

マグネシウム合金の取扱における安全対策 —マグネシウム合金の高機能化に関する研究—

園田正樹^{*}・高橋芳朗^{*}・清高稔勝^{*}・池田喜一^{**}

^{*}材料開発部・^{**}大分県・工業技術院研究交流センター

Safety Measure for Handling Magnesium Alloy

Masaki SONODA^{*}, Yoshiro TAKAHASHI^{*}, Toshikatsu KIYOTAKA^{*}, and Kiichi IKEDA^{**}

^{*}Material Development Division and ^{**}Oita-Aist Joint Research Center

要旨

現在使用されているマグネシウム合金は大気中で溶解すると発火する性質を持ち、生産量の増加に伴い事故も近年増加している。我々は大気中でも発火することなく溶解できる難燃性マグネシウム合金の精密鑄造技術の研究開発を行なっているが、それに先駆けて、従来のマグネシウム合金との安全面での相違点を把握し、溶解・鑄造作業における安全指針を定めた。この安全指針に従って難燃性マグネシウム合金の精密鑄造実験（消失模型鑄造法）を行った。鑄造作業中にスチロール模型が消失し熔融金属に置換される際に発生するバックファイア（いずれの金属でも発生）以外に金属自身の発火は確認されなかった。よって、本安全指針は適切であることが分かった。

1. はじめに

次世代軽量構造用金属材料として期待されているマグネシウム合金（以下Mg合金とする）は大気雰囲気中で加熱すると微粉末では673K以上で、インゴットでは熔融状態（融点約923K）になると発火するという弱点を持っている。よってMg合金の溶解・鑄造・加工・熱処理にはSF₆等のシールドガスを用いるなどの安全上の配慮が必要である。尚、このSF₆ガスは地球温暖化を促進するガスとして、将来的に使用規制が予想されるガスである。

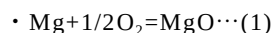
Mg合金は携帯電話・パーソナルコンピュータなどの電子機器筐体として、現在広く用いられるようになり、その生産量も増加している。しかし、それに伴い取扱作業中に発生した事故の件数も年々増加している。現在、我々は産業技術総合研究所九州センター（旧：工業技術院九州工業技術研究所）が開発した難燃性Mg合金の溶解技術を導入し、鑄造・熱処理等の要素技術の研究開発を行なっている。今回の報告では同合金を取扱う際の安全上の配慮について報告する。

2. 安全指針

2.1 マグネシウム合金の事故を誘発する現象と化学反応

2.1.1酸素との反応

箔片や微粉状態のMgは、空気中において673K以上で発火することが知られている。また、熔融状態では必ず燃焼する。この化学反応を(1)式に示す¹⁾。

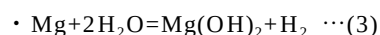
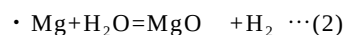


2.1.2水蒸気爆発

熔融金属（以下、溶湯とする）中に水滴が混入した場合、水蒸気に変化すると体積は1240倍に膨張するため、溶湯もそれに伴い飛散する。このような現象はいずれの金属でも起こる危険性があるが、Mg合金の場合、溶湯が飛散した場所で発火するため被害が拡大する。

2.1.3水との反応

大量の切り屑や微粉を水に浸漬させると水素ガスを発生し、燃焼・爆発を誘発する。この化学反応を(2), (3) 式に示す¹⁾。



2.1.4酸化鉄との反応

赤熱状態の酸化鉄にMg溶湯が接触すると、Mgが酸化鉄を還元して、それ自体はMgOとなるが、そのときに多量の熱を発生する（テルミット反応）。この化学反応を(4), (5) 式に示す¹⁾。これによりMg合金は容易に気化し、空気中で爆発炎上する危険性がある。

- ・ $4\text{Mg} + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{MgO} + 3\text{Fe} \cdots (4)$
- ・ $\text{Mg} + \text{FeO} = \text{MgO} + \text{Fe} \cdots (5)$

2.2 過去の事故例の調査

工場現場において、過去実際に発生したMg合金に関する事故例を集め、発生状況と原因を調べた。日本マグネシウム協会が調査したMg合金取扱作業における災害の発生状況をFig.1に示す¹⁾。

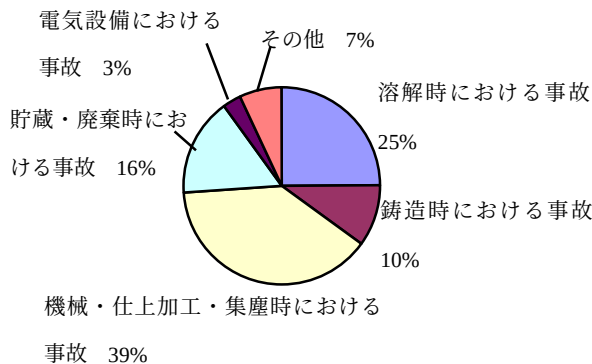


Fig.1 マグネシウム合金取扱中における災害状況

Fig.1のグラフより災害発生率が高い作業は、機械・仕上加工のように微粉が発生するとき（39%）であり、次いで溶解作業、貯蔵・廃棄時、鋳造作業などの順番になっている。

各作業における災害事例を見てみると以下のことがいえる。

① 溶解・鋳造作業

鋳型、治具または追加挿入したインゴットに付着していた水滴が溶湯の熱によって水蒸気爆発を起こし、溶湯飛散・発火に至る例が多い^{1),2)}。

鋼製溶解鍋のサビ（酸化鉄）が堆積した箇所に、るつぼの割れによって流れ出たMg合金溶湯が接触し、テルミット反応による高熱を発生し、Mg合金を気化、爆発を引き起こした例もある^{1),2)}。

② 機械加工・仕上げ加工

機械装置周辺の清掃を怠り、周囲に堆積した微粉に加工時の火花が着火した例が多い¹⁾。

③ 貯蔵・廃棄

数十～数百kg単位の水のMg合金粉末を貯蔵・廃棄する際に、主に下記のような状況での事故発生が目立つ。

- ・ 乾式集塵機から粉末を回収中に火花が飛び、発火後、爆発した例²⁾。
- ・ 安定化処理をせずに野外に放置、または水が混入したなどの理由により水素が発生し自然発火した例^{1),2)}。
- ・ 他の金属粉末と混入して、知らずに焼却処分しよう

として、爆発的に燃焼した例¹⁾。

2.3 使用するマグネシウム合金の把握

研究に使用する難燃性Mg合金（AZC912：Mg-9mass%Al-1mass%Zn-2mass%Ca）は市販のダイカスト用Mg合金（AZ91：Mg-9.1mass%Al-0.7mass%Zn-0.2mass%Mn-0.0013mass%Be）にカルシウム（純度99.5mass%）と亜鉛（純度99.999mass%）を合金元素として添加することにより作成された合金である。（本報ではAZ91合金にカルシウムを2mass%添加した合金をAZC912として標記する。本来AZCのCはCuを表す。）

この合金は産業技術総合研究所九州センター（旧：九州工業技術研究所）が開発したもので、カルシウム無添加のAZ91合金より燃焼開始温度が200～300 K上昇する³⁾。

上記の特性により、この合金を溶解・鋳造する際にSF₆などのシールドガス及びフラックスを用いる必要がなくなる。この利点として、地球温暖化係数がCO₂ガスの16300倍⁴⁾であり、将来的に利用規制が予想されるSF₆ガスが不要となる事、黒鉛るつぼに浸透して割れやすくするフラックス⁵⁾が不要となるので、脱酸性に優れた黒鉛るつぼを使用できる事が挙げられる。

カルシウム添加により難燃化する反面、結晶粒界にカルシウム化合物（Al₂Ca）が析出するため⁶⁾、鋳造材であるAZC912合金は、AZ91合金より破壊荷重が20%程低下するという弱点を持っている。機械的強度の向上については現在、研究開発が続行されている³⁾。

2.4 現状において発生し得る災害とその防止策

我々の所有する鋳造実験装置は、高周波溶解炉と消失模型鋳造装置からなる⁷⁾。Fig.2, Fig.3に示すように両者の距離はおおよそ2.6m程離れており、鋳型内に溶湯を流し込む際に、据付階段を3段上る必要がある。溶解した難燃性Mg合金を移動させる際に、落下、衝突等により溶湯を床に流出させる事故の危険性がある。

溶湯をコンクリート床にこぼした際、高熱によりコンクリート中の水分が気化して小規模の水蒸気爆発が発生し、コンクリート破片が飛散したという事故例¹⁾があるため、すべり止め付鋼板を実験室の床に敷設した。

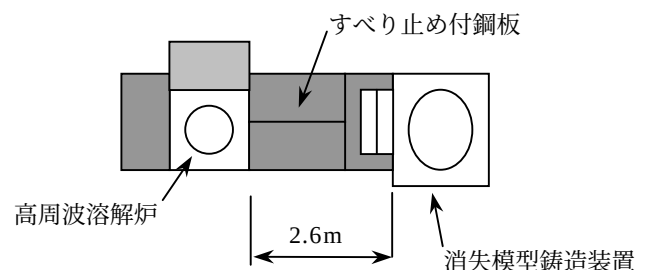


Fig.2 実験装置配置図（平面図）

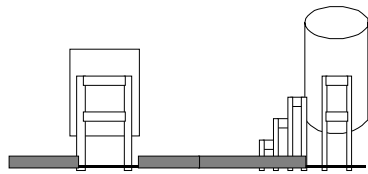


Fig.3 実験装置配置図 (側面図)

2.5 身体的安全手法

実験作業者の安全を守るため、耐熱対策を重視した。完全な耐火服を着用すると身体動作の妨げになり危険となるため、Fig.4¹⁾に示すように、火傷を負わないよう保護具に付着した場合に、すみやかに脱ぎ捨てられることが可能なものを選択した。短靴型の安全靴を選択したのも、編上型の安全靴では溶湯が靴の隙間から流れ込んだ場合、すみやかに脱ぎ捨てるのが困難なためである。

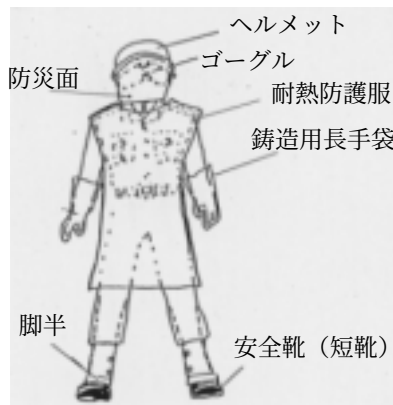


Fig.4 安全装備の着用

2.6 災害発生時の対処方法

実験において発生し得る災害は、溶湯飛散とそれに伴う火災である。Mg合金火災における消火には水は厳禁であるため、鋳鉄の切り屑、鋳物砂、金属用消火器などによって酸素を遮断して火勢を抑える。特に鋳鉄の切り屑は熱伝導性が高いため、熱の放散が速やかに行われ、充分な量で被覆すれば鎮火効果は高い。反面、錆びている場合、テルミット反応を起こすので、保管には乾燥状態を保つことが必要である¹⁾。

表面的には消火したように見えても、内部では燃焼状態が継続している。よって、火勢が衰えたときに、少量ずつ安全なところへ移動させてから、完全に燃焼させてしまう必要がある¹⁾。

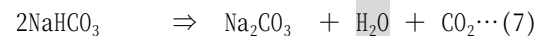
一般に事務所等に設置されている赤い容器の消火器はABC消火器、強化液消火器、BC消火器である。強化液消火器の消火剤は炭酸カリウムを主成分とする水溶液であり、ABC消火器およびBC消火器の消火剤は

主成分物質が熱分解反応により、(6)，(7)式に示すように水を発生するため、使用することはできない¹⁾。我々は間違っ使用することを防ぐため、実験室内のABC消火器を撤去し、Mg合金用消火器を作業スペースの近い位置に設置した。

・ABC消火器（主成分：第1リン酸アンモニウム； $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）



・BC消火器（主成分：重炭酸ソーダ； NaHCO_3 ）



3. 実験方法及び結果

3.1 実際の溶解・鋳造作業

鋳造実験は消失模型鋳造法により行った。消失模型鋳造法とはFig.5に示すようにスチロール模型を鋳型枠内の砂中に埋設し、鋳型枠内を減圧して溶湯を流し込み、スチロールと金属を置換する鋳造方法⁷⁾である。

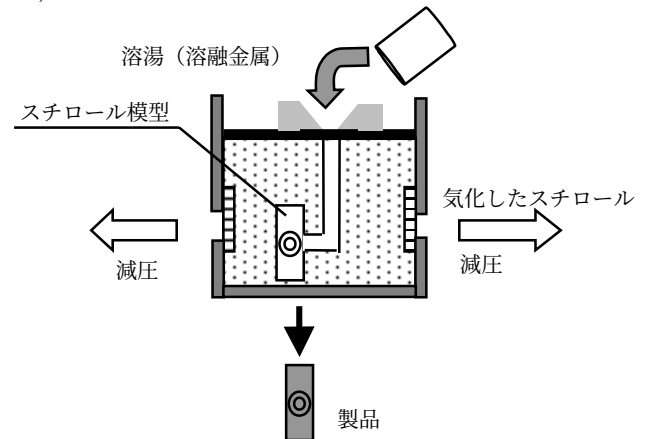


Fig.5 消失模型鋳造法

円筒及び円柱状、立方体状の発泡スチロールを加工、接着し、Fig.6に示すような模型（パイプを接続させるためのジョイント部品）を作成した。この模型表面に無機性の塗型を施し、鋳物砂中に埋設し、難燃性Mg合金を鋳込んだ。鋳造方案は押し上げ方案を採用した。

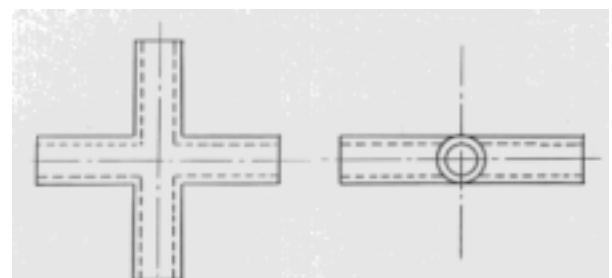


Fig.6 スチロール模型

Fig.7に鋳造試作品を示す。厚さ5mmの円筒肉厚部分にも溶湯は充填した。模型表面の状態（スチロール

粒子の粒界等)がそのまま試作品に転写されていた。



Fig.7 鑄造試作品

3.2 溶解作業中における安全上の考察

約600gの難燃性Mg合金インゴット1個を黒鉛るつぼに入れ、高周波溶解炉により溶解した。加熱開始から完全に溶解するまで大気中にて行ったが、溶湯の発火現象は確認されなかった。

この後、溶湯中の不純物を除去するため、真空脱気処理を行い、鋼製ヘラで溶湯表面中に浮上した不純物を除去後、再加熱したが発火は確認されなかった。

実際に溶解を行い、難燃性Mg合金は水滴の混入がない限り安全に溶解できる、つまり通常の金属と同様に溶解作業が行えることが確認された。

現在使用している溶解炉は高周波溶解炉である。この炉は高周波により溶解する金属中に電流を発生させ、その抵抗熱によって溶解させる方式である。仮に複数のインゴットを同時に溶解する際、インゴット同士が局部的に接触していたら、電流の流れる面積が小さい程、抵抗熱は高くなる。この熱が難燃性Mg合金の燃焼開始温度³⁾である1100K以上であれば発火する可能性は充分にある。よって、実用化した際、工場等での作業は溶解量が増大するであろうから、溶解炉は高周波炉ではなく、るつぼの外側から発熱体などで加熱する外熱式炉が望ましいと考えられる。

3.3 鑄造作業中における安全上の考察

溶湯を鑄込んだ際、スチロール模型が消失し、溶湯金属に置換される際に発生するバックファイア(いずれの金属でも発生)が確認されたが、金属自身の発火現象は確認されなかった。

ただし、溶湯を流し込む間、白熱した溶湯金属を凝視していたため、視線を外した際、一時的に周囲の情景が見え難くなった。作業場の足場は、そのような状態になっても視認できるように明るい色彩を施した方

が、より安全性を確認できると考えられる。

4. まとめ

難燃性Mg合金を取り扱う際の安全指針を作成し、それに従い消失模型鑄造実験を行った。

- (1) 難燃性Mg合金が熔融状態にあるときは決して、他の液体を混入させてはならない。混入した場合、急激な酸化による飛散が生じる。
- (2) 溶解を行う際、使用する容器及び熔融金属に触れる治具の材質がFe系である場合、酸化スケールの除去を必ず行う必要がある。酸化スケールが熔融状態の難燃性Mg合金に接触すると、還元反応により急激に高熱を発生し、その熱により発火・爆発する可能性がある。
- (3) 発火した場合は、酸素を遮断する目的で、充分な量の鑄鉄の切り屑、金属火災用消火剤又は鑄物砂により燃える溶湯を覆い火勢を抑える。普段目にする一般消火器は、熱分解反応等によって水が生成するために使用してはならない。
- (4) 溶解・鑄造時に確認しなければならないことは、溶湯に触れる溶解鍋、治具及び難燃性Mg合金インゴットそのものが乾燥状態にあることと、溶解から鑄造へ移行する際、溶湯のハンドリング作業時の作業スペースが確保されているかの2点である。

5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、難燃性マグネシウム合金をご提供頂くと同時に、貴重なご助言を頂きました産業技術総合研究所九州センター(旧:九州工業技術研究所)上野英俊主任研究官、坂本満主任研究官ならびに材料基礎工学部金属材料研究室の皆様深く感謝の意を表します。また、実験装置作成にご協力頂いた藤原夏義氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本マグネシウム協会: マグネシウムの取扱い安全手引き, 16
- 2) 宇野忠志: アルトピア Vol.30 No.8 2000, 21
- 3) 秋山茂, 上野英俊, 坂本満: まてりあ Vol.39 No.1 2000, 72
- 4) 日刊工業新聞 1998.1.28
- 5) 日本マグネシウム協会: マグネシウム技術便覧
- 6) 上野英俊, 秋山茂, 坂本満: 鑄造工学会全国講演大会概要集, 135 (1999), 1
- 7) 吉浦洋之, 清高稔勝: 平成元年度大分県工業試験場研究報告, 38