マグネシウムの製錬／溶解・鋳造

Smelting/alloying/casting of magnesium

伊藤 茂*

Tsutomu ITO*

1. マグネシウムの資源¹⁾

マグネシウム (Mg) は、地球上で 8 番目に豊富な元素であり、地殻の約 2.5% を占める。また海水中には Mg 元素として約 0.13% 溶解しており、800 トンの海水から約 1 トンの Mg が採れる。わが国ではドロマイトが豊富に産出し、栃木県、岐阜県が鉱石産地として著名で、約 20 年前まで熱還元法によるマグネシウム製錬の原料として使用された。表 1 に Mg を含有する主な資源の組成と Mg 含有率を示す。

1.1 マグネシウムの製錬と加工工程

Mg は大別すると熱還元法と電解法の 2 つの方法によって製造されており、純 Mg は主にアルミニウム用合金添加剤、鉄鋼の脱硫剤などに利用され、また Mg の合金地金は各種成

形加工品として利用されている。図 1 に Mg の製錬から加工までのフローシートを示す。全世界における Mg 需要量 (2007 年) は約 86 万 t/年であるが、その 75% は中国における熱還元法 (ピジョン法) によって供給されている。

1.2 溶融塩電解法²⁾

塩化マグネシウム (MgCl_2) を含有する混合溶融塩 ($\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-CaCl}_2$) を電気分解することによって、鉄陰極に溶融 Mg が、黒鉛陽極に塩素ガス (Cl_2) が得られる。一般に電解法は熱還元法に比べて工場の生産規模が大きく、3~6 万 t/年以上である。主原料の塩化マグネシウム (MgCl_2) は、主に次の 3 種類の形態のものが利用されており、実用化企業名とともに示す。なお、チタンの製錬工場において塩化チタンの還元剤として Mg を利用している場合は、副生物と

表 1 Mg の資源と Mg 含有率

名称	組成	色／光沢	比重	Mg %
ペリクレーズ Periclase	MgO	白／真珠	3.6	60
ブルーサイト Brucite 水滑石	Mg(OH) ₂	白／真珠	2.4	41
マグネサイト Magnesite 菱苦土石	MgCO ₃	白／絹	3.0	28
かんらん石 Olivine	(MgFe)SiO ₄	褐緑色／ガラス	3.6	28
蛇紋石 Serpentine	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	黒緑／半透明	2.6	26
滑石 Talc	3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O	白／真珠	2.7	23
キーゼライト Kieserite 硫酸苦土石	MgSO ₄ ·H ₂ O	無・白／半透明	2.6	17
ドロマイト Dolomite 苦灰石	MgCO ₃ ·CaCO ₃	白／真珠	2.9	13
カーナライト Carnallite 光ろ石	MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O	無／乳白色	1.6	9
鹹水 Brine	NaCl·KCl·MgCl ₂ などの溶液	—	—	0.7~4
海水 Sea water	NaCl·KCl·MgCl ₂ などの溶液	—	1.03	0.13

図 1 マグネシウムの原料から加工品までのフローシート

* 伊藤技術士事務所 (〒 328-0024 栃木県栃木市樋ノ口町 130-40)。ITO Professional Engineering Office (130-40 Hinokuchi-cho, Tochigi-shi, Tochigi 328-0024)。

受付日：平成 21 年 4 月 13 日 受理日：平成 21 年 6 月 4 日

して無水塩化マグネシウムが生成するので、電解法により Mg を内製している。

(1) 部分含水の塩化マグネシウムを原料とする方法： $\text{MgCl}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (Dow Chemical, USA)

(2) 高純度無水塩化マグネシウムを原料とする方法：溶融 MgCl_2 で酸化マグネシウム MgO が 0.05% 以下の原料 (US-Magnesium (USA) ; Norsk Hydro (Norway & Canada) ; Noranda (Canada)) ; 国内, 海外のチタン製錬工場

(3) カーナライトを原料とする方法：溶融 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (Dead Sea Magnesium (Israel) ; Solikamsk (Russia) ; 民和マグネシウム (中国))

1.2.1 電解法の特徴

Mg 電解法は非常に高度な塩素コントロール技術が求められるので、総合化学会社が実施している場合が多い。特に無水塩化マグネシウムを製造するための高温での塩化反応技術および電解炉から発生する塩素の回収・漏れ防止技術は有毒ガスの取扱いという公害対策が重要である。無水塩化マグネシウム製造技術について、現在稼働している US-Magnesium 社の工程を図 2 に示すが、主な特徴を挙げると以下の通りである。

(1) ブライン (鹹水) 中に含まれる Mg と塩素含有率を高める (元の Mg 濃度は 0.42% であるが、商業生産上必要とされる濃度は 8.5% 以上) ことが必要であり、工場近くの Great Salt Lake の場合 3 か所の蒸発用塩田がある。

(2) 予熱器、スプレードライヤーにより濃縮・脱水し、粉末状の 92% 品位 MgCl_2 を製造するが、この段階で水分はおよそ 5%, MgO が 3% 残留している。

(3) 残留水分, MgO 並びに不純物 (臭素, 硫酸塩, アルミニウムと重金属の塩類) を除去するために煉瓦張り槽内で電熱溶融し、カーボンと塩素を導入する。さらに溶融 MgCl_2 を反応槽に移送、塩化反応により MgO を 0.05% 以下に制御

図 2 US-Magnesium 社の無水塩化マグネシウムの製造工程

して電解浴に供給する。

(4) 電解条件は、浴温度 650~710°C, 電圧 4.5~6.0 V, 電流効率 10~12 kWh/kg-Mg である。

1.3 熱還元法³⁾

現在、中国において大量に生産されている Mg の製造方法はけい素還元法で、発明者の名前をとってピジョン (Pidgeon) 法と呼ばれている。国内では独自技術により 1956 年に古河マグネシウム (栃木県小山市) および 1966 年に宇部興産 (山口県宇部市) によって同法が実用化されたが、現在は同事業から撤退した。中国のピジョン法による Mg 生産は日本の技術指導によってスタートしたが、現在、中国独自のプロセス改良が進行中のようなのである。原料ドロマイト ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) を約 1100~1300°C で焼成して得られるドライム ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) と、75% 以上のシリコンを含有するフェロシリコン (Fe-Si) の粉末を混合後、団鉱にする。水平タイプの耐熱反応管 (Retort) 内に装填し、温度約 1200°C, 真空度 1.3 Pa (0.01 Torr) において反応させると、Mg 蒸気が低温部 (380~520°C) に結晶状に凝縮し王冠状固体 (クラウン) として得られる。焼成および真空還元の反応式を示す。

(1) ドロマイトの焼成反応：

(2) 焼成ドロマイトとフェロシリコンとの還元反応：

1.3.1 ピジョン法の特徴

(1) ドロマイト中の不純物 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 は、焼成によって得られるドライム ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) の反応性を低下させる。 Na_2O , K_2O などのアルカリ分は Mg と同様に還元されて凝縮し、Mg 結晶の取扱い中に着火、酸化ロスの原因となる

図 3 ピジョン法の熱還元炉

図 4 マグネシウムの凝縮部

表2 Mg 地金品位

製法	Al	Cu	Fe	Mn	Si	Ni	Zn	その他分析元素	Mg
ピジョン法	0.003	0.001	0.0018	0.003	0.015	0.0010	0.008		99.96
ピジョン法	0.003	0.001	0.0016	0.003	0.005	0.0010	0.005		99.98
電解法 DSMg 代表分析値	0.01	0.001	0.03	0.005	0.003	0.001	0.001	Pb,Sn,Ca,Ti,Zr	99.80
電解法 DSMg low Fe	0.005	0.0005	0.006	0.003	0.0005	0.001	0.0005	Pb,Sn,Na,Ca,Ti	99.95
電解法 DSMg 高純度 99.96	0.001	0.0003	0.03	0.002	0.001	0.0003	<0.0010	Pb,Sn,Na,Ti,P,N	99.96

ので、鉍石品位の確認が重要である。

(2) 還元剤のフェロシリコン価格は製造コストに占める割合が最も大きい。Si 含有率が 75% 以下の品位の場合、還元反応の収率を低下させる。

(3) 反応レトリートは遠心鑄造された 28Cr-15Ni などの耐熱鋼が使用され、耐久寿命数 (240~270 日) は製造コストに影響する。

(4) 装入原料約 200kg 当たり 12 時間サイクルでの Mg 収量は約 34kg である。装入原料約 430kg での長期操業試験結果によると、24 時間サイクルで約 75kg の Mg 収量である。

(5) バッチ操業であるため、人件費の負担が大きい。中国での人件費は最近アップしており、安い人件費のメリットが低下し始めている。

(6) 電解法に比べピジョン法は技術的に単純であるため事業化しやすい。生産規模も一工場当たり、数百トンから 1 万トンレベルで生産可能である。設備費は電解法の 15,000 ドル/t-Mg に対して 1,200-1,500 ドル/t-Mg と 1/10 である。

(7) 中国では公害対策 (防塵、石炭燃焼による排ガス、SOx など) が強化され、同時に原材料の高騰、人件費対策、高効率の生産技術開発、競争力のある供給安定性が課題となっている。

図 3 にピジョン法の熱還元炉、図 4 にマグネシウムメタルの凝縮部を示す。

1.4 マグネシウム地金の品質

表 2 にピジョン法および電解法による Mg 地金の分析値の例を示す。ピジョン法による Mg は電解法による地金に比べ、純度が高い。電解法では電極に鉄を使用するため Mg 地金中の Fe の混入量が増える。一般に Fe 含有量はピジョン法地金の 10 倍多い。ただし、現在、電解法による高純度 Mg 規格品も提供されており、デッドシーマグネシウム社 (D.S.Mg) の最近の分析例を載せた。

2. 構造材用途のマグネシウム合金⁴⁾

Mg は合金化することによってその強度、鑄造性、成形性などが改善される。合金は構造材として利用が進められ、特に一体成形、軽量化、薄肉化の要望の強い需要分野での利用促進が期待されている。国内における Mg 合金の用途は、自動車などの輸送関連部品、ノートパソコン、携帯電話、デジカメなどの情報電子関連部品や光学機器、あるいはチェーンソーなどのアウトドア用品、自転車関連部品などがある。2007 年における国内の構造材用途 (12,000t/年) の内 81% はダイカスト、9% はチクソ成形である。その他、Mg 合金の圧延・押出材への利用、あるいは重力鑄造分野における消費が

表3 Mg 合金種とその代表的組成例

	%Al	%Mn	%Zn	%Si	%Cu	%Ni	%Fe	%Zr	%RE	%Y	%Ag
AZ91D	9.0	0.17	0.7	(0.05)	(0.025)	(0.001)	(0.004)				
AM60B	6.0	0.26	(0.2)	(0.05)	(0.008)	(0.001)	(0.004)				
AM50A	5.0	0.28	(0.2)	(0.05)	(0.008)	(0.001)	(0.004)				
AM20	2.1	0.20	(0.2)	(0.05)	(0.008)	(0.001)	(0.004)				
AS41B	4.3	0.35	0.10	1.0	(0.015)	(0.001)	(0.0035)				
AS21	2.2	0.2	0.2	1.0	(0.008)	(0.001)	(0.004)				
AE42	4.0	0.1	(0.2)		(0.04)	(0.001)	(0.004)		2.5		
AZ91E	9.0	0.2	0.7	(0.20)	(0.015)	(0.0010)	(0.004)				
ZE41			4.2					0.7	1.3		
EZ33			2.5					0.6	3.3		
QE22								0.6	2.5		2.5
WE54								0.6	3.5	5.3	
AZ31	3.0	0.2	0.7								
AZ80	7.8	0.2	0.2				(0.004)				
ZK60			5.5					0.6			
WE43								0.5	3.0	4.0	

□：成分の平均値，()：不純物規制値

10% である。

表 3 に各種 Mg 合金とその代表的組成例を示す。

2.1 合金成分の効果^{1),5)}

構造材用 Mg 合金は、ダイカスト、砂型・金型鑄造、押出、圧延材などの形で使用される。目標の材料特性を得るために、各種合金成分が添加される。添加元素と主な効果について示す。

- ・[強度、鑄造性の改良]：アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn)
- ・[耐食性の向上]：マンガン (Mn)
- ・[耐熱強度の向上]：希土類と重希土類 (RE= ミッシュメタル (MM)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、ガドリニウム (Gd) など)、イットリウム (Y)、アルカリ土類 (カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr))、銀 (Ag)、けい素 (Si)
- ・[結晶微細化]：ジルコニウム (Zr)、ただし、Al 含有合金では結晶を粗大化する。
- ・[酸化防止効果]：ベリリウム (Be)、カルシウム (Ca)
- ・[脱 Fe 効果]：マンガン (Mn)、ジルコニウム (Zr)

次の成分は耐食性、延性を低下させるため抑制すべき元素である。

- ・[耐食性の阻害]：ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、コバルト (Co)
- ・[延性の阻害]：ナトリウム (Na)、カリウム (K)、バリウム (Ba)

図5 マグネシウム合金の製造工程

なお、合金種の表示法は ASTM 規格による場合が一般的であり、代表合金成分元素の表示例は以下の通りである。

A=Al, Z=Zn, M=Mn, S=Si, R=RE, E=MM, W=Y, Q=Ag,
J=Sr, X=Ca, K=Zr, C=Cu, P=Pb, H=Th

図5にMg合金の製造工程の一例を示す。

3. マグネシウムおよび合金の溶解設備

マグネシウムの溶解に使用される設備は多くの場合、鉄鋼材料が使用されている。一方で、Mgの耐食性に影響を及ぼす成分(Fe, Cu, Ni)がMg溶湯中に混入しないよう留意が必要である。

(1) **溶解炉**：国内、米国ではガス加熱炉が、多く利用されており、高い溶解速度が得られ生産性に優れている。炉温の制御を容易にするために上下2段のバーナを使用している例もある。炉には排気ガス用煙突を取付ける。ヨーロッパでは炉温の均一化、制御が容易な、電気抵抗加熱炉が主流である。溶解炉の上部には、るつぼからの排ガスを吸引する可動式フードが取り付けられ、ガス中和塔に接続されている。

(2) **るつぼ**：マグネシウムおよび合金溶解用るつぼは、Niを含有しないクロム鋼の圧延材または低炭素鋼圧延材の溶接構造体を使用する。国内では溶融アルミニウムめっき処理(アルミニウム溶湯中に浸漬後熱処理し、鋼に拡散させる方法)により耐酸化性を改善したるつぼが使用されている。るつぼの肉厚は溶解重量によって変わるが、目安としては10~50kg, 300~500kg および 1500~2000kg 重量の場合、それぞれ5~10mm, 20~30mm, 25~40mm 付近である。

バーナ加熱の場合、炎の当たる位置が偏らないように、炉内でのるつぼ設置位置を定期的に変える。るつぼフランジ部は後述する酸化防止の観点から、るつぼ蓋との密着性を確保するために、変形防止用リブ付け、炉体との間に断熱材の設置、などに配慮する。るつぼの使用履歴と検査記録を管理し、廃棄基準を定めておく。

(3) **るつぼ蓋**：るつぼ蓋は1500kg重量の場合、板厚10mm以上でフランジ付構造が一般的であり、変形防止のためにリブ補強をする。蓋には溶湯の精錬・撹拌作業が行いやすいように、比較的大きい精錬作業ドアと注湯作業用ドアがあり、その他保護ガス導入および熱電対セットポートなどが

図6 溶解るつぼと撹拌機設置の概要

作業しやすい位置に配置されている。精錬作業ドアは「材料の装填」、「フラックス散布」、「るつぼ内の除滓作業」、「傾斜型撹拌機の装入」などの作業口として利用され、注湯作業ドアは「メタル移送管の装着または汲出し作業」口として利用される。その他外気の侵入防止のため、例えばるつぼフランジと蓋との合せ部には断熱性ガスケットを使用する。

(4) **温度計**：熱電対を炉内と溶湯内にセットし、安全管理並びにプロセス管理上のデータを記録する。

(5) **撹拌機**：精錬工程では回転速度が60~300rpmの回転子から非常に微細なガス泡を分散噴出させる撹拌機が用いられることが多い。図6にるつぼ内でのセット状態を示す。

駆動源として、エアモータ式と電気モータ式が使用されている。前者は音が大きく騒音問題があるものの、大型でパワーがあり、また、アースの必要性がないのでフラックスを使用する溶解工場によく使われる。後者は小型で取扱いやすいが、フラックスの付着により吸湿すると感電の恐れがあり、覆いなどの対策が必要である。フラックスレス溶解の作業場

図7 マグネシウム用溶解鑄造治工具類

(a) フラックス散布, (b) 湯面滓, フラックス除去, (c) るつば内壁滓落し, (d) スラッジ除去, (e) ホスホライザ, (f) スリット付ひしゃく

では後者が一般的である。攪拌による溶湯表面の乱れを少なくするように攪拌速度、るつば直径に対する回転羽根の大きさと形状を選定する。また、回転子からの導入ガス量とガス泡サイズならびに溶湯全体への噴出法などを検討して脱ガス効率を向上させる。

(6) 合金成分添加容器、汲みひしゃくその他工具類：合金成分はホスホライザに入れ溶湯中に保持しながら溶解し、添加率を安定させる。溶湯の柄杓による手動汲出しでは、じゃま板付を使用し、滓などの混入を防止する。溶湯表面上の滓の除去具などの治具とともに図7に形状例を示す。

3.1 溶解作業

Mgの溶解作業では金属の酸化を抑え、不純物が混入しないように配慮する。さらに酸化ロスをできるだけ少なくするよう作業する。以下に、溶解作業時に留意すべきことを記す。

(1) 酸化防止

溶融したマグネシウムは大気中の酸素と反応して着火・燃焼し、白色の酸化物MgOを生成する。空気中の湿気（水分）は酸化反応を加速させる。静止状態の湯面では表面皮膜があるので反応は局部に限られるが、攪拌などにより湯面を乱すことによって着火面積は急速に拡大する。

(反応)： $\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$ ；

(2) 酸化防止：フラックス；保護ガス

原料の加熱、溶解工程での金属酸化を少なくするために、フラックスによるカバーリング、保護ガス雰囲気による湯面保護が適用される。ただし、フラックスの残留はトラブルの原因になる。表4に酸化ロスの発生する原因と対策例を工程別に示した。

(3) 不純物混入

シリカ(SiO_2)成分を含有する断熱材（特にファイバ状のシリカを圧縮成形し、バルク状にしたもの）はMg溶湯に接触すると、容易に発熱しながら反応して不純物のけい素(Si)が増加する。

(反応)： $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$

(4) 不純物混入

るつば内壁などに生じた酸化鉄が溶湯中へ落下・蓄積すると、不純物(Fe)の含有量が増える。るつば内壁の異物除去、定期的な炉外における水洗クリーニングが重要である。るつばの溶融アルミニウムめっき処理はるつば内壁の酸化を低減する効果がある。ただし、ジルコニウム(Zr)含有合金ではAl-Zr化合物が生成するので使用上の注意が必要である。

(反応)： $\text{Mg} + 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} + 2/3\text{Fe}$ ；

(5) 塗型剤

滑らかな外観表面の鋳塊を得るために、鋳型には断熱性のある塗型剤（例えば、タルク 20+ ほう酸 1+ 松やに 2 の水溶液）を加熱・塗布し、吸湿させないように保温しておく。酸化鉄、異物の落下・付着を防止し、鋳型を常に清浄に保持する。

(6) 溶湯の着火・燃焼のリスク

Mg合金の溶解作業において、溶湯の酸化・燃焼は共晶温度または固相線温度以上の温度で始まる。AZ91合金では約430℃である。燃焼が始まると局部的に温度が上昇し、加速度的に酸化燃焼が進行する。さらに、るつば内への空気の入によって酸素供給が継続されることや、溶湯の対流により溶湯表面の酸化膜が破れると、さらに酸化・燃焼が持続する。

したがって、防燃、酸化防止法としては、

- ・溶解速度を速めて溶解時間を短縮する、例えば、熱供給能力の大きい炉を使用する
 - ・固形Mg、小さい形状物は溶融Mg中に強制的に押込み、溶解速度を速める
 - ・るつば蓋をセットし、溶湯表面と空気の接触機会を少なくする
 - ・るつば直径を小さく（深さの1/2以下）し、露出する溶湯表面積を小さくする
 - ・溶湯の保持中はるつば下部の温度を低めにして対流を抑え、湯面の酸化皮膜を破壊させない
 - ・酸化防止用保護ガスなどを溶湯表面近くに供給し、上昇気流による保護ガスの放散を防ぐ
 - ・るつばと蓋との密閉性を維持する
 - ・減圧後不活性ガス雰囲気中に置換して溶解する
- などの対策が採られている。

ただし、これらの対策は溶解コスト、量産性、設備コスト、要求品質などを考慮して取捨選択して実施することが必要である。図8には燃焼しやすいMgビレットの外削ドライ切削粉(ドライコ)を、後述のフラックスを使用する溶解・精錬の様子を示す。るつば蓋があることにより酸素とドライコとの接触機会が抑制され、さらに、見かけ比重の軽いドライコを傾斜設置型の攪拌機により溶湯中に強制的に押込み溶解することで、燃焼防止のためのフラックス使用量を抑え、高い溶解歩留まり(97%以上)でビレットとして再使用可能とした。

(7) 注湯

密閉タイプの注湯機により溶湯を鋳型へ鑄造する。その他保護ガスでカバーしながら炉から傾注する方法、あるいは汲みひしゃくなどが利用される。

5

表 4 溶解時のメタルロス

メタルロスの発生時期	要 因	対 策
①溶け落ち前の酸化によるメタルロス	1. チャージ材料の比表面積	a. 小さい形状品の別途添加
	2. 材料の付着水分	b. 予熱温度×時間の適正化
	3. 空気中の湿度管理	c. 脱湿環境, 風通し環境
	4. 過大な材料装填窓面積	d. るつばカバーの二重窓; 開閉時間の短縮
		e. るつば内へのエア進入防止
		f. 原料装填面積を小さくするシュータを設置, 速やかに溶湯に溶解
	5. 溶融メタルの露出面積	g. 溶湯の露出面積の小さい深鍋タイプ利用
		h. 湯面近傍への保護ガスチャージ
		i. メタル湯面保護ガスの放散防止じゃま板設置
	6. 材料の溶解速度	j. 熱源を増やす: バーナ本数を増やす; 攪拌
②溶解した後の酸化によるメタルロス	7. 雰囲気ガスの対流	k. 内壁部に中間カバーをセット
	8. 溶湯対流と不均一温度	m. じゃま板等をセットして湯面を静止・安定化
	9. 不適切な合金添加条件 (温度, 攪拌機, 湯面の動き抑制, 材料の大きさなど)	n. 合金添加具: フォスフォライザの利用
		o. 高温保持時間の短縮
		p. 湯面近傍への保護ガスパージ
	10. 合金化終了後目的温度まで緩慢な降下	q. 炉底温度を下げ脱 Fe 促進; 強制空冷
③溶解滓の分離除去時のメタルロス	11. 湯面酸化皮膜に付着随伴して持ち出されるメタル	r. 攪拌時の酸化皮膜発生量低減
		s. メタルのホールディング時間の短縮
	12. るつば底部に沈んだ酸化物, 金属間化合物, フラックスに随伴して持ち出されるメタル	t. 溶解初期~中期におけるメタル酸化防止
		u. チャージ原料の清浄管理

1. 切粉の湯面上装填と炉蓋

2. 切粉の溶湯内押込とゆるい攪拌

3. 攪拌とフラックス精錬

図 8 マグネシウム合金切削粉のフラックス精錬・攪拌の様子

4. 溶解・精錬用フラックス (溶剤) ^{1),6),7)}

Mg および Mg 合金を溶解・精製する場合, 一般にフラックスを用いることが多い。溶解歩留まりを向上させ介在物の少ない清浄な溶湯を得るために, フラックスの機能を理解し

て使用しなければならない。

フラックスは通常次の二つの機能を持っている。

(1) 酸化防止作用: 溶湯表面と空気とを遮断して溶湯の酸化・燃焼を防ぐ。

(2) 精錬作用: 原料と溶湯中の酸化物, 窒化物などの不純

表5 Mg フラックス組成と特徴

分類	MgCl ₂	KCl	NaCl	BaCl ₂	CaCl ₂	MgF ₂	CaF ₂	MgO	特徴	開発社番号
溶解用 (M)	34	55		9			2			Dow230, FM110 A
		57		12.5	28		2.5		希土類元素含有合金用	Dow220, FM140
	(Dow310 と混合併用して使用, Mn 添加用フラックス)					MnCl ₂ =76	13	11	Mn 添加用	Dow 320
	50	24	24				2			FM110C
	10	20	30		40					MEL-MZ
(M)+(R)	48	20		23			5	4	ダイカスト再生	Dow234, SK432
	29	37		9			12	13		SK13
精錬・カバー用 (R)	50	20					15	15		Dow310, FM130
	34	7	10		15		21	13		MEL-E
			8	37	19	25			希土類元素含有合金用	重質フラックス
		23	15	37		25			希土類元素含有合金用	重質フラックス
		9	26		41	24			希土類元素含有合金用	重質フラックス
防燃用散布粉末	S (25)+MgF ₂ (75); S (28)+H ₃ BO ₃ (62)+NH ₄ BF ₄ (10)									溶湯表面散布

表6 フラックス成分の物性値

分類	化合物	分子量	比重	融点 (°C)	沸点 (°C)
塩化物	MgCl ₂	95.22	2.31	714	1418
	KCl	74.56	1.98	772	1437
	NaCl	58.45	2.16	801	1465
	CaCl ₂	110.9	2.15	772	>1600
	BaCl ₂	208.27	3.1	960	1560
	MnCl ₂	124.84	2.98	650	1190
ふっ化物, 酸化物 ほか	MgF ₂	62.28	3.15	1263	2332
	CaF ₂	78.08	3.18	1402	2500
	NH ₄ BF ₄	104.84	1.87	238	分解
	MgO	40.3	3.65	2825	3600
	S	32.06	1.96	113	445

物を吸収・沈降させ溶湯から分離する。

Mg および Mg 合金の溶解・精錬用フラックスの組成例を表5に、またフラックス成分の物性値を表6に示す。フラックスは一般に塩化マグネシウム (MgCl₂) を主成分とし、アルカリ金属とアルカリ土類金属の塩化物、ふっ化物、酸化物の混合塩である。

MgCl₂ は酸化物 (MgO) や窒化物を吸収する作用と着火防止効果が大きい。その他の塩化物は主に混合塩の熔融温度を

下げ、流動性を増す効果、あるいは表面張力を溶湯よりも小さくすることで被覆作用を与える。また、塩化バリウム (BaCl₂) や塩化カルシウム (CaCl₂) は比重が大きいので滓の分離・沈降を速める効果をもつ。

さらに、ふっ化マグネシウム (MgF₂)、ふっ化カルシウム (CaF₂)、酸化マグネシウム (MgO) は融点が高く、フラックスに粘調性や固化凝集性を与え、残留フラックスを溶湯から分離しやすくする。

(1) 溶解用フラックス (表中で (M) 表示) と呼ばれるものは非常に流動性があり、したがって溶湯表面を被覆する作用があるので酸化防止に有効である。当フラックスは精錬作用もあるが流動性がよすぎるため溶湯との分離が難しく、鋳造時に鋳塊あるいは鋳物に混入する危険がある。

(2) 精錬用フラックス (表中 (R) 表示) と呼ばれるものは、溶解用フラックスに MgF₂, CaF₂, MgO などの粘調剤を多量に添加することにより、フラックス自体に固化性を持たせたもので、溶湯との分離性に優れている。溶湯に散布して攪拌すると、初めはある程度流動性を持ち、やがて溶湯中の酸化物、酸化皮膜、窒化物、滓、さらに残留している溶解用フラックスを吸収して沈降する。

同時に溶湯の酸化を防ぐ。注湯作業時には容易に分離除去できるのでフラックスの混入のリスクが低い。なお、表中で (M+R) 表示フラックスは (M) と (R) の中間的作用をもつ。

5

(3) 特殊用途フラックス (表中で希土類元素含有合金用と表示) は, 例えば合金成分中に金属カルシウム (Ca), 金属ストロンチウム (Sr), 希土類元素のセリウム (Ce), ランタン (La), ネオジウム (Nd), プラセオジウム (Pr), ガドリニウム (Gd), あるいはイットリウム (Y) などを含有する合金に使用する。これは, MgCl_2 が塩化反応により前述の元素歩留まりを低下させるため, この種のフラックスは, MgCl_2 の代わりに重質系成分 CaCl_2 , BaCl_2 を含有するが, 着火防止性はやや劣る。

(4) フラックスの保管, 使用上の注意としては, 塩化物は吸湿性が強いので, 密閉容器に保管し, 必要量を使用する。吸湿したフラックスは性能が劣化し, Mg 溶湯中に水素ガスを増やす恐れがある。

5. 合金化

純 Mg に各種合金成分を添加して目的の合金を調製する場合, 以下に示すインゴット, 母合金あるいは化合物で添加する。添加の際の留意点も同時に示す。

① Mg 地金は有害不純物 (Fe, Ni, Cu, Si, Sn, Ca, Na, K, Pb など) が成分規格以下であること。

② アルミニウム (Al) 地金は 99.9% 以上のものを使用する。溶解は容易である。

③ 亜鉛 (Zn) 地金は 99.9% 以上のものを使用する。溶解は容易である。

④ マンガン (Mn) は Al-10%Mn 母合金, Al 粉末と Mn 粉末混合体 (Al80+Mn20) をブリケット化したものが主に使用され, 約 700~720°C で添加可能である。金属 Mn 単体の破砕片で添加する場合もあるが, 溶解に要する時間が長くなる。また, 海外では塩化マンガンも利用されている。

⑤ ベリリウム (Be) は Al-2.5%Be 母合金を使用する。

⑥ 銀 (Ag) は金属粉を溶湯内部で溶解する。

⑦ カルシウム (Ca) は粒状体を溶湯から浮上させずに, 酸化防止ガス雰囲気下で溶かす。フラックスを使用する場合は MgCl_2 を含有しないタイプを使用する。

⑧ 希土類元素 (RE) は, 金属 RE を添加する場合は 720°C 以上の温度で溶解可能であるが溶解時間を要する。一般に融点を下げるために Mg -20~30%RE の母合金を使用する。フラックスを使用する場合は MgCl_2 を含有しないタイプを使用する。

⑨ ジルコニウム (Zr) は Mg との母合金 (例えば約 Mg -30%Zr の Zircmax[®] など) を使用する。添加温度は高く, 約 750~800°C である。添加作業はるつぽ底部を治具でゆっくりこすりながら溶かし込む操作で, パドリング (paddling) といわれる。 K_2ZrF_6 -KCl 混合塩を Mg 溶湯に添加する方法もあるがコスト的に不利である。

6. 脱ガス⁶⁾

Mg の溶解原料として細片, 薄肉材などを使用した場合は, 比表面積が大きいため表面酸化物, 水酸化物の総量が増え, 水素ガスが導入されるリスクが大きい。特に, 切削剤や油などの付着した切粉あるいは, 屋外保管により腐食した切削剤を使用した場合は, 精錬後の鋳塊表面部にガスふくれが生じ

図9 純マグネシウムの脱ガス試験

る場合があり, 精錬・脱ガスの処理時間を延長する必要がある。ふくれを発生した鋳造テストピースからの抽出ガス量は 20 $\text{cm}^3/100\text{g-Mg}$ 以上が認められる。溶解原料は腐食させないようにし, 室内で保管する必要がある。

図9に純 Mg (10kg 溶解) のフラックス溶解における脱ガス試験の結果を示す。(a) 搅拌作業, (b) [塩素 (Cl_2) ガス + 搅拌], (c) [窒素 (N_2) ガス + 搅拌] による効果を調べた結果によると, 脱ガス作用は (b) 搅拌作業を行いながらの塩素ガスバブリングが最も効果的であったが, (c) 搅拌作業を行いながらの不活性ガスの吹込み, (a) 単純搅拌作業も有効であることを示している。実際の生産工場では微細なガス気泡を搅拌羽根で溶湯中に破砕・分散させて, 水素ガスの除去と酸化物の浮上分離を遂行し, 同時にフラックスによって酸化物を除滓することにより, 効率よく脱ガスを行っている。経験的にはガス量が 10 $\text{cm}^3/100\text{g-Mg}$ 以下では気孔はインゴット中に発生しない。

7. 品質^{7),8)}

7.1 不純物元素の管理

Mg 合金地金および鋳造製品について, 耐食性を低減する不純物元素 (Fe, Ni, Cu, Si など) の含有量は ASTM 規格により決められている。しかし, 不純物元素の中で, 現在工業的に溶湯から除去できる不純物元素は Fe だけである。すなわち合金の調製時には Mn, Alなどを添加し, 金属間化合物 Mn-Fe, Al-Mn-Fe を生成させ, 溶湯温度を約 650°C 以下に保持することで溶湯底部に分離沈降させ, 除去している。その他の不純物は除去できない。

返り材を再生・利用する場合, 不純物の混入によって規格外れの溶湯が生産される危険性がある。以下には AZ91D 合金インゴット製造において, 外部から混入し得る異物例と原

料1トン当たりの混入限界量を示すが、元の不純物含有量も考慮しなければならない。

(1) Fe：鉄さび，アルミニウム材などとしての混入限界量は50g (50ppm) 未満

(2) Ni：ステンレス鋼，ニッケルメッキなどとしての混入限界量は10g (10ppm) 未満

(3) Cu：亜鉛鋳物，アルミニウム鋳物，電線などとしての混入限界量は150g (150ppm) 未満

(4) Si：砂 (SiO_2)，離型剤，研磨剤，断熱剤，塗料，アルミニウムなどとしての混入限界量は1.0kg (1000ppm) 未満

合金インゴット中のMn含有量について，Mnは合金の耐食性を向上させる成分元素であり，不純物元素Feを低下させるための添加材でもあるが，Mn含有量が多くなると溶湯からのスラッジ発生量が増えることが知られている。またAM60B，AM50A合金などの規格ではAZ91D合金よりもMn含有量が多いので，インゴット製造温度に比べダイカスト温度が低い場合には，晶出したMnやAl-Mn系金属間化合物が再溶解せずに残り，ダイカスト鋳造製品中に大きな介在物として混入することがある。延性の要求される部品中に混入すると破壊起点となるリスクがある。AM系合金インゴットはFeの許容規格を満足させながら，適切なMn含有量であること，およびインゴット鋳造温度とダイカスト温度に配慮することが必要である。

7.2 塩化物汚染

MgおよびMg合金インゴットの一次精錬工場，合金製造工場および再生工場においては，塩化物系フラックスを使用して溶解・精錬し，溶湯中不純物，酸化物，酸化皮膜などを吸着・分離する。油付着の原料，微細な酸化物や酸化皮膜量の多い原料を溶解する場合は，溶湯の粘性の上昇，あるいは，表面張力の低下により，溶解・精錬工程において使用したフラックスの溶湯からの分離が不完全となり，鋳造インゴット中に混入する可能性が増す。インゴット中に塩化物が残留すると，インゴットの腐食クレームひいては最終鋳造製品を腐食させるという問題を生じることがある。

塩化物の混入防止のための作業基準の見直し例としては，フラックス組成と使用量，精錬・攪拌条件，溶湯温度と保持時間，鋳造方法と鋳造条件など，設備の改善例では汲出しポンプの構造と配置，攪拌機形状，炉の加熱条件などの対策がなされるが，同時に，鋳造インゴットの確実な検査などの対策を実施する。

図10は合金インゴットの製造ラインにおいて，インゴット中の塩素含有量を1年間追跡した例を示す。平均値は9ppmであるものの，22ppm (Max) に急増した時期も見られたが，溶湯温度の均一化と保持時間の適正化，あるいはポンプによる溶湯の汲出し深さの変更などを対策した結果，その後の平均値は5ppm，最大値10ppmに改善された。なお，インゴット中の塩素含有量については規格がないが，商業上は一般的には50ppm以下が適用されている。

7.3 インゴットの保管

MgおよびMg合金インゴットの生産者は，湿度の少ない通風のよい倉庫内にインゴットを保管し，先入れ・先出しを基本とする。一般的に固体のマグネシウムは常温では安定で

図10 AZ91D合金インゴット中の塩素含有量の推移調査例（平均値9ppm，最大値22ppm，最小値4ppm，標準偏差4）

図11 腐食インゴットの加熱温度と水蒸気発生の関係

あるが，湿度が高い場合大気中で徐々に酸化変色し，亜酸化物が生じると，灰色から黒色の皮膜が生成する。黒鉛が生成・付着したものと勘違いすることがある。表面にはその他，水酸化物，炭酸塩なども生じる。純MgはAZ系マグネシウム合金に比べ変色が少ない。

(反応)： $\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$ ；

Mgインゴットの外観に関する苦情，クレームは品質管理上重要な課題である。

部分腐食したインゴットの場合，表面には付着水分および水酸化マグネシウムが生成しており，加熱によって付着水分および水酸化物の分解による水蒸気が放出する。図11には一部腐食が認められるインゴットについて，加熱温度と水蒸気発生との関係を調べた結果を示す。約100～150°C付近で付着水分の放出が見られ，300～350°C付近では腐食生成物の水酸化物から，分解水の放出が起こっている。

ダイカスト工程においてインゴットを溶湯中に投入したときに，気泡が溶湯表面に発生すると，溶湯表面には酸化膜が生成し，集積した場合はドロス化し，沈降するとスラッジとしてメタルロスの原因となる。表面の清浄なインゴットの予熱温度は，付着水分を蒸発させるために150°C以上で十分であるが， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ などの腐食物が生成しているインゴットの

図 12 溶湯中介在物のろ過フィルタによる評価法

場合は、予熱温度は約 350℃ が適切である。

7.4 マグネシウム中の介在物評価法⁸⁾

Mg 中の介在物は主に酸化物・窒化物、酸化皮膜・ふっ化物皮膜、金属間化合物および塩化物などがある。現在、リサイクル材の評価に実用され、信頼性のあるデータが Norsk Hydro 社および Dow 社から発表されているが、介在物の評価技術がやや複雑で、データの処理時間を要する。前者は溶湯を通過させたフィルタを切断し、フィルタにトラップされた介在物の有無、組成、ならびに量を顕微鏡観察により評価する方法である。2 ポット炉におけるスクラップの再生プロセスについて、溶湯中の介在物量の変化を調べ、プロセスの有効性を示している。後者は鑄造サンプル断面の反射率を調べ、介在物量を評価する方法である。図 12 には溶湯中の介在物のろ過フィルタによる評価法を示す。

自動車用重要保安部品などは延性が重視されるので、介在物量の抑制は重要であり、展伸材や航空機用高級鑄物への適用時も同様である。現場で利用可能で信頼性のある評価法の確立が待たれる。

8. 酸化防止用保護ガス^{9),10)}

マグネシウム溶解鑄造工程でフラックス精錬法が適用され

る場合であっても、静置・鑄造工程では保護ガスが使用される。塩化物混入のリスクは絶対的に避けなければならないためである。保護ガスの最近の動向、特に代替ガスについては、すでに本講座の「マグネシウム合金の取扱いと安全対策」(軽金属, Vol. 59, No. 3 (2009), pp. 154-165) の項に詳述した。保護ガスは高価であり、温暖化ガス排出量の削減の必要性からも使用量は抑制しなければならない。保護ガスの使用量削減では次のような、きめ細かい配慮の積み重ねが重要である。

- ① マスフローメータ式ガス濃度制御計を使用(低濃度域で有効)
- ② ガス濃度を下げる (SF₆ ガスの場合密閉炉では 0.10 vol%)
- ③ ガス流速を速くして目標湯面に確実に到達させる
- ④ 炉からのガスリークを嚴重に抑制する
- ⑤ 蓋の窓開閉などの作業に伴うガスの逸散を防止する
- ⑥ できる限り溶湯表面積が小さくなるように設計する
- ⑦ 溶湯表面の乱れを抑える
- ⑧ 溶湯の対流を抑えて溶湯表面上の保護皮膜を安定化させる
- ⑨ 雰囲気中の水分を 0.080 vol% (露点 -16℃) 以下に抑制し、メタルの着火性を抑える

などが挙げられる。

参 考 文 献

- 1) E. F. Emley: Principles of Magnesium Technology (Pergamon Press 1966).
- 2) US-Magnesium 社 技術資料.
- 3) 小松龍造: マグネシウム製錬, マグネシウム便覧, 軽金属協会, (1975).
- 4) 日本マグネシウム協会 統計資料.
- 5) ASM: Metals Handbook vol. 8.
- 6) 伊藤 茂: マグネシウムの溶解, マグネシウムマニュアル 1983, 1984, マグネシウム委員会, (1983), (1984).
- 7) Magnesium Elektron 社 技術資料カタログ.
- 8) 伊藤 茂: マグネシウムのリサイクルの現状, 軽金属, **33** (2003), 272.
- 9) 伊藤 茂: マグネシウム基礎講座 1, 軽金属, **59** (2009), 154-165.
- 10) 日本アルミニウム協会, 日本マグネシウム協会: NEDO 報告書 バーコード 100008451 (2005).

問 題

マグネシウムの合金成分として Ca, Sr, 希土類金属 (RE) を添加・溶製するとき, ならびに回収再生するときに塩化マグネシウムを含まない (または極少量しか含有しない) フラックス (溶剤) を使用することが推奨されている。その理由を述べよ。

回 答

図には (塩素 1 原子当たりの) 各種金属塩化物の生成自由エネルギー $[-\Delta G_f/n, \text{kcal}]$ を示す。この図は化学平衡論では “生成自由エネルギーが大きいほど, エネルギー的に安定である” を意味し, エネルギー的に安定な状態の化合物に変化する。したがって, 反応が進行し得ることを意味している。

例として「金属 Mg が塩化反応によって MgCl_2 (塩化マグネシウム) に変化する反応と, 金属 Ca が塩化反応で CaCl_2 (塩化カルシウム) に変化する反応の生成自由エネルギーを比較してみる。

それぞれの反応と生成自由エネルギーの 1000 K での値を図から求める。

反応 (1): $1/2\text{Ca} + \text{Cl} \rightarrow 1/2\text{CaCl}_2$; $\Delta G(1) = \text{約 } -76\text{kcal}$

反応 (2): $1/2\text{Mg} + \text{Cl} \rightarrow 1/2\text{MgCl}_2$; $\Delta G(2) = \text{約 } -58\text{kcal}$

反応式同士を差引き, (3) とすると反応式は次のようになる。

$1/2\text{Ca} - 1/2\text{Mg} = 1/2\text{CaCl}_2 - 1/2\text{MgCl}_2$; $\Delta G = (\Delta G(1) - \Delta G(2))$

$\therefore (3): 1/2\text{Ca} + 1/2\text{MgCl}_2$
 $= 1/2\text{CaCl}_2 + 1/2\text{Mg}$; $\Delta G_{1000} = -76 + 58 = -18\text{kcal}$

よって反応 (3) が進行し得る。(ただし, どのくらい, 速やかに進行するかは別である。)

また, 平衡定数 K は次のようになる。

$$\log_{10} K = \frac{-\Delta G_{1000}}{4.575T}$$

よって $\log_{10} K = -18,000/4,575 = -3.934$ $\therefore K = 0.0001$

$$K = \frac{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{MgCl}_2}}{a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{CaCl}_2}}$$

分母は 1 に近似であるので, 合金中の Ca の活量 a_{Ca} は非常に小さい値にならざるを得ず, したがって Ca 濃度も小さい。

同様に Sr や希土類金属もフラックス精錬により成分がロスする。ただし溶解・攪拌時間と処理温度などの条件により, ロス率は異なる。なお, ピジョン法で Mg を製錬した場合, Ca も凝縮することがあるが, MgCl_2 リッチのフラックスで十分溶解, 攪拌精錬することにより脱 Ca ができた。

図 塩化物の生成自由エネルギーと温度の関係¹⁾