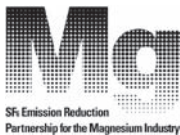
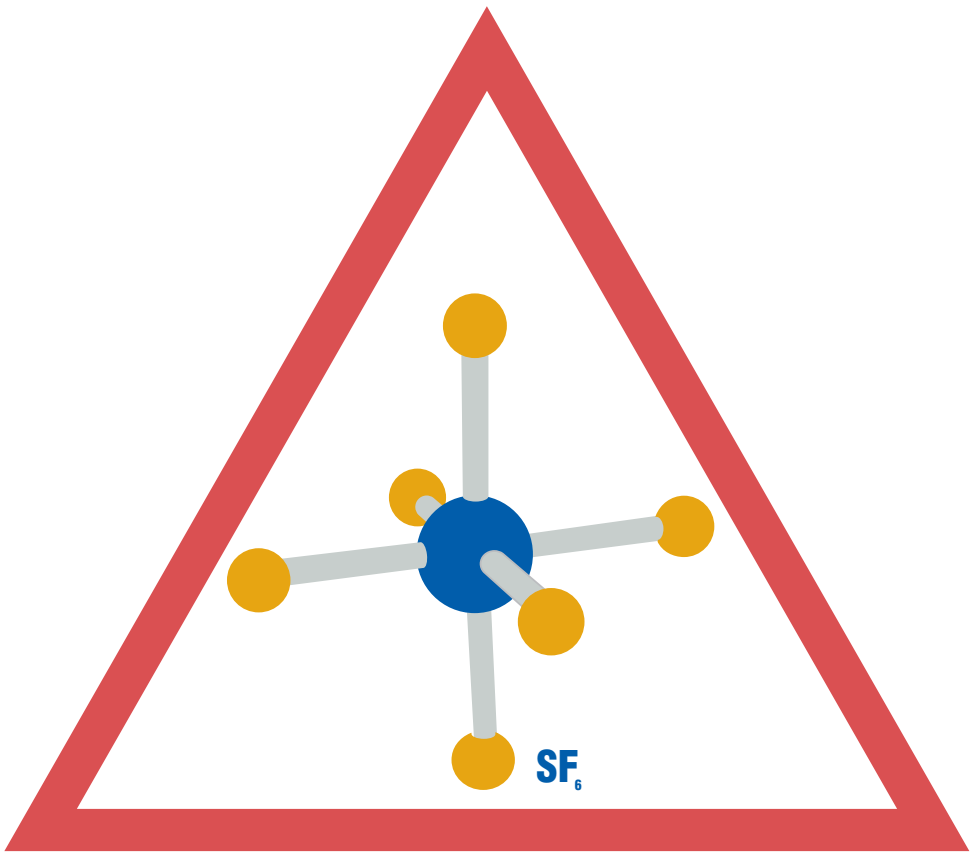


マグネシウム溶湯保護用 SF₆代替ガス





SF₆ Emission Reduction
Partnership for the Magnesium Industry



Japan Magnesium Association



EPA-430-R-06-007



消費者、事業者及び政府が温室効果ガス削減の努力をすることによって、軽量でリサイクル可能なマグネシウムは将来大きく成長する可能性を秘めている。世界のマグネシウム産業は、政府との協力によりSF₆放出削減に取り組み、環境保全を推進している。また、新しい溶湯保護技術は、より清浄で、しかもコスト効果があり、産業における環境保護をさらに改善する役目を果たすであろう。



マーク・S・ジョンソン フォトグラファー写真提供

www.msjpgography.com

Mg

溶湯保護用代替ガス(非SF₆)が備えているものは：

- 優れた保護性能
- コスト削減の可能性
- 作業者の安全と環境上の利点

溶融マグネシウムには何故保護が必要なのか？

現在、多くの自動車、航空宇宙技術、並びに電子機器には、軽量化が構造と性能の面で有利なことから、マグネシウムが使われている。地金や製品の製造における溶融マグネシウムは、周囲の空気と接触して酸化（燃焼）する。従って、マグネシウムの地金や部品メーカーでは、燃焼を防ぐために金属表面の溶湯保護を行っている。従来は、この目的のために塩類のフラックスや濃厚な亜硫酸ガス（SO₂）を用いていた。

これらの化学物質は、溶湯保護には十分な効果はあるが、金属の品質を下げ、装置を腐食し、作業場や作業環境に害を与えていた。1970年代以降、世界のマグネシウム産業では、毒性や発火性、さらに腐食性もないという理由から SF₆ を多く利用している。急速に成長している中国のMg産業においては溶湯保護にイオウ粉末が採用されていたが、最近では、製品の品質を改善するために SF₆ のカバー ガス システムが採用されつつある。



溶湯保護されていない溶融マグネシウム



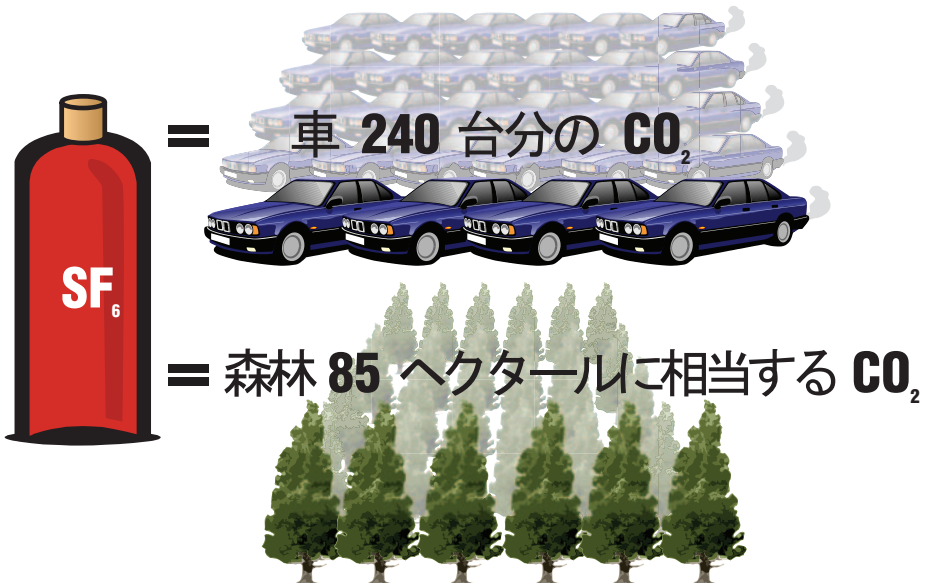
溶湯保護されている溶融マグネシウム

Photos courtesy of 3M™ Company

何故SF₆を排除しなければならないのか？

SF₆は、マグネシウムのカバー ガスとしては効果的であるが、非常に強力な持続的な温室効果を有するガス¹である。即ち、このガスが大気中に放出されれば、数千年にわたって地球の温暖化に寄与することを意味している。世界の多くの国の政府と企業は、熔融マグネシウム処理工程における SF₆ の使用の削減、または中止を進めようとしている。例えば、米国では SF₆ Emission Reduction Partnership for the Magnesium Industry (マグネシウム産業のための SF₆ 放出低減の共同事業) のメンバーが、2010年までに SF₆ 放出を自主的に中止することを誓約している。また、欧州連合は、使用量が年間 850kg 未満の場合を除き、2008年より、マグネシウムダイカストに SF₆ の使用を禁止する予定である。

世界のマグネシウム エンド ユーザーの多くは、高品質のマグネシウム製品を一貫して求めており、同時にフラックスレスの代替溶湯保護法によって SF₆ 使用環境の改善を求めている。

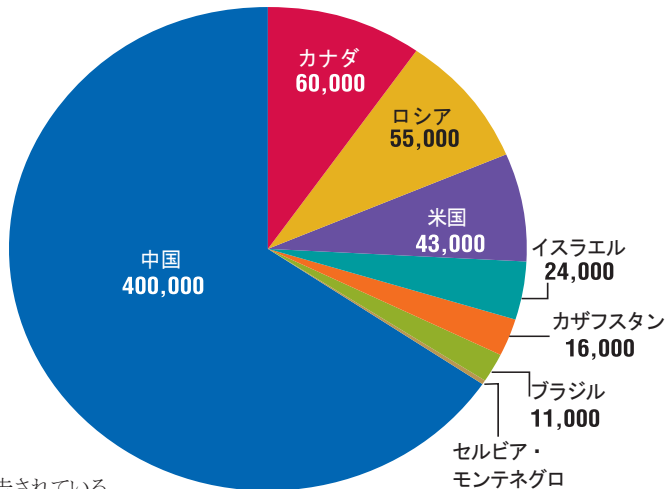


容量 52 kg の標準的なシリンダー 1 本分の SF₆ の環境に与えるインパクトは、CO₂ 1,243 トンに相当する。従って、標準的な SF₆ シリンダー 1 本分の放出を中止することは、米国の乗用車 240 台を1年間道路から排除するか、約 85 ヘクタール (210 エーカー) の森林を植生することに相当する環境上の恩恵があるということである。²

¹ SF₆ は、100 年にわたる23,900 の地球温暖化ポテンシャルを有し、かつ大気寿命は 3200 年である。
Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

² 出典 : EPA ENERGY STAR の変化率要因 (11,560 lbs CO₂ / U.S. car), <http://www.energystar.gov>

2004 年の世界のマグネシウム一次地金生産能力推定値^a



^a メートル トンで報告されている。

出典: U.S. Geological Survey と Hydro Magnesium の推定による。

U.S. Geological Survey – URL: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mgmetmcs05.pdf>

Hydro Magnesium – 2004年のマグネシウムの供給と需要, IMA年次大会(Berlin 22-24.5.2005)



世界で最も急速に成長している中国のマグネシウム産業は、環境保護に独特の手法を打ち出している。中国のマグネシウム産業は、新しい工場を開設しており、フラックス ベースの溶湯保護からカバーガス技術への移行を進めている。溶湯保護用として地球温暖化ガスである SF_6 を用いる代わりに、これらの企業では SF_6 の利用から“脱却し”て、以下に述べる環

境にやさしい方法を採用している。溶湯保護の代替技術を採用することで、中国は約 960万 Mトンの二酸化炭素(MMTCO₂)に相当する年間の温室効果ガスの放出を回避することが可能となる。

これは、米国の製造業と鋳造業を合わせたマグネシウムの関連産業が 2004年に放出した量の 3 倍以上に相当する量である。³

³ 中国の 2004年の一次地金生産を40万トンとしているU.S. Geological Survey の推定にもとづく。URL をご覧下さい: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mgmetmcs05.pdf>. Assumes 1 kg SF_6 /mt of Mg produced.

Mg溶湯保護のためのSF₆代替ガスとは？

SF₆に匹敵する性能を有する代替可能な溶湯保護技術が、商業ベースでいくつか入手できるようになっている。現在、技術的に最も実証されている代替ガスを以下に示す：

- ◆ **AM-cover™**—活性ガス(HFC-134aなど)とチッ素または二酸化炭素などのキャリア ガスからなるフッ素ベース配合ガスの特許技術。
- ◆ **Novac™ 612 マグネシウム保護流体**—活性剤としてのフッ素化ケトンと二酸化炭素、またはチッ素や乾燥空気などのキャリア ガスを用いる液体—ガス体配合の特許システム。
- ◆ **希薄 SO₂**—キャリア ガスとしてチッ素、二酸化炭素、乾燥空気をそれぞれ単独か、または同時に用いSO₂を約1.5%含有する混合ガス。

他にも代替ガスは開発されているが、まだ商用化されておらず、入手も困難である。溶湯保護用として固体CO₂(即ちドライアイス)を用いる“COOLCOM”として知られている技術が生まれている。⁴他に、溶湯保護が必要とされる時に少量の BF₃ガスをラインに発生させるための供給源として、固体状のフルオロボレートを用いる 3フッ化ホウ素 (BF₃) システムもある。⁵現在研究中の第三の技術は、SO₂F₂を溶湯保護に用いている。

Mg溶湯保護のSF₆代替ガスの利点とは？

SF₆以外のフラックスレス溶湯保護法を用いることによって、温室ガス放出を削減しながら、メタル品質を改善し、コストを節約し、作業場の安全性を高めることができる

コスト削減の可能性

SF₆以外の溶融マグネシウム保護法を用いることによって、企業はコストの削減を実現する可能性がある。SF₆ベースのカバー ガス法の代りに、フッ素ベースの配合物による溶湯保護法を用いることによって、5ページの想定例に見られるように、酸化によるメタル ロス(%ドロス)を低減し、同時にコスト削減を実現することができる。そしてこの例が示すように、今後予想されるMg原料価格の高騰とともに、削減されるコストも一層大きくなるであろう。

希薄SO₂システムを考える場合、kg当りの SO₂コストは、SF₆のコストより低いのが普通である；しかし、イオウ ベースのシステムを安全に用いるには装置やプロセスのグレードを上げねばならず、それに伴って作業者の安全と環境リスクに配慮する必要がある。また、希薄SO₂システムは、メタル ロスを

⁴ Bach et al, 2005. URL: www.tms.org/Meetings/Annual-05/AM05-TechProg.pdf 参照。

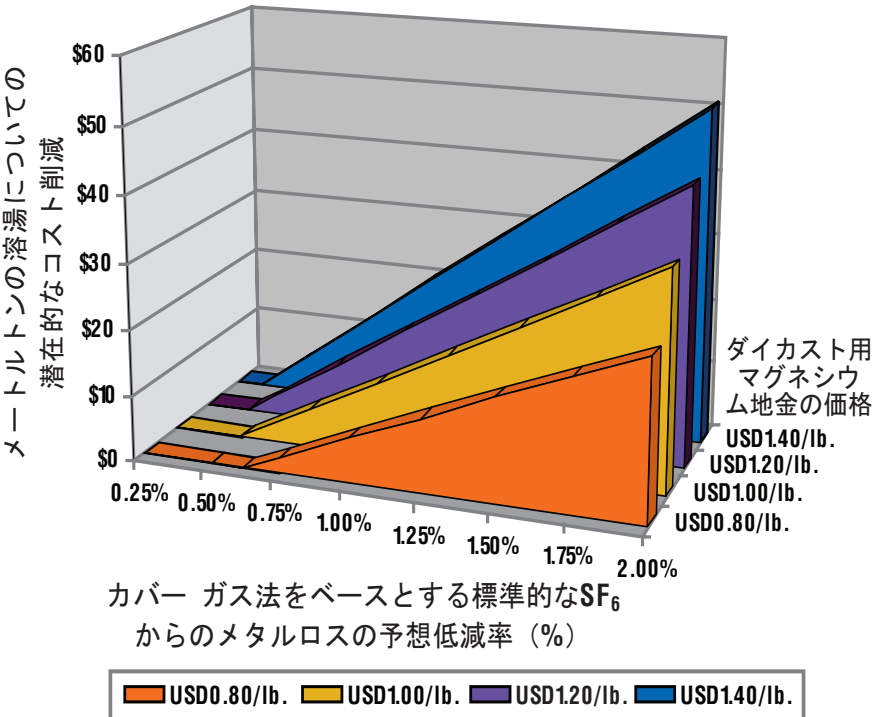
⁵ Revankar et al, データなし。URL: http://www.hatch.ca/Light_Metals/Articles/ 参照。

低減することはなく、下記のグラフで示されるようなフッ素ベースのシステムで可能となるが、一層のコスト削減は期待できない。

マグネシウム地金メーカーや鋳物メーカーは、グラフに示されるコスト削減の可能性が、専用のガス分配システム、炉蓋のデザインと保守によって左右されることに留意しなければならない。また、マグネシウム溶湯保護のコストは、特にマグネシウム原料の価格、特殊な溶湯保護コスト、使用される配合ガスの割合、および必要とされる流速を含む多くの要因によっても左右される。

**メタル ロスを低減して得られるコスト削減の可能性：
フッ素をベースとする溶湯保護の代替ガスとSF₆カバー ガスとの比較**

%ダイカスト用マグネシウム地金の価格とメタル ロスの関係
(ダイカスト法のみ)



作業場の安全性と環境上の利点

マグネシウム溶湯保護用の非 SF₆代替ガスによって、重要な作業場の安全と環境面の利点をもたらされる。これらのシステムは：

- ◆ 煙やヒュームの発生が少ない—作業場が作業者の健康にとってより安全である。
- ◆ 非可燃性である。
- ◆ 温室効果ガスを削減する—SF₆の代わりに代替溶湯保護ガスを用いて2000トンのマグネシウムを処理する一般的なダイカスト工場では、温室効果ガス放出が、SF₆ベース システムと比較して、年間 CO₂相当量60,000トンが削減されるであろう。
- ◆ 成層圏のオゾン層を減少させることはない

溶湯保護の代替技術でも、SF₆と同様に毒性があり、腐食性の副生成物を生成する可能性がある（表 1 参照）。しかし、これらの技術も正しく利用されれば、副生成物を許容レベルに維持することができる。



写真提供：CAST、American Magnesium

SF₆を用いたマグネシウム casting 作業；代替のフッ素ベースの溶湯保護を用いれば、上に示されるような作業場における蒸気や煙の放出を大きく減少させることができる。

表 1. マグネシウム溶湯保護法に関するまとめ

	化合物	大気中の存続期間 ^a (年)	地球温暖化ポテンシャル(GWP) ^a (100年)	気候上の潜在的な利点 (SF ₆ に対する全体的な地球温暖化の低減%) ^b	可能性のある関連副生成放出物 ^c	装置とプロセスの改善点 (SF ₆ システムからの)
商業的に利用可能な技術	SF ₆	3,200	23,900	--	SO ₂ ^d , HF ^e	--
	FK (Novec™ 612)	0.014	~1 ^f	95-99%	HF ^e , PFIB ^g , PFCs ^h	中程度(例えば、“最小”の場合と同じものと、液体処理装置と監視装置)
	HFC-134a (AM-cover)	14.6	1,300	95-99%	HF ^e , PFCs ^h	最小(例えば、混合ユニットの再調整; 分配を改善するための注入点の追加)
	希釈 SO ₂	数日	0	NA	SO ₂ ^d	大きい(例えば、混合装置と分配装置の配管をステンレス鋼か耐食材に置換; 監視装置)
開発中の技術	BF ₃	?	Not measured	?	BF ₃ ⁱ	中程度(上記参照)
	SO ₂ ^j	?	~1	?	SO ₂ ^d , HF ^e	大きいj(上記参照)

^a 地球温暖化係数(GWP)は、ある特定の時間枠を通して地球の大気の加熱に影響を与えるポテンシャルを反映している。CO₂のGWP値は1である。上記のGWP値は、次の資料から得た。Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

^b 気候上の潜在的な利点は、次の資料から得られる: Characterization of Cover Gas Emissions from U.S. Magnesium Die Casting, U.S. EPA, May 2004, pp. ES-4, ES-5, 5-7. EPA430-R-04-004, www.epa.gov/highwp/magnesium-f6/pdf/cover-gas_may2004.pdf

^c このカテゴリーは、副生成物の総合的なリストを包括的に反映するものではなく、一般的に認識されるものを反映している。また、他にも副生成物は存在する場合がある。

^d SO₂は注意して用いなければならない。それは、2ppmでも人体に有害であり(American Conference of Governmental Industrial Hygienists Threshold Limit Valuesによる)スチール製の装置でさえも腐食させてしまう。マグネシウム産業において生成するレベルでは、装置の腐食への影響は小さい。

^e HF(フッ化水素)は、低レベルでも有害であり、装置の腐食を早めてしまう。HFのレベルは、良好な条件の作業を実施することによって、許容レベルにまで下げることができる。

^f Taniguchi, N. et al. "Atmospheric Chemistry of C2F5C(O)CF(CF3)2: Photolysis and Reaction with Cl atoms, OH radicals, and Ozone." J. Phys. Chem. A., 107(15): 2674-2679.

^g PFIB(ペルフルオロイソブチレン)は有毒である。良好な条件の作業を行うことによって、PFIB副生成物の放出を削減することができる。

^h (ペルフルオロカーボン)は、潜在的な温室効果ガスであり、大気中の存続期間が長く、1,000~50,000年にもわたる(www.ipcc.ch/press/SPM.pdf 参照)。カバーガス混合物に酸素を添加することによって、検出できないレベルまでPFC生成物を低下させることができる(www.epa.gov/highwp/electricpower-sf6/pdf/milbrath.pdf 参照)。

ⁱ BF₃(3フッ化ホウ素)ガスは非常に反応性が高く、毒性があり(作業場における曝露限界は1ppm, U.S.DOL/OSHA)、腐食性がある。良好な条件の作業を行うことによって、BF₃を許容レベルに保持できる。


^j SO₂は毒性があり、作業環境に危険をもたらす可能性がある。このような危険性には、警報器を使用するか、付臭措置を行い、設備のグレードを上げ、さらに、安全な供給チェーンを確立することによって対処しなければならない。

溶湯保護技術の旧来技術への転換

SF₆ベースや（旧来の）SO₂ベースのシステムから非 SF₆溶湯保護代替システムへの転換は、多くの場合、比較的容易である。大切なことは、溶湯保護法を用いる人は、優れた性能を達成し、製品品質を維持し、そして作業場と環境を改善するためにメーカーが推奨している最良の手段に注意深く従うことである。表1（前ページ）では、環境と作業についての要点が記されている。新しい溶湯保護システムを採用する場合には、企業は、以下に示すように、計画を事前に立案し、良好な作業方法を実践しなければならない。

- ◆ **キャリア ガスの正しい選択とグレードの設定**—最終的な配合物（活性剤＋キャリア ガス）と、それを如何に効率的に熔融マグネシウム面に供給するかということに注意を払うこと。例えば、ドライ エアのみよりも、チッ素、または二酸化炭素のキャリアガス中において良い効率を発揮する代替ガスが存在する。
- ◆ **正しい濃度と流速**—最終配合物がどれだけ分配されたかを正確に知ること。現在使用しているガス混合装置のグレードを上げることを検討する。SF₆よりも、代替ガスを使用した方が、低濃度高流速においてマグネシウムが最も良好に保護される場合がある。
- ◆ **優れた分配システムとその実施**—採用される溶湯保護代替ガスは SF₆よりも反応性が高く、従って熱的に不安定であるので、ガスの分配を良好にすることが必須である。
- ◆ **適正な操業条件**—溶湯レベルと温度や合金成分の違いなどについての工程のパラメーターを監視・調整すること。

溶湯保護代替技術を使用するための装置への転換を行うために必要となる詳細な情報については、それぞれの技術提供者から入手できる一裏面にある供給者への連絡先リストをご参照いただきたい。



マグネシウム産業は、SF₆の使用を中止し、地球全体で年間**1,500万M**トン以上のCO₂と同等の温室効果ガスの放出を回避することができる。この活動による環境上の恩恵は、**250万エーカー(10,117 km²)**の緑地(米国のイエローストーン国立公園を超える面積)によって吸収されるCO₂に相当する。

^a マグネシウム1 kg of Mg (global primary production only)、緑地 1 エーカーの年間の平均 CO₂ が 6 mt であることを想定。

イエローストーン国立公園、国立公園局写真提供

問い合わせ先情報：

- U.S. EPA: www.epa.gov/magnesium-sf6
- IMA: www.intlmag.org
- CMA: www.chinamagnesium.org www.chinamagnesium.org/english.htm
- JMA: www.kt.rim.or.jp/~ho01-mag

製品情報：

- AM-cover: www.am-technologies.com.au/metal.htm
- Novac™ 612: www.3M.com; dsmilbrath@mmm.com
mixing equipment:
christian.domanyi@rauch-ft.com (outside N. America)
kurt.brissing@rauch-ft.com (N. America)
www.tn-sanso.co.jp/en/index.html (Japan)
- Dilute SO₂ (Europe): www.aski-gasetechnik.de
- Dilute SO₂ (N. America): www.polycontrols.com
- COOLCOM: www.linde-gas.com
- SO₂F₂: www.halidegroup.com