

■ シリーズ特集 ■ 明日を支える資源 (47)

無尽蔵な資源：マグネシウム

Inexhaustible Natural Resources : Magnesium

鷹 城 一 夫*

Kazuo Takashiro

1. 緒 言

最近、実用金属の中で一番軽く且つ資源的には無尽蔵であり、リサイクル可能な材料として、マグネシウムが脚光を浴びようとしている。

人類が、仮に数十億年生存したとしても、枯渇する心配の無い唯一無二の金属材料、それはマグネシウムである。資源としては無尽蔵で、利用可能な材料としては貧弱なのがマグネシウムである。

自由世界のアルミニウム地金の生産量は1900万トンの新地金と400万トンの再生地金で合計2300万トンと言われているが、マグネシウムはその1%強の25万トンが自由世界で使用されているに過ぎない。アルミニウムでは、50万トン～100万トンプラントといったスケールメリットが需要の大幅な成長を促して来たが、マグネシウムには同じ事を期待する事は出来ない。塩素ガスを大量に副産するだけに、この大量の塩素ガスを消費する用途が無いとコストダウンを伴った大量生産が出来ないからである。

2. 資 源

マグネシウム資源は、海水中に1272PPMとアルミニウムの0.5PPM、鉄の0.02PPMに比べても多い。海水中だけでも 1.65×10^{16} 億トンと言う、天文学的な量が賦存しており、河川より流入する量を考慮すれば、この量は減る事はないであろうと思われる。河川よりの流入がなかったとしても、人類が今後30億年生存し、現在と同じペースで使用したとしても、海水中のマグネシウムの1000万分の1しか使用出来ない程である。

一方、地殻中にもクラーク数2.09%で、8番目に豊富な金属であって、酸化物(ペリクレーズ)・炭酸化物(マグネサイト・ドロマイト)・水酸化物(ブルーサイト)・塩化物(カーナライト、岩塩、鹹水)等の

形態で大量に賦存している。表1に海水中の鉱物資源の成分表を、表2に地殻中の主要鉱物資源を示す。

ペリクレーズやブルーサイトはマグネシウム含有量は多いが、埋蔵量は多くない。マグネサイトは95%程度の純度のもので可成りの量存在しており、900℃で仮焼すれば、活性度の高い酸化マグネシウムが得られる。1500℃の高温で焼成するとマグネシアクリンカー

表1 海水中の成分

Element	ppm
1) chlorine	18,980
2) sodium	10,561
3) magnesium	1,272
4) sulfur	884
5) calcium	400
6) potassium	380
7) bromine	65
8) carbon	28
9) strontium	13
10) boron	4.6
14) aluminum	0.5
21) iron	0.02

表2 マグネシウム鉱物

Minerals	composition	Mg%
Periclase	MgO	60
Brucite	Mg(OH) ₂	41
Magnesite	MgCO ₃	28
Dolomite	MgCO ₃ ・CaCO ₃	13
Olivine	(MgFe)SiO ₄	28
Serpentine	3 MgO・2 SiO ₂ ・2 H ₂ O	26
Talc	3 MgO・4 SiO ₂ ・H ₂ O	23
Sea Water	NaCl・KCl・MgCl ₂	0.13
Brine	"	0.7~3
Carnallite	MgCl ₂ ・KCl・6 H ₂ O	9
Kieserite	MgSO ₄ ・H ₂ O	17
Kainite	MgSO ₄ ・KCl・3 H ₂ O	9

* 併帝産インダストリーズ 取締役

〒409-25 山梨県南巨摩郡身延町下山10450-1

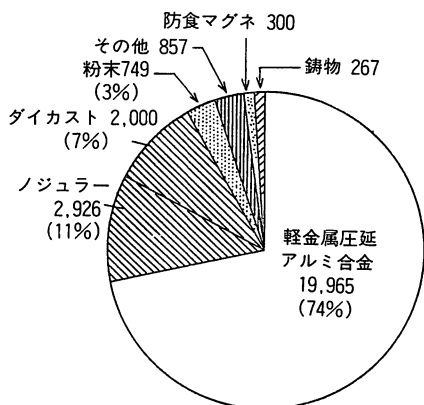


図-1 マグネシウム用途構成 国内需要合計 27,064t (90年)

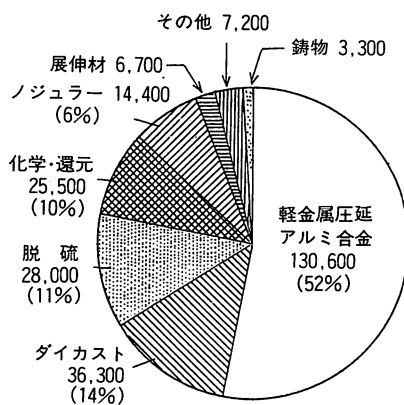


図-2 マグネシウム用途構成 自由世界需要合計 252,000t (90年)

となって、活性度は無くなり、耐火煉瓦の材料として使用される。ドロマイトは世界中の至る所に豊富に賦存している。鹹水は米国のソルトレイクシティが有名であるが、高濃度の塩水は死海その他に見られる。岩塩は東部ドイツのものが歴史的には有名である³⁾。

3. マグネシウムの需給状態

世界の需要構成と日本の需要構成には特徴的な差異があるが、アルミニウム業界に支えられている事は同じである。

マグネシウムの需給の変遷は軍需用の需要の盛衰に支配されて来た。第二次世界大戦中の22.7万トンの需要が戦後1万トンに迄急落したのを背景に、ダウケミカルが試みた民需開発の努力や安いマグネシウムをマーケットに提供する為になされた、色々な地金メーカーの努力の結果が現在の25万トン態勢を作り出した。図-1に国内の需要構成を、図-2に世界の需要構成を示

す³⁾。

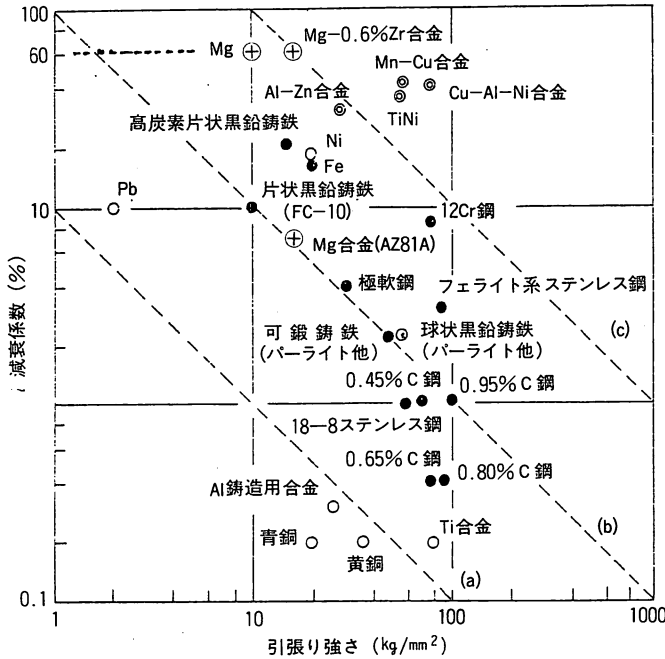
3.1 マグネシウムのセールスポイント

マグネシウムの需要開発の為に、この合金の優位性のみが強調されている。つまり、①実用合金中で一番軽い。②比強度、比耐力が大きい。③純マグネシウムもしくは若干のジルコニウム (Zr) かマンガン (Mn) を添加した合金はダンピングキャパシテイ (減衰係数) が大きい。④デントレジスタンス (耐クボミ性) が良い。⑤切削加工性が良い。⑥溶解エネルギーが小さい。⑦鉄と合金を作らないので、鉄製ルツボをそのまま使用出来る。等が言われている。表3に主要材料の機械的性質を、図-3にダンピングキャパシテイと強度の関係を示す³⁾。

反面、最近のダイカスト合金の耐食性はアルミニウムダイカスト合金と同等かそれ以上に良くなっているが、電氣的に卑なる金属であるので異種金属との接触による電氣的腐食には十分な配慮が必要である。一方

表3 主要材料の機械的性質

合金名		比重	引張強度 Kg/mm ²	耐力 Kg/mm ²	伸び %	硬さ HB	比強度	比耐力
Mg	圧延材MP1	1.78	30	21	9	73	16.9	11.8
	押出材AZ31	1.80	35	24	7	80	19.4	13.3
	鑄物MC3T6	1.82	28	16	2	84	15.4	8.8
AL	圧延材5052	2.67	29	25	14	85	10.9	9.4
	押出材2017	2.79	43	28	22	105	15.4	10.0
	鑄物AC6AT6	2.77	27	17	4	85	9.7	6.1
Fe	ステンレス	8.02	122	108	15	350	15.2	13.5
	炭素鋼	7.86	63	43	22	175	8.0	5.5
	鑄鋼	7.84	63	42	25	185	8.0	5.4



- ⊕ マグネシウム
- ⊙ 制振合金材料
- 鉄鋼材料
- 非鉄材料

減衰係数：材料の0.2%永久ひずみに相当する引張応力の大きさを σ_y とし、 $\sigma_y/10$ のせん断応力振幅を用いて、測定したものの。

図-3 金属材料の減衰係数と強度の関係

では電氣的に卑な金属である事を利用して、橋梁等の屋外の鉄骨構造物の防食用に用いられている。

その化学的に活性な事を利用して、チタン製造では還元剤として用いられたり、金属マグネシウムのハロゲン化アルキル化合物の激しい反応性を利用してグリニヤール試薬が作られ、これを用いてより複雑な分子を合成したり、分子構造を決定するのに用いられている。粉末のマグネシウムチップは主として化学的な用途に用いられているが、軍事用にも用いられている。

4. マグネシウムの価格

マグネシウムとアルミニウム地金の価格の推移を

図-4に示す⁷⁾。

マグネシウム地金の価格はダウケミカルとノルスクヒドロの2大サプライヤーの建値によって決められているが、アルミニウム地金に対しては、高値安定型の推移を示している。

自動車産業での期待価格はアルミニウム比1.5~1.7倍と言われているが、昨今のアルミニウム地金コストの低落によって、その差は一段と大きくなっている。CAFE規制⁸⁾によって自動車の車体重量軽減要求は

註a) Corporate Average Fuel Economy (会社平均燃費)

表4 ダイカスト合金の熱的性質

特性	合金名	マグネ合金 AZ91A	アルミ合金 ADC12	亜鉛合金 ZDC2
平均比熱 (Kcal/Kg°C)		0.28	0.23	0.1
融解熱 (Kcal/Kg)		89	93	24
熱伝導率 (CGS)		0.19	0.24	0.27
熱膨張係数 (1/°C)		26×10^{-6}	21×10^{-6}	27×10^{-6}
放出熱 (Kcal/dm³)*		310	450	300
対Mg比率		1	1.4	1
融解熱 (Kcal/dm³)**		480	630	430
対Mg比率		1	1.3	0.9

* 凝固開始温度+50°Cより鋳物取り出し温度 (Mg, ALは315°C, Znは215°Cとする)迄低下する時に放出する熱量
 ** 常温より融解温度+50°C迄加熱するに要する熱量

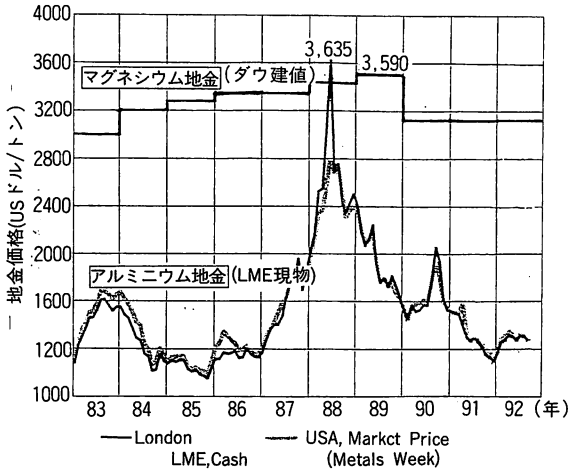


図-4 マグネシウムとアルミニウムの価格推移

大きいものとなっているが、地金価格のみならず、加工コストが高い事や溶解ロスが大きい事、加工業者が少ない事、取り扱い上に若干の危険性を伴う（危険の伴わない金属の溶解・鋳造作業は無いが）事、安定した需要が無い事、自動車産業に於ける大量使用に対する安定価格と量の安定供給の保証が無い事等の原因が

マグネシウム業界の裾野を広げる妨げとなっている。

5. マグネシウム地金の製造メーカー

自由世界の生産能力330,500トンの内ダウケミカルとノルスクヒドロの2社で185,000トンを占めている。また、電気分解法による生産量は224,500トンである。旧共産圏では生産能力114,000トンの内ロシアの100,000トンが電気分解法である。熱還元法による大量生産はマグネテルム法によるものが殆んどであるが、ケイ素の混入量が高いので、殆んどがアルミニウム合金の添加材料として用いられている。ピジョン法によって造られる地金は高純度であるが、人為的な操作部分が多く、コスト高になっている。

世界のマグネシウムメーカー一覧表を表5に示す³⁾。

6. 歴史的背景

1808年Sir Humphry Davyによってマグネシウムアマルガムよりマグネシウムがつくられて以来、色々な研究者によって工業化の試みがなされた。

初めての工業的な生産がGraetzeltとFisherによってカーナライトを電気分解して得られる様になったの

表5 世界のマグネシウムメーカー一覧表

国名	会社名	能力	製造方法	原料
米 国	Dow Chemical Co	95,000	DOW式電解法	海水
	Northwest Alloys	40,000	マグネテルム法	ドロマイト
	Magcorp	38,000	電気分解法	塩水
	小 計	173,000		
カナダ	Timmico Cromasco Div	12,000	ピジョン法	ドロマイト
	Norsk Hydro	40,000	IG式電解法	マグネサイト (中国産)
	Magcan Ltd	12,500	MPLC式電解法	マグネサイト (休止中)
	小 計	76,500		
ブラジル	Brasileira do Magnésio S.S	12,000	熱還元法	ドロマイト
ノルウェー	Norsk Hydro	50,000	I.G式電解法	ドロマイト・海水 塩水
フランス	Sofrem	15,400	マグネテルム法	ドロマイト
イタリア	Italiano Magnesio	12,000	熱還元法	ドロマイト
日 本	宇部興産	9,000	ピジョン法	海水
	日本重化学	5,000	マグネテルム法	ドロマイト
インド	National Metal Labs	1,500	—	—
	Tami Nadu Chem. Products	6,000	—	果汁
自由世界	合 計	343,000		
ロ シ ア	Berzinik (ロシア)	20,000	電解法	マグネサイト 塩水
	Solikamsk (ロシア)	5,000		
	Zaporodyhe (ウクライナ)	15,000		
	Leninglad (ロシア)	5,000		
	Kalush (ウクライナ)	15,000		
	Kama nogorsk (カザフ)	40,000		
中 国	湖南省 衡陽	合計 9,000	熱還元法 電解法	マグネサイト ドロマイト
	内モン古 包頭			
	青海省 民和			
	寧夏自治区			
ユ ー ゴ	Magnohrom	5,000	マグネテルム法	ドロマイト
	Oour Bela Stena	5,000		
東 欧 圏	合 計	114,000		

は、1886年であった。当時の生産量も10トン/年に過ぎなかった。Charles Martin Hallが氷晶石を溶剤としてアルミナを溶解し、電気分解に成功したのも1886年であった。彼が作ったPittsburgh reduction CoはALCOAの前身である。1903年、ライト兄弟が初飛行に成功し、その後の第一次世界大戦、第二次世界大戦と、飛行機の目覚ましい発達に伴ってマグネシウムもアルミニウムもその需要は増大した。

1915年Herbert Dowが米国でマグネシウムの生産を開始した。当時の北米最大のマグネシウム工場は、カナダのモントリオールにあったShawinigan Electro Metals Coであったが、日産量は3~400Kg/日であった。当時の電気分解エネルギーは50Kw/KgMgと理論値5.5Kw/KgMgの9倍もの電気分解エネルギーを要した。これは、塩素化効率50%と低く、不純物による大量の沈澱物が発生した為である。この理論的電気分解エネルギーの外に、熱として必要なエネルギーは4720KJ/Kgである。

この会社のGeneral ManagerであったBackerによって仮焼マグネサイトをカーボンの存在下で塩素化する特許が1920年に出され、後のI. G. Farden Industrie AGに買い取られ、10年後にI. G法として

の基本が完成された。Backerは1920年、ノルウェーのベルゲンにDeNorske Saltverker A, Sを作り、500トン/年の生産を始めたが、不況の為1922年には工場は閉鎖せざるを得なかった。

一方、Griesheim Electron A. GのDr Pistorによって1920~30年代になされた用途開発と製造技術の研究開発がI. G法の改善・改良を成し遂げたと同時に、熱還元法であるピジョン法やマグネテルム法の出発点ともなった。彼によって、ドイツ東部に産する膨大な量の岩塩を原料とするI. G法での電気分解エネルギーは19KW/KgMgに迄向上した。

1938年にはドイツのマグネシウム生産量は世界の生産量32,000トンの内の20,000トンを生産する迄になった。この頃の米国での生産量は2,500トンであり、内需はわずか220トンに過ぎなかった。又、この生産量内の28,000トンはI. G法によって生産された。

第二次世界大戦の勃発と共に、世界のマグネシウム生産量は228,000トンに迄跳ね上がり、この内の128,000トンが米国での飛行機の生産に用いられた。現存するマグネシウム関係の研究報告もこの頃のものが一番多い。

この当時に、わずか9ヶ月で造られた、ネバダ州へ

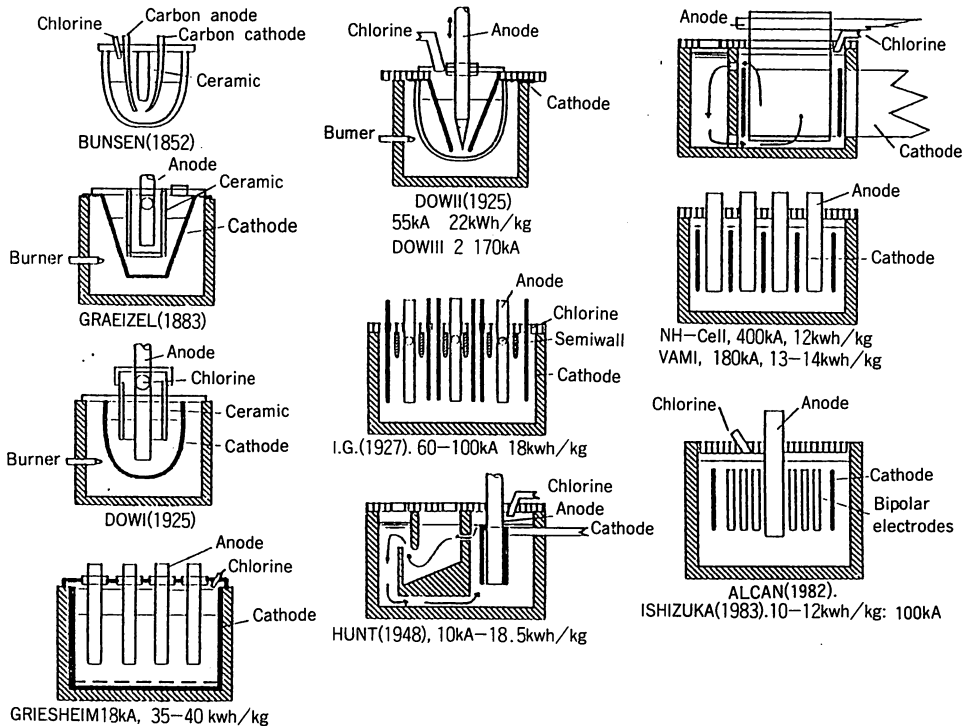


図-5 マグネシウム電解炉の変遷

ンダーソンのBasic Magnesium Incの50,000トンプラントでは、電極用に使用する銅が不足していた為米国財務局より放出された4,000トンの銀で代用したが、常時FBIのエージェントが監視していたとの話がある。

1941年にはI. Gの特許による熱還元法の実用化がProf Pidgeonによって試みられ、1942年にはカナダのオンタリオ州に3,500トンのプラントが完成した。熱還元法による最初の量産工場である。

1943年にはドイツ軍がノルウェーのボルスグルンにI. G電解法による10,000トンのプラントを完成させたが、イギリスからの米軍の爆撃により、生産は順調ではなかったが、1951年に再稼働させた時にはチョットした修理で再稼働出来た。

第二次世界大戦終了と共に世界のマグネシウムの生産は10,000トン/年に迄落ち込んだ。

この様に軍需を主体として来たマグネシウムが第二次大戦後は民需の開発に力を注ぎ、昨今は250,000トン/年の生産を維持している。

ある将来展望によると、将来の電気分解エネルギーは8~10KW/KgMgが期待出来、電解槽単位面積当たりの生産量はアルミニウムの2倍が期待出来ると言っている。図-5に電気分解法の変遷を示す⁴⁾。

7. マグネシウム製造の理論的背景^{1, 2)}

マグネシウムを製造する製造原料としては、その酸化物が炭酸化物、塩化物が適している事は図-6より明らかである。

電気分解原料の塩化マグネシウムを造るのに、今後の主流となると考えられる仮焼した活性度の高い酸化

マグネシウムを塩素化して電気分解するI. G法と、海水や鹹水から取った塩化マグネシウム濃縮液を脱水して得られる1.25水塩を電気分解するDOW法がある。

塩化マグネシウムは1.25水塩以上に脱水すると分解して酸化マグネシウムとなってしまうので、DOW法では塩化マグネシウムと水を同時に電解する事になる。

熱還元法は仮焼した酸化マグネシウムを75%フェロシリコンで還元する方法であるが、28Ni, 14Cr製のレトルト内に充填したブリケットを外部より加熱・高真空下(10⁻³Torr)で還元するピジョン法と堅い型炉の中に上述のブリケットを充填し、この充填層を加熱・低真空下(25Torr)で還元するマグネテルム法がある。

7.1 塩化物

アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物は塩化マグネシウムより安定であるが、希土類元素の塩化物はマグネシウムによって若干分解される。トリウム・ジルコニウム・アルミニウム・ベリリウム・その他の塩はマグネシウムによって還元されてメタルの中に溶け込む。

7.2 弗化物

弗化ナトリウムと弗化カリウムはマグネシウムによって激しく還元される。リチウムとアルカリ土類金属の弗化物も若干ではあるが還元されると考えられる。希土類元素の弗化物も幾らか還元されるが塩化物の場合程ではない。トリウムの弗化物は非常に良く還元される。ジルコニウム・ベリリウム・アルミニウム・マンガ・亜鉛の弗化物もマグネシウムによって還元される。

7.4 酸化物

マグネシウム以外の酸化物は程度の差はあるが、全てマグネシウムによって還元される。カリシウム・ランタン・トリウムの酸化物は最も安定であるので還元されない。一般的に水溶性の物質は熔融塩浴に可溶であるが、酸化マグネシウムはアルカリ金属やアルカリ土類金属の混合浴には殆ど溶けない。

以上の様な結果から、電気分解浴の組成はNaClとKCLに富む浴にBaCl₂とCaCl₂を加えて比重を重くし、これに余り多くないMgCl₂を加えた浴が適当であるとの結論に達した。

浴組成の一例を挙げると、CaCl₂40%, NaCl30%, KCL20%, MgCl₂10%である。

KCLとNaClは浴の中で複塩を形成しMgCl₂が分解してMgOになるのを防ぐ。LiClが比重は軽い浴

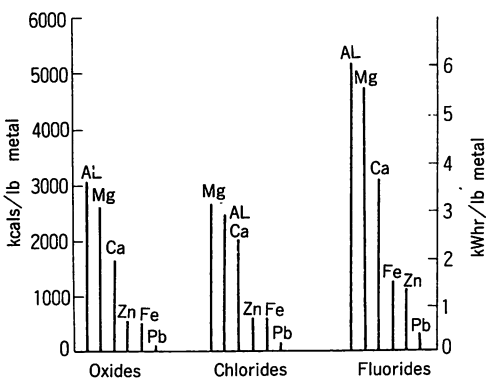


図-6 各種化合物からその金属1ポンドを分離するのに要するエネルギー

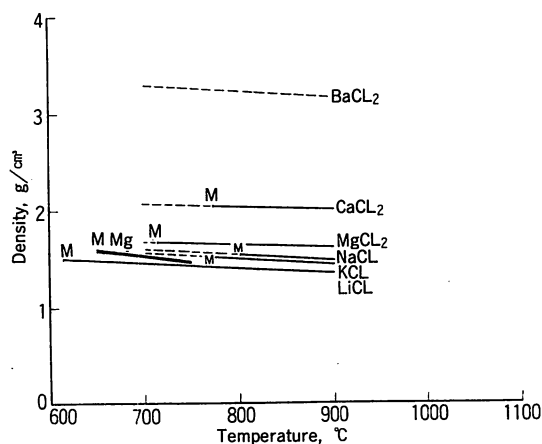


図-7 マグネシウム及びアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物の融点と比重

の電気伝導度を高める目的で添加される。無水塩化マグネシウムは713°Cで溶けるが電気伝導度は低い。電気伝導度はLiCl/NaCl/KCl/CaCl₂/BaCl₂/MgCl₂の順に低くなる。各種金属の塩化物の温度と比重の関係を図-7に示す。

8. 各種のマグネシウム製造方法

各種のマグネシウム製造法の簡略化したフローシートを図-8に示す³⁾。

9. 結言：資源としてのマグネシウムの問題点

大量生産に適した電気分解法では大量の塩素ガスが副産物として発生する事は前述したが、有機化学の分野での塩素ガスの使用が、二次公害の元凶として嫌われている昨今では、この塩素ガスを有効に利用できる

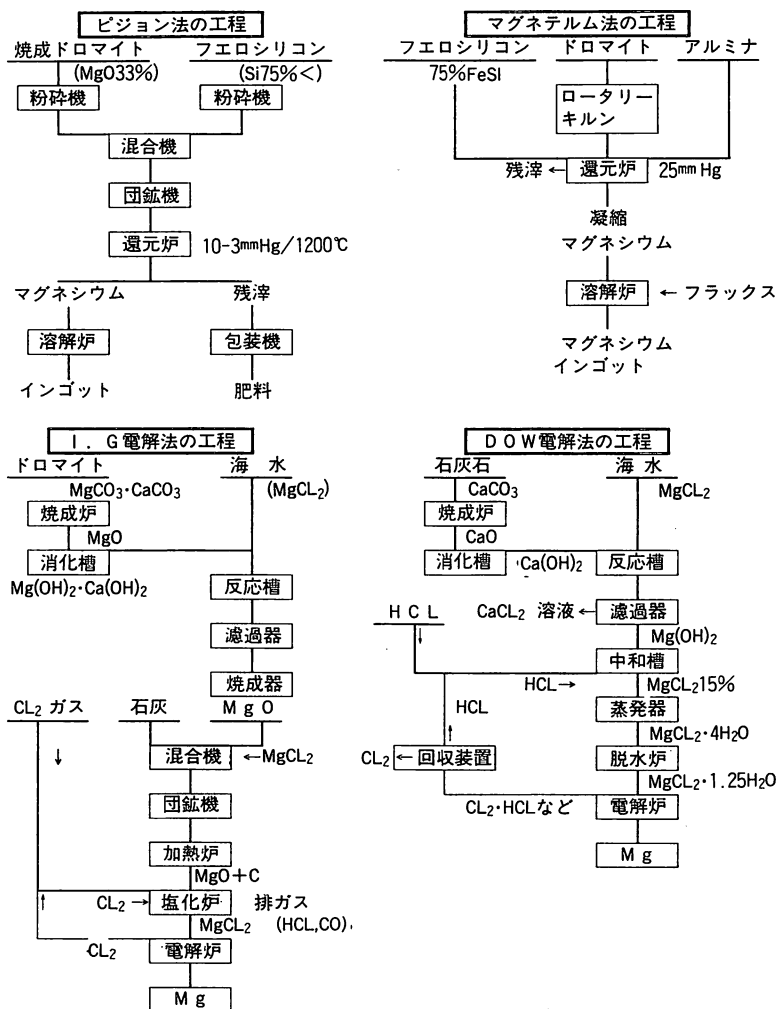


図-8 各製造法のフローシート

用途は少ない。従って、この塩素ガスを海水中に放棄しても採算に合う様な高効率・低エネルギーの製造方法が待たれる。

アルミニウムに対して、その比重差のままに、強度的にも3分の2の強度しか持たない材料であるマグネシウムは砂型鑄物の形態で使用される事が多かった。展伸材や圧延材材料に関する情報と知識が少ない為に技術者が自信を持って使用出来る環境にはなっていない。

特に、マグネシウム材料を使用する場合に必要な電気化学的な腐食を防ぐ為の手法が十分に理解されていない。不注意による火災や爆発を起こして人的損害を経験した過去の経験や瞬間的に燃焼させる為に酸化剤を添加して燃やしたフラッシュのイメージがマグネシウムは危険な物質であるとの迷信を造り上げてしまった。

マグネシウムは金属であり、溶けた状態とか、吸湿した微粉末でない限り決して危険な物では無い。

乾燥した粉末に火をつけても、粉殻が燃える様な状態で燃えるだけである。大量の水溶性切削油を使用して切削加工する様な場合は、切粉を燃やそうと思っても簡単には燃えるものではない。

今一つの問題点は供給される素材の形態がインゴットである事である。押出材料や圧延材料の供給はダウケミカルに注文して数週間ないし数ヶ月の納期が無ければ入手出来ない。又、アルミニウムの様に簡単に圧延や鍛造が出来ない(常温での1面は底面1面のみ)ので加熱しつつ圧延するとか、所定の圧下率で加熱～鍛造を繰り返す必要がある。

しかし、押出部材は量がまとまれば鑄物よりもKg単価は安くなるので、今後はこの様な材料を使用する考えが必要であろう。

材料コストの面からは、現在のアルミニウムとはとても競争出来るものではない。異常な迄のアルミニウムの安値もどこまでも続くとは考えられないが、大量に使用される為には40万円/トン前後での安定供給が望まれる。

マグネシウム合金としての添加元素は: Li, Be, Al, Si, Ca, Mn, Zn, Zr, Ag, La, Ce, Nd, Th等であるが、耐食性に悪い影響を与えるFe, Cu, Ni, 等もごく少量含まれる。

Feはマンガンで処理する事によってFeAlMnの金属間化合物として沈降させて除去できるが、CuとNiはマグネシウムに良く溶け込むので、除去する方法が無い。従って、アルミニウム材料のスクラップの混入があってはならない。又Ni, Cr系のステンレスを工具として使用してはならない。耐食性を良くする為に、ダイカスト用のマグネシウム地金の中の鉄は40ppm以下に規制されている。このレベルに鉄分を押えて置く為には、再溶解時や再生溶解時に十分な注意が必要である。鑄物用合金では電位差の大きい添加元素が用いられるので規制は無い。

上述した様な理由から、マグネシウムを鑄造したり加工したり出来る業者は世界的にも少なく、裾野の狭い業界と言える。裾野の狭い事が技術情報の広がりを抑制し、誤った知識を是正出来ないままに放置する結果となっている。需要があれば増産すると言うメーカーサイドと供給不安が無ければ使用したいと言うユーザーサイドの行き違いは直りそうもない。

製品の製造手法も従来のままの砂型鑄造法、ホットチャンバーダイカスト、コールドチャンバーダイカスト、低圧鑄造法等から、最近ではプラスチックの射出成型手法に似たチキソトロピックモルディング法の良さが提起されている。自動給湯機等のプロセスの自動化が完成し、材料としての量とコストが安定して、新手法による健全で安価な製品が供給される様になれば、マグネシウムにも、新しい未来が開けるであろう^{3,6)}。

参考文献

- 1) Principles of Magnesium Technology E. F. EMLEY pergamon Press 1966.
- 2) マグネシウム資源とマグネシウムの製造方法素材物性学雑誌 第3巻 鷹城一夫 1990.
- 3) マグネシウムマニュアル 日本マグネシウム協会1991年、1992年.
- 4) "From Past to Future" IMAレポート 1990 N. F. Petersen.
- 5) 科学百科事典 1990.
- 6) 現在用いられているマグネシウムの応用例 アルトビア 1985 Vol 15 No 7 July 鷹城一夫.
- 7) マグネシウムダイカストの動向調査研究 日本ダイカスト協会 平成5年3月.