量の安定性が重要である。フェライト製造

時焼成前に、焼結促進と保磁力向上の為にSrSO₄、BaSO₄、CaSO₄、Al₂O₃、CaO、SiO₂、PbO、CaF₂等が添加されることがあるためである。又Naは望ましくなく、炭酸ストロンチウム製造に炭酸ソーダは使用できない。特殊用途には、水熱合成によるストロンチウムフェライトの開発も行われている。

4.3.3 半導体コンデンサー用

セラミックコンデンサーに、チタン酸ストロンチウムの形で、半導体コンデンサー、PTCサミスター、マイクロモーター用バリスター、及び各種センサーに使用される。チタン酸バリウムにチタン酸ストロンチウムを固溶体として高電圧用コンデンサーにも使用される。半導体コンデンサー分野にはチタン酸バリウムも使われる。ストロンチウム系は、バリウム系が高誘電率であるのに対し、中低誘電率であり、又温度依存度が低く温度安定性が良い、そして容量損失が小さい。従って薄型化・小型化に有利である。通産省統計によると、国内セラミックコンデンサーの生産量は、'89年5,781百万個/月平均、'90年7,093〃、'91年7,948〃であり、そのうち20~30%がストロンチウム系であると推定される。

この原料炭酸ストロンチウムは、還元焙焼法による製品で、Naや不純物の少ない、粒子径の安定したものが使われる。又高純度品も一部使用されている。今後もこの分野は安定した伸びが期待されている。

4.3.4 電気亜鉛用

亜鉛精錬で、電解前の硫酸亜鉛溶液に炭酸ストロンチウムを加え、含有する鉛を除去し純度99.99%の電気亜鉛を得る。ストロンチウムが硫酸ストロンチウムに変化する時に、ストロンチウムのイオン半径(1.32 Å)が鉛(1.33 Å)の値と類似しているため、沈澱中に鉛が共沈する。硫酸ストロンチウムと鉛の共沈物を滲過し精製される。古くは直接法による炭酸ストロンチウムが使われていた。又炭酸バリウムも安価な為に使われたが、いずれも鉛除去効果が劣るために今では使用されていない。すべて還元焙焼法による粉体比表面積5~6 m²/gのものが使われる。使用量は硫酸亜鉛中の鉛含有量によるが、一般に電気亜鉛1 T当り2~3 kgと云われている。昨今自動車用鋼板に、亜鉛メッキ鋼板が使用されるようになって、電気メッキ槽中の鉛を除く為に同様に炭酸ストロンチウムが使用される。この用途は防錆効果がすぐれることから需要が増えて来た。

4.3.5 花火、閃光、トレーサー、発煙筒に赤色炎を發する、硝酸ストロンチウムや、炭酸塩、蓆酸塩、過酸化物が使用され、古くから安定した需要がある。

4.3.6 顔料用

防錆顔料のクロム酸ストロンチウムは、主にコイルコーティング、電着塗料用に使われ、又耐熱性があり熱安定性が良いので、航空機の防錆プライマーに使われる。環境問題から脱クロムがいわれる中で、防錆効果がすぐれ代替品が無いことから堅実な需要がある。この原料としての炭酸ストロンチウムは、得られる顔料の色に影響する不純物としてBaやCa含有量の少ない安定したものが要求される。将来は脱クロムの方向は避けられないと思われる。

4.3.7 その他少量使用される用途は多い。塩化ビニル用安定剤に有機ストロンチウム化合物やストロンチウム石ケンが使われている。又ストロンチウム石ケンが、グリース用に使われ、広範囲の温度で流動性をもち、水和抵抗力や、高温耐酸化性があるので高温用潤滑剤に使われる。これらの製造原料としては、水酸化ストロンチウムが使われる。

塩化ストロンチウム6水塩が、歯みがきペーストに添加され、刺激性を弱める為に使われる。歯の表面の象牙質が露出している場合、表面に安定なカルシウム・ストロンチウム・ハイドロアパタイトが形成され、これが透過性を弱めるためと考えられている。

炭酸ストロンチウムが溶接棒にも使用され、溶接時のアークの安定性を増す効果がある。又釉薬や光学ガラスに鉛に代って使用され、硬度、光沢、耐磨耗性の改良が行われる。

炭酸バリウムと炭酸ストロンチウム及び炭酸カルシウムの複化合物をニッケル金属基体の上に被覆し、電子管の陰極に使用される。

リン酸水素ストロンチウムが白色蛍光灯などの蛍光体に使用される。サリチル酸ストロンチウムが、痛風など薬用に、又ビニルやセルロースエステル紫外線遮蔽剤に用いられる。

5. ストロンチウムメタル⁷⁾

塩化ストロンチウムの熔融電解法、及び酸化ストロンチウムを金属アルミで還元する真空還元炉法によって製造される。カナダのTimminco社が最大のメーカーである。フランスのPechiney社の子会社でも製造しているといわれる。主な用途は、以前は真空管用ゲッターであったが、この用途には、メタルバリウム

の方が窒素と酸素の両方に反応性が高い為に代って使用されている。最近低アンチモン含有の鉛・カルシウム・ストロンチウム・錫合金がメンテナンスフリーの自動車用バッテリーに使用される。

1986年頃から、アルミニウム合金にストロンチウムを入れることにより、強度、疲労、衝撃力が強化される効果から、自動車用部品に使用され、需要が増大している。

他に、燃料電池のカソードにストロンチウムをドーブしたランタンマンガネート電極が、電導率を高めるために効果があるといわれている。

6. おわりに

ストロンチウム化合物の用途は多く多岐に亘っているが、その中心は炭酸ストロンチウムで、カラーTV・フェライト・コンデンサーの需要動向に支配される。将来は高品位テレビの普及が最も大きく期待される。一方液晶テレビや、ブラウン管の再生利用の確立等需要の不安材料もあり、今後は今迄の様な急激な需要増は予想できないと思うが、着実に伸びて行くものと考ええる。

炭酸ストロンチウムの生産国は、需要先に近い、独、日本、米国であったが、今やメキシコ、中国が中心になりつつあり、日本や米国は減少の方向である。原鉱石産出国への生産の移行は、全エネルギー多消費型の工業であることからして当然の姿である。原鉱石を持たない国での生産は日本と韓国であるが、公害処理費やエネルギーコストが高いために、日本での生産は輸

入品とのコスト競争力を失いつつある。その動きが本荘ケミカルの生産中止の発表に象徴的である。

一方日本のテレビ産業は国外にその生産拠点を移しており、炭酸ストロンチウムの国内需要は大きく望めず、横這か微増と予想される。ストロンチウムが、バリウムに比べ毒性が無いことから、バリウム代替が検討されて行くであろう。又電子材料研究や起電導分野⁸⁾でのストロンチウムの需要開発が大いに期待されるが、今後日本国内での炭酸ストロンチウムの製造設備増設や再投資は、極めて困難であろう。しかし乍ら、国際価格で競争しつつ、高品質のコンデンサー、フェライト分野や、特殊化学品分野、特に電子材料分野における日本の技術進歩とその発展に、国内メーカーの貢献は不可欠であり、無視してはならないと考える。

参 考 文 献

- 1) 通産省通商政策局国際經濟部編, "希少金属と先端産業" (1982).
- 2) 山元 洋, "Srフェライト", エレクトロニク・セラミックス, 3, 63 (1972).
- 3) 池田良雄, 薬物致死量集, 南山堂 (1971).
- 4) Sherwin Williams Chemicals, "Strontium Carbonate Properties and Uses".
- 5) Toyce Griffiths, Ind. Minerals, October, 21 (1992).
- 6) 星野・中西, ニューセラミックス粉体ハンドブック, 193頁, (株)サイエンスフォーラム (1983).
- 7) Roskill Information Services Ltd. The Economics of Strontium 1989, Fifth Edition.
- 8) 堂山昌男監修, レアメタル事典, (株)フジテクノシステム 579頁 (1991).