

ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう 第六回 マグネシウム

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

表1にマグネシウム（以後 Mg）の主な特徴を記載します。Mg は比重が 1.738g/cm^3 と鉄の 1/4、アルミニウムの 2/3 程度と低いために高比強度化による薄肉化が可能で、軽量金属として知られています。このため、燃費が問題となる自動車や航空機などの輸送機器をはじめ、カメラ・携帯電話・ノートパソコン等の身の回りの製品にも多用されています。原子番号は 12 番で、地殻中にも海水中にも岩石や塩分として多量に存在し、クラーク数は 1.93 で 8 番目に存在量の多い元素です。酸化物生成自由エネルギーが大きいため、自然界では単体としてではなく $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や MgCO_3 などの水酸化物や炭酸化物で存在します。海水中では主として MgCl_2 として 0.13% 程度の濃度で存在します。地球上の海水量 (1400×10^{15} ton) から計算すると、海水にあるマグネシウムは 1800 兆 ton 存在することになります。

表1 マグネシウムの特徴

記号, 番号	Mg, 12
密度	1.738 g/cm ³
色	銀白色
結晶構造	六方最密構造
融点	650 °C
沸点	1090 °C
生成自由エネルギー	-980 kJ/mol
酸化数(酸化物)	2 (強塩基性)
蒸気圧	361 (923 K)
比熱容量	1020 J/(kg・K)
導電率	$22.6 \cdot 10^6/\text{m} \Omega$
熱伝導率	156 W/(m・K)
クラーク数	1.93 %

Mg という名前の由来ですが、マグネテス人が居住していたギリシャ・テッサリア地方から採掘された鉱石が Mg を含有することに因むという説と、テッサリアからトルコのマニサに移住したマグネテス人の住む地域で採掘された鉱石が Mg を含有することに因むという説があるようです。鉱石中に存在する Mg を単体として還元するには、熱還元法と電解法に大別されます。18 世紀までは Mg は、Ca と同じ物質とみなされていましたが、1755 年に Joseph Black (1728–1799) が、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を熱分解して MgO を生成し、Ca と Mg は違う物質であることを示しました。その後、1808 年には Humphry Davy (1778–1829) が、MgO と HgO の混合物を電気分解し Mg アマルガムを生成し、これをマグネシウムと命名しました。そして 1831 年に Antoine Alexandre Brutus Bussy (1794–1882) が、 MgCl_2 を金属 K で熱還元することで純 Mg の塊の単独分離に成功しました。Mg の工業的な発展は、Robert Bunsen (1811–1899) が、1852 年に MgCl_2 を電気分解して Mg を生成し、照明や写真撮影への応用を提案したことに遡ります。そしてその工業的な生産法として、Claire Deville (1818–1881) が 1857 年に MgCl_2 に CaF_2 と金属 Na を添加し、 MgCl_2 を還元しました。この方法を基に、1886 年に溶

融塩電解法により工業的に大量の Mg の生産が可能となりました。そして 1937 年に、Lloyd M. Pidgeon (1903 - 1999) がフェロシリコンを用いた熱還元による Mg 生産技術 (ピジョン法) を確立し、現在は中国で広く採用されています。Mg の工業利用の始まりは、Mg が酸素と反応して閃光を発生することを利用した弾丸・照明への応用でした。そして、ドイツのエレクトロン社が Mg-Zn-Al-Mn 合金を開発し、機械部品に適用しました。

現在、Mg の世界需要は年々増加しこの 8 年間で 40% 増加しています。その用途は Al を主体とした合金添加材が全体の 40% を占め、ダイカスト、鉄鋼脱硫などが続きます。将来需要としては、自動車用ダイカストをはじめとした構造材への拡大が期待されています (図 1)。国別では中国の需要増加が著しく、これまで世界需要を占有していたロシアやアメリカが減少し、日本の需要はほぼ安定して推移しています。また、Mg 地金生産量推移をみると、2000 年以降、アメリカとロシアの生産が縮小したのに対し、1999 年以降の中国の台頭が著しく 2003 年は世界の 3/4 を生産しています。

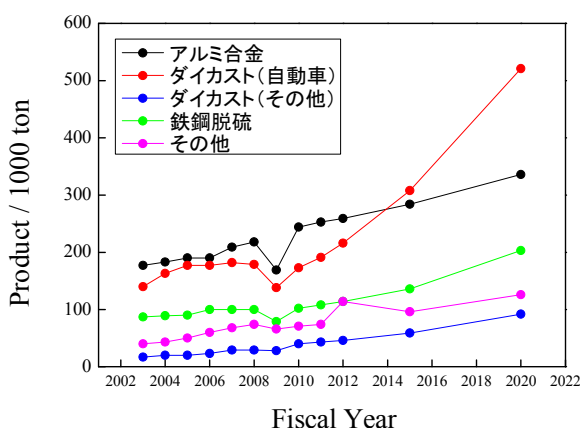


図1 世界の用途別マグネシウム需要推移

2. マグネシウムの熱力学

Mg は酸素との親和力が強いために、酸化物生成自由エネルギーは図 2 のエリンガムダイグラム中の緑線で描かれるように非常に大きく、酸化物は安定です。また図 2 から判るように、Ti の酸化物生成自由エネルギー (図 2 の赤線) は Mg のそれよりも小さいために、チタン鉱石を塩素化して得られる四塩化チタン (TiCl₄) を還元してスポンジチタンを製造する際の還元剤として Mg が使用されています (クロール法)。このように Mg は酸化しやすいために、大気中では Mg 表面は Mg(OH)₂ 等に被覆されています。一方で、天然の鉱石は、ドロマイトと称する MgCO₃・CaCO₃ やマグネタイトと称する MgCO₃ という形で存在し、1000°C 以上に加熱してケイ素鉄 (Fe-(75-80%)Si) で還元します。(1)式がその時

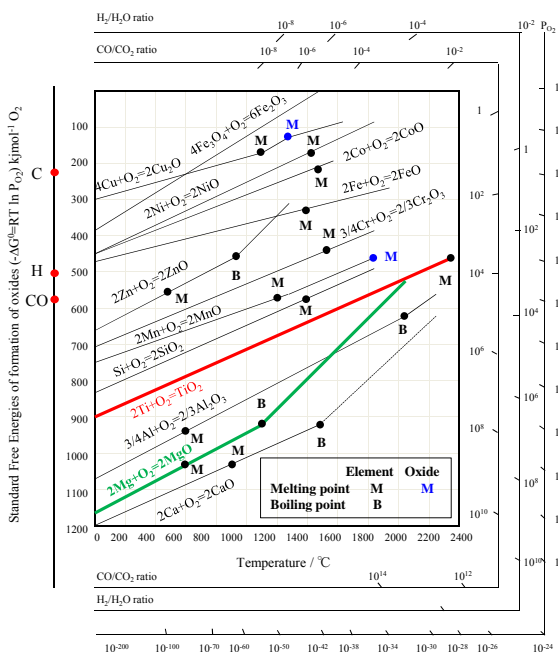


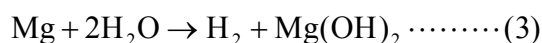
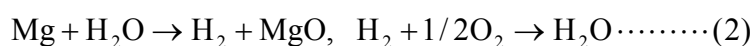
図2 主たる金属のエリンガムダイアグラム

の反応式ですが、還元した Mg は蒸気として分離されますが、蒸気圧が高いために真空排気後の冷却により凝縮回収されます（ピジョン法）。



ピジョン法は石炭を使用した高温加熱のためにCO₂発生が課題です。石炭の安価な中国において採用され、全世界の生産量の約80%が同法で生産されています。一方、熔融塩電解法ではMgCO₃を仮焼してMgOの製造後に炭素を添加し、塩化炉にてCl₂を吹き込むことでMgCl₂を製造します。その後電解により単体Mgを製造しますが、大量の塩素を使用することと電解に要する電力が膨大なことから、現在はあまり採用されていません。いずれの方法も問題を含みますが、その根本原因はMgが酸素と強い結合を形成することによります。

高温の Mg が水と接触すると、(2)の反応で水が分解して水素を発生して水素爆発をおこしたり、急速燃焼を誘発します。そのため、火災時には、水や一般に使用される消火器（NH₄H₂PO₄やNaHCO₃など熱分解により水を生成する消火器）は使用できません。そのため、空気との遮断や燃焼熱を奪う効果のある消火剤が使用されます。一方、沸騰水中では水素ガスを発生しながら水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)を形成します（(3)式）。



金属酸化物をAlで還元する方法をテルミット反応と称し、金属酸化物から純金属を得ることができます。炭素を使用しない還元反応ですから、純金属には炭素が含有しません。図2からわかるようにAlの酸化物はMg同様に極めて安定ですので、それよりも酸化生成自由エネルギーの低い金属酸化物は還元されることとなります。MgはAlよりもさらに酸化物生成自由エネルギーが大きいので、Alと同様のテルミット反応をおこすことができます。

3. マグネシウムの成型加工

Mgの結晶構造はhcp（稠密六方晶）構造のために等方的ではなく、格子定数の軸比（c/a）は1.624です。材料が変形するためには、微視的にみると原子が動くことが必要です。原子は密に並んだ面で集団となって動き、優先的に動く面を「すべり面」、その方向を「すべり方向」と称します。hcp構造の場合、密に原子が並ぶ面（すべり面）は(0001)面で、すべり方向は<11-20>で、極めて限定的にしか動くことができません。つまり他の等方的な結晶構造の金属の場合、密に並ぶ面と方向は沢山あるので、変形が容易ですが、Mgの場合には変形が起こりにくいこととなります（この点は本連載講座「第一回 チタン」の解説記事の5ページをご覧ください）。なおhcp構造の(0001)面は底面と称し、この面でのすべりを底

面すべり、それ以外の面でのすべりを非底面すべりと称します。上述のように、Mgの原子は室温では限定的にしか動くことができず、実際には冷間圧延では10~15%の圧下率が限界です。そのようにして加工した表面は、すべり面である(0001)が配向しているため、Mgの圧延材では強い集合組織が観察できます。

Mgのように変形が起こりにくい金属を成型加工するには、温度を上げて拡散を助長することで原子を動きやすくすることがポイントです。このことで、原子は必ずしも密に並んでいない面でも動くことが可能となり、変形することができます。Mgの場合、図3のように変形がおこり易いのは、(0001)の底面で、低い応力で原子が運動できます。温度を上げると非底面もより低い応力で動くことが可能となります。この結果、原子が動く自由度が増加するため、塑性加工が可能となります。工業的には300℃程度に加熱して、圧延や押出等の成型加工を施します。

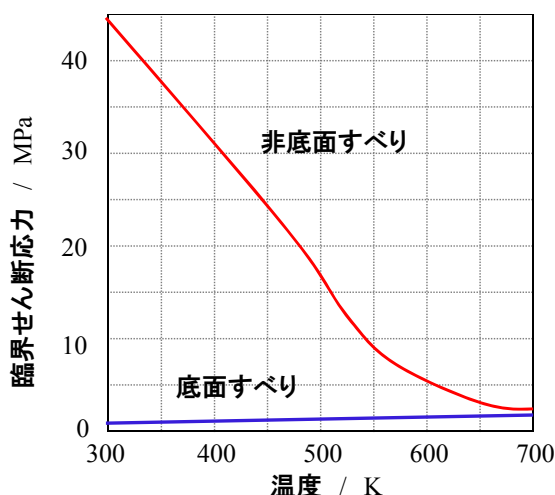


図3 すべり面の臨界せん断応力の温度依存性

上記の理由から、実用Mgの85%以上は圧延等の成形加工ではなく、鋳造（ダイカスト）で製造されています。Mg鋳造品は自動車用需要が伸び、日本マグネシウム協会の資料によると、生産重量の50~60%は自動車用に生産されています。ダイカストとは、精密な金型に溶湯を注入して、高速・高圧・高精度で鋳肌のすぐれた鋳物を短時間に生産する鋳造法です。生産性や量産性に優れ、複雑形状への成型が可能で、薄肉化による軽量化のメリットがあります。さらに溶解エネルギーが節減でき、ショットサイクルの短縮や、金型寿命が長く生産性が良い特徴を持ちます。また半熔融凝固成型であるチクソモールディングは、ノートパソコンやカメラの筐体の成型加工法として利用されています。この方法は、Mg合金チップをシリンダー内で半熔融状態まで加熱し、スクリューで攪拌してスラリー状としノズルから射出成形する方法です。材質は未熔融固相に依存し、温度管理が重要とされています。ダイカストでは得られない薄肉製品の製造が可能で、酸化防止ガスである地球温暖化効果の大きいSF6を使用しないというメリットがあります。

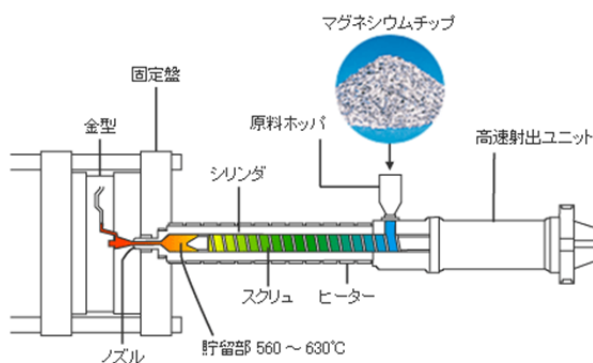


図4 チクソモールディング機構造図(日本製鋼所HPより)

4. マグネシウム合金

前節で記載したように Mg は casting 用としての用途が大部分のために、Mg 合金には湯流れや離形性などの casting 性を考慮した casting 用合金が多く、展伸用合金はわずかです。合金元素として最も基本的なものは Al と Zn で、Al は強度・耐食性・ casting 性を、Zn は強度と casting 性を改善します。Al と Zn を含む Mg 合金は、AZ で始まる記号がつき AZ 系と称します。ASTM 規格ではその後に来る数字が Al と Mg の重量%に相当します。つまり AZ91 と言えば、Mg-9Al-1Zn 合金となります。表 2 は Mg 合金の添加元素の特徴と、ASTM 規格で使用される各元素の記号です（表の左端の列中のカッコ内のアルファベット）。緑で記した Al、Mn、Zn の 3 元素が特に多用される添加元素です。本稿では、 casting 用、展伸用の目的用途に応じた実用 Mg 合金の紹介は紙数の都合で割愛しますが、以下で主な合金について記載します。

表2 マグネシウム合金の添加元素の効果

元素	効果
Al (A)	固溶硬化・析出硬化。Al増加により伸び・衝撃値は低下。 casting 性と耐食性は改善
Mn (M)	耐食性の改善
Zn (Z)	casting 性、強度の改善
Ag (Q)	耐熱強度の改善
Ca (X)	クリープ強度改善、燃焼防止
Th (H)	Zr との共存で結晶粒微細化
Si (S)	クリープ強度の改善
Zr (K)	結晶粒微細化
RE (E)	機械的性質の改善
Y (W)	Zr との共存で結晶粒微細化

図 5 は Al-Mg 二元状態図です。Mg と $Mg_{17}Al_{12}$ からなる共晶組成合金では、 $Mg_{17}Al_{12}$ の析出により強度が増加します。この時、Al 量が少ない合金ほど共晶のラメラ間隔は広く $Mg_{17}Al_{12}$ が粗大になるために、高い強度は望めません。AZ 系は Mg 合金の中で、最も広く実用に供される合金ですが、残念ながら耐食性が良くないという欠点があります。また Al 含有量が多くなるにつれて強度は高くなりますが、成形性が悪くなる特徴があります。そのために、Al 量の少ない AZ31 合金は塑性加工性に優れ、圧延や押出による成形品に、Al 量の多い AZ91 合金は、 casting ・ダイカストによる casting 品に用いられています。

図 6 は Mg-Zn の 2 元系合金の状態図です。Mg 過剰側では Zn の固溶硬化に加えて $Mg_{21}Zn_{25}$

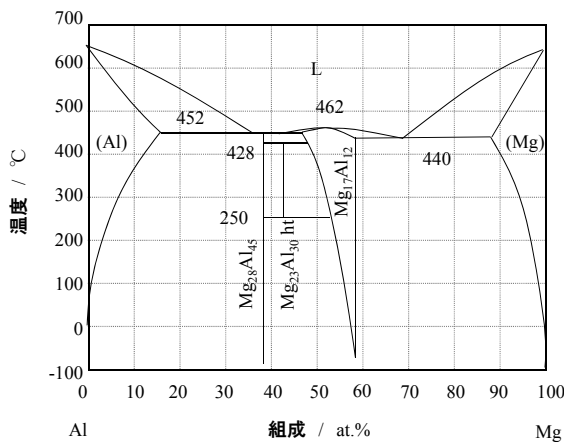


図5 Al-Mg二元系平衡状態図

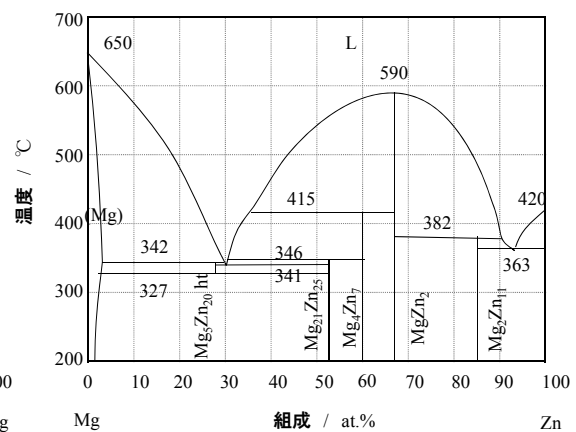


図6 Mg-Zn二元系平衡状態図

中間相による析出硬化により強度が増加します。しかし、鑄造組織が粗いために微細化効果のある Zr を添加して用いられ、Mg-Zn-Zr の 3 元合金は強度と靱性を兼ね備えた高力合金で、ZK 系と称せられます。耐熱用途としては、ミッシュメタル（主として Ce）を添加した合金が多用されます。Mg₁₂Ce 析出物が高温でのすべりを抑制し、高温強度とクリープ強度を高めます。Mg-Zn 系に Th を添加した合金は、時効により Mg₅Th を析出し、さらに高いクリープ強度を示します。また希土類元素は耐食性と鑄造性を高め、高温材料としても使用されています（EZ 系）。Mg の最大の欠点は加工性と耐食性が著しく劣ることです。耐食性を劣化させる元素は、Fe, Ni, Co, Cu の 4 元素です。Mn 添加は Fe の効果を払拭し、Mg-Mn 合金は耐食 Mg 合金として知られています。強度はありませんが、成型性に優れることから展伸用合金として用いられます。

5. マグネシウムの耐食性

Mg の欠点である低い耐食性の原因を探りましょう。Mg の標準電極電位は -2.363V と、Fe より約 2V、Al より約 0.7V 低く、実用金属中では最も卑な電位をもつ金属です。卑であるということは、電子を手放して金属原子がプラスイオンに成り易い、すなわち金属が溶けやすい（腐食しやすい）ことを意味し、そのため耐食性が劣ることになります。Mg はプラスイオンに成り易いために、酸素と結合しやすく、常温では表面に Mg(OH)₂ と MgCO₃ の混合皮膜を形成して防食効果を示します。

図 7 は Mg の耐食性に及ぼす添加元素の影響を示したものです。この図の耐食性は、3% 食塩水中における腐食速度でプロットしてあります。図から明らかなように、Fe、Ni、Co、Cu は微量添加で Mg の腐食を著しく損ないます。この原因は、これらの金属が単体あるいは Mg との金属間化合物となって水素過電圧の低いカソード部を形成するため、Mg を激しく腐食するためと言われています。ダイカスト用 Mg 合金ではこれらの元素が少なくなるように純度が制御され、耐食性は改善されています。また、図 8 は Mg-H₂O 系の電位-pH 図

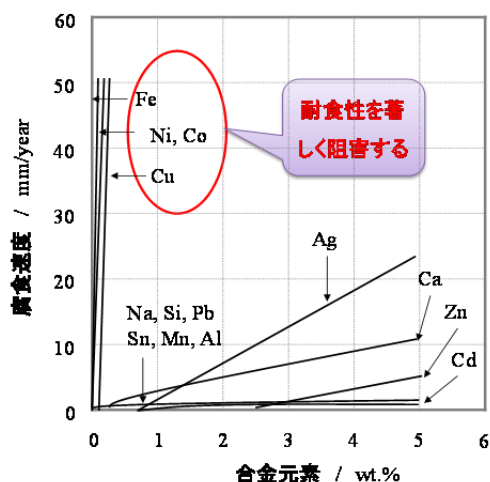


図7 Mgの耐食性に及ぼす合金元素の影響

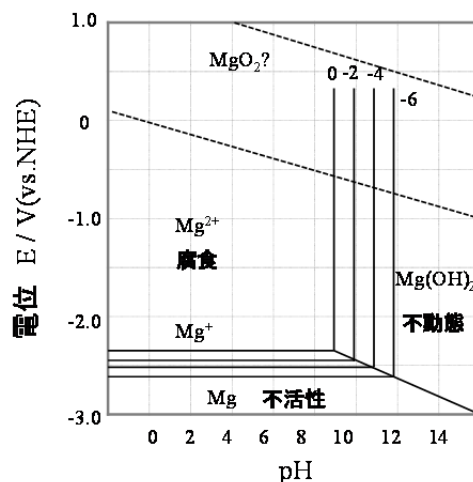


図8 Mg-H₂O系のpH-電位図

です。図からアルカリ水溶液では $Mg(OH)_2$ を形成して腐食電位は貴となりますが、酸性水溶液では腐食が進行することがわかります。

Mg合金の耐食性を改善するため、図9のような各種の表面処理が行われています。化成処理は最も一般的な表面処理ですが、以前は密着性と自己修復性に優れた六価クロム酸を含むクロメート処理がされていました。しかし、環境上の理由から近年はクロム酸フリーの化成処理として、リン酸塩系やスズ酸塩系、フッ化物系などが用いられています。また陽極酸化被膜も高い耐食性を得ることが可能で、リン酸塩電解浴による成膜では、試料表面にスパークを発生し、多孔質な膜を形成します。腐食環境下では皮膜が優先的に溶解してMg基材の腐食を防ぐ、いわゆる犠牲防食効果で基材を守ります。また溶解した皮膜の一部はイオン化し、皮膜欠陥部でMgと反応して化成被膜を作る自己修復機能を有します。

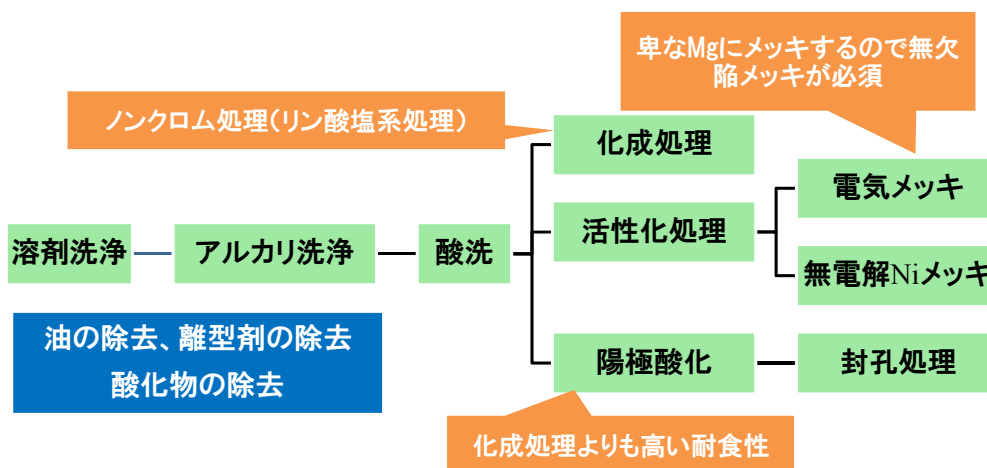


図9 Mg合金の表面処理方法

つまりMg合金の卑な電位は耐食性を悪くしますが、逆にこの特徴を活かして実用されています。Mgよりも貴な電位の材料との間で電池を作ると、電解質中ではMgは溶けますが、貴な金属は腐食しません。図10は貴な金属がFeの場合の例ですが、Fe

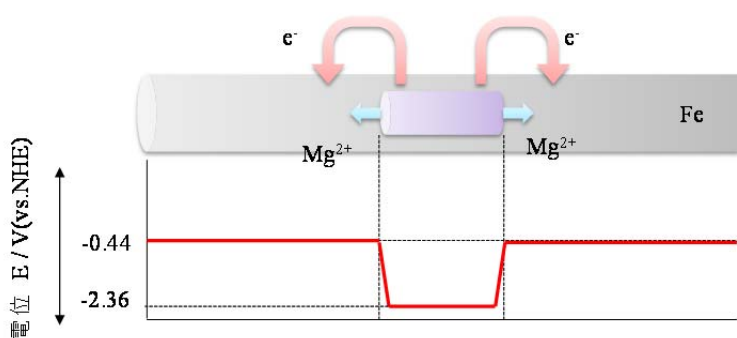
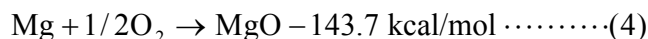


図10 犠牲電極法の原理

中にあるMgの電位はFeよりも卑なために、Mgが溶けてイオンとなります。同時に電子は貴なFeに流れ（電流はFeからMgに流れます）、Feは腐食しません。このような防食を犠牲電極法と称し、淡水中や土壌中などの抵抗の高い環境において広く実用されています。

6. マグネシウム合金の取り扱いと安全

Mg は高温で酸素と接触すると式(4)による激しい酸化反応を起こし、多量の熱を発生します。



Mg の熱伝導率は高いので、バルク（塊）状であれば加熱して発火するとはありませんが、切粉や粒子のように表面積が高い状態で加熱すると多量の熱を発生し、温度は 2,000°C 以上になります。また、発火時の Mg は N₂ や CO₂ とも反応することから、切削加工や粉末成型には加熱しないように注意を要します。Mg の融点は 650°C ですが、実用的には強度を高めたり、鋳造性を改善するために、合金化を施して使用されています。図 5 の Al-Mg 系、図 6 の Mg-Zn 系の状態図からも判るように、合金化することで融点は低下します。特にこれらの合金系は共晶合金であるために、純 Mg よりも低温で発火します。

さらに大きな熱を発生するのが、(2)(3)式で示した水との反応による、水素爆発や水蒸気爆発です。したがって、溶解・鋳造時には水分や水蒸気との接触を可能な限り避けなければなりません。資料によると 50 μm の Mg 粉末はスパークによる発火率は 90% で、1 μm 以下になると容易に着火するとされています。また Mg の浮遊粉の発火温度は 520°C、爆発下限は 20g/m³ で、金属の中では最も薄い濃度で爆発します。

水分や過剰な酸素との接触を避ける対策として使用されるのが、SF₆ という防燃ガスです。SF₆ は無色無臭で人体に無害ですが、CO₂ の約 22,000 倍の地球温暖化効果があるために、代替方法の開発が待たれています。ポイントは、①燃えにくい Mg 合金の開発（Ca 添加による Mg 合金の難燃化）、②SO₂ ガスの再利用、③防燃を必要としない成形プロセスの開発（超塑性、圧延、押出し、半溶融加工等）と考えられます。表 2 に代替の防燃方法候補を記載します。表中の「許容濃度」は、週 40 時間連日暴露しても健康上問題ないとされる濃度を、「LC50」は生物に一定時間暴露した時、50%が死亡する濃度を意味します。

表3 SF6代替防燃方法の候補物質

物質名	地球温暖化係数	許容濃度 / vol. %	LC50 / vol. %
エムジーシールド	1	150	>100,000
HFC134a (C ₂ H ₂ F ₄)	1,300	1,000	350,000
SO ₂		2	2,520
BF ₃		0.3	420
SF ₆	22,200	1,000	

太陽日酸技報 No.23 (2004) 92-93

7. マグネシウムと健康

Mg は 300 種類以上の酵素反応の補酵素として働き、殆どの生合成反応や代謝反応に必要とされる金属です。また、Mg は循環器・筋収縮・神経伝達・骨代謝・体内酵素の各機能を維持することが知られています。そのため Mg が不足すると、骨粗鬆症、神経・精神・心疾患、不整脈をおこすと言われていますが、Mg の体内での代謝機構の詳細はまだよく判っていません。人体中の Mg は成人男性で 20～30g 含まれ、70%が骨に 30%は血液と細胞に存在します。成人男性の一日の必要摂取量は 260～300 mg で、ビフィズス菌やオリゴ糖が吸収を促進する効果があります。Mg は主に豆類、濃緑色野菜、全粒穀類などに多く含まれますが、Ca との摂取バランスが重要で、Ca に対する Mg 量は 2:1～3:1 が適切とされています。

2006 年に Mg を豊富に含む食品がメタボリックシンドロームの低下に役立つという報告が、米国の医学雑誌に発表されました。この研究によると、Mg 摂取量の多い人はメタボリックシンドローム発症リスクが 31%低いということです。メタボリックシンドロームとは、内臓脂肪型肥満（内臓肥満・腹部肥満）に高血糖・高血圧・脂質異常症のうち 2 つ以上を併発した状態を称します。筋肉や肝臓がインスリン信号に反応できず、細胞にブドウ糖を送れなくなり、血中のブドウ糖と中性脂肪値が上がります。そのため、血圧が上がり糖尿病や冠動脈疾患につながると考えられています。Mg の血管収縮・拡張の制御や、酵素活性化、細胞内外のミネラルバランス調整などが、メタボリックシンドロームの発症リスクを低下させていると考えられますが、その原因はまだ解明されていません。

植物の光合成反応において、光を吸収する物質は葉緑素（クロロフィル）です。その構造の中心には Mg があり、テトラピロール環に囲まれています。葉緑素は、強い抗酸化作用と殺菌作用があり、造血作用にも効果があることから貧

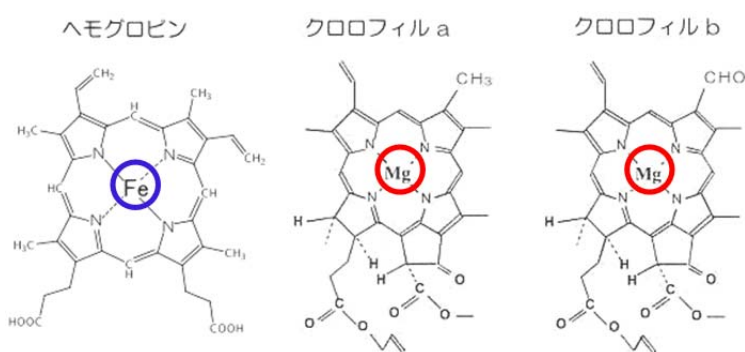


図11 クロロフィルとヘモグロビンの構造

血を改善する働きがあります。そしてその構造は、人間の血液中の赤血球のタンパク質（ヘモグロビン）と極めて良く似ています（図 11）。ヘモグロビンの中心は Fe ですが、葉緑素の中心は Mg です。このことは、野菜摂取を通して体内に入った葉緑素中心の Mg が Fe に置換して赤血球になると考えることができます。

8. 最後に

図 12 は筆者が使用するノートパソコンです。Mg合金のボディで、重さは1205gです。天板が薄いためにコンパクトで、200gのACアダプター込みで持ち歩いても、負担にはならず重宝しています。メーカーホームページによると、「一般的な机と同じ76cmの高さからの落下試験」や「100kgf加圧振動試験」にも耐え、頑丈に設計されているそうです。



図12 Mg合金筐体からなるノートパソコン

Mgは豊富な資源と軽量性に優れる一方、加工性と耐食性に劣る金属です。エネルギー問題が喫緊の昨今、Mgの軽さを利用して輸送機器に組み込んで燃費向上を目指す開発が増えています。Mg製品の多くは、ダイカスト材やチクソモールド成形で製造されるため、素材に鑄巣や湯じわなどの欠陥をはじめ、離型剤などが存在するために、耐食性を改善するための化成処理や陽極酸化が他の材料に比べ難しいという欠点があり、酸や塩類の水溶液への耐食性を高め、耐久性を向上させる表面技術の確立が必要でしょう。また加工性については、安価で、製品への二次加工が容易な板・管への成型加工技術が望まれます。もう一つの課題は、LCAの観点からリサイクル技術を確立することです。Mgのリサイクルエネルギーは、製造時の5%で、Alの3%に次いで資源再利用の点において極めて魅力的です。そのためには、耐食性を阻害するFe、Ni、Co、Cu等の不純物の除去技術と、スクラップからのMg合金の分離回収システムの確立がポイントになるでしょう。



図13 電解によりMg単離に成功したBunsen

図 13 は MgCl_2 の電気分解で Mg 生成に成功した Bunsen のドイツハイデルベルグ大学にある像とメダルです。Bunsen は Mg の燃焼による発光を、写真撮影や化学への応用を提唱しました。今では Mg は多様な製品に利用されていますが、更に利用価値を高めるために、私達は知恵を絞ってこの金属の魅力を引き出したいものです。