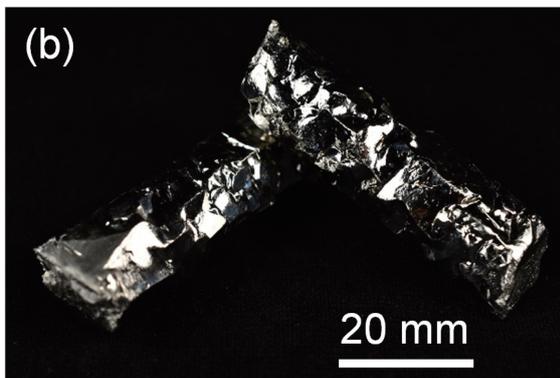


シリーズ「金属素描」

No. 2 ジルコニウム (Zirconium)

東北大学 木口賢紀



元素名：Zirconium, 原子番号：40, 質量数：91.22 g mol⁻¹, 電子配置：[Kr]4d²5s², 密度：6.507 Mg·m⁻³ (293 K), 結晶構造： α -Zr 六方最密 (~1143 K), β -Zr 体心立方 (1143~2128 K), 融点：2128 K, 沸点：4650 K, 地殻存在量：132 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

【写真】(a) Kroll 法で製造されたスポンジ Zr, (b) ヨード法で製造された Zr, 純度99.9% (株式会社サクス 試料提供).

ジルコニウム (Zr) は遷移金属元素の一つで、地殻存在量は 132 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ と金属元素の中では14番目に多い。ニッケル (Ni) や銅 (Cu) (0.01) の2倍、亜鉛 (Zn) (0.004) の20倍の存在量である。遅い中性子捕獲過程によって重い元素が合成される赤色巨星 (S 型星) をはじめ、太陽、月、隕石中にも Zr は存在している。Zr の主原料であるジルコン (ZrSiO₄) は、主にオーストラリアや南アフリカで毎年150万トン以上採掘されている。毒性がないことから環境に優しい元素であると言える。ジルコンは宝石として古代から知られていたが、1789年 Klaproth の分析により新元素を含むことが発見された。低純度の金属は1824年に Berzelius が、高純度の金属は1925年に Arkel と Boer によりヨード法で得られている。現在、工業的にはチタンと同様クロール法で製造されている。

金属 Zr は灰白色で光沢を示し、バルク状では表面に高密度の酸化物被膜を形成するため反応性が低い。フッ化物を除き無機酸や熱アルカリでも腐食しない。金属ハフニウム (Hf) と比べて、熱中性子の吸収断面積が小さいこと、 α 型から β 型への相変態温度が大きく異なる点を除き、化学的性質は両者で酷似しているため、Zr 化合物は2%程度の Hf を含んでいる。金属 Zr の90%以上が原子力発電に用いられている。

Zr 合金には、ジルカロイと呼ばれる原子炉規格の材料、Zr-Fe 合金、Zr-Cu 合金、Zr-Al 合金、Zr-Mg 合金などが知られる。Zr は、金属の中で最小の熱中性子吸収断面積を示し放射化しにくい性質を有することに加えて、機械的強度、耐食性、耐熱性にも優れ、1.5%程度の錫 (Sn) との合金であるジルカロイとして、熱中性子を使う原子炉の構造材料

に向けて1950年以降米国で実用化され、軽水冷却型発電用原子炉の燃料被覆管や燃料集合体チャンネルボックス材料として利用されている。水による Zr の腐食への耐性が優れているが、1173 K 以上では乾食が進行して ZrO₂ と水素ガスが発生する問題が生じる。また、六方最密構造の α 相の底面に水素化物が析出しやすく被覆管が破損する可能性があり、ピルガー式圧延法が用いられている。

高温下では酸化物や窒化物などの化合物を形成する。特に、螢石型構造をとるジルコニア (ZrO₂) は、アルカリ土類酸化物や希土類酸化物を固溶することによって多形間の相変態を制御し、宝飾品・光通信 (高屈折率)、歯科材料・工具・耐火材 (マルテンサイト型変態強化)、ジェットエンジンやタービンブレードの遮熱コーティング材 (耐熱性、化学的安定性) 触媒・固体電解質 (酸素イオン導電性)、電子材料 (高誘電率) に加え、化粧品や制汗剤、食品包装材料など、社会の様々な分野で活躍している。ジルコンを主成分とする砂状鉱物ジルコンサンドは、耐火材、炉の内張材、熔融金属用の巨大取鍋、鋳型の製造に使われてきた。

このように、Zr は合金や化合物の形で多様なポテンシャルを有しており、これからも様々な分野で期待される金属元素であろう。

文 献

- (1) 金属データブック改訂4版, 日本金属学会, 丸善(2004).
- (2) 馬淵久夫: 元素の辞典, 朝倉書店(1994).
- (3) J. Emsley: The A-Z of zirconium, Nature Chemistry, 6(2014), 254.

次号 金属なんでもランキング! No. 2 密度