

2.28 ジルコニウム

2. 28 ジルコニウム (Zr)

2. 28. 1 概要

ジルコニウムは同族のチタンと類似した性質を持つ金属であるにもかかわらず、構造材として用いた場合、チタンと同等の有用性は認められない。このため金属として用いられる量は少なく、ジルコニウムのほとんどは酸化物（ジルコニア）として使用されている。酸化物の用途は耐火物が半分を占めており、金属ジルコニウムの用途は、以下の特性から原子力用ジルコイ用途が全体の95%を占めている。

- ①熱中性子吸収断面積が小さい。
- ②耐蝕性が優れている。
- ③融点が高い。
- ④耐熱性が優れている。

ジルコニウムは自然界に広く分布しており、地殻中には平均して165ppm存在している。ジルコニウムを主成分とする鉱石はジルコン ($\text{Zircon} \cdot \text{ZrSiO}_4$) とバデライト ($\text{Baddeleyite} \cdot \text{ZrO}_2$) であり、通常1-2%のハフニウムを含有するが原子力用以外の電子材料、光学ガラス、耐火物などの用途では、分離しないでそのまま使用される。ジルコニウムの物理的性質を表に示す。

表2. 28. 1 ジルコニウムの物理的性質

原子番号	40
原子量	91.22
熱中性子吸収断面積	0.18 barns
融点	1852 °C
沸点	3580 °C
熱伝導度	10.0 W/m·K
密度	6.5 g/cm ³
熱膨張係数	$4.9 \times 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ at 25°C

ジルコニウムの産出は砂鉱床に限られ、チタン鉄鉱、ルチル、モナズ石などと共存する。ジルコニウムの世界埋蔵量は6,500万tで、オーストラリアが世界全体の46%、南アフリカが同22%を占める他、ウクライナ、アメリカ、インドなどが主要資源保有国となっている。

世界最大のジルコニウム鉱石の生産国はオーストラリアで、ほかには南アフリカ及びウクライナがあり、この3か国で世界のジルコン生産のほとんどを占めている。またバデライトは ZrO_2 を97~98%含む高品位のジルコニウム鉱石で産地は南アフリカであるが、品位の低下などで減少傾向にある。バデライトの代替として脱珪ジルコニアが注目されている。

我が国にジルコニウム鉱石は産出せず全量を海外に依存しており、特にオーストラリアへの依存度が大きく我が国の輸入量全体の78%を占めている。

ジルコニアの1999年度の需要は情報通信、環境関連市場を中心に前年比5%増と好

調であったが、金属ジルコニウムは最近の原子力発電所新設計画の遅延などの影響で需要は低迷している。

2. 28. 2 マテリアルフロー分析

(1) 原料

日本は1999年にジルコン70,000t、パデライト6,200T、粗製塩類8,500Tを輸入した。ジルコン及びパデライトは漸減傾向であるが、粗製塩類は触媒、抗菌剤などの特殊用途の需要があり、前年比47%増加した。

パデライトはZrO₂含有率が95～96%と高品位で、SiO₂が少ないので脱珪設備や公害防止設備が節約できるため高価であるにもかかわらず我が国でも鉄鋼の耐火物用の電融ジルコニアや陶磁器顔料の原料として使用されている。

表に鉍種別輸入推定量を示した。

表2. 28. 2 ジルコニウム原料の輸入推定量 (t)

	1997	1998	1999	輸入源
ジルコン鉍石	82,000	71,500	70,000	豪、南ア
パデライト鉍石	8,000	7,500	6,200	南ア、ロシア
粗製塩類	5,020	5,760	8,500	中国、米、英

(粗製塩類はオキシ塩化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムなどを含む)

レアメタル・ニュース No.2002、2000年7月24日号

(2) 中間製品

中間製品としては、ジルコニウム金属とジルコニアに大別される。日本国内のジルコニア需要は情報通信、環境関連市場を中心に近年好調であるが、金属ジルコニウムは最近の原子力発電所新設計画の遅延などの影響で需要は低迷している。

湿式法で生産される高純度ZrO₂は電子材料、ガラス、センサー等に使用されており、1994年以降生産量は増加している。一方乾式法で生産されるZrO₂は耐火物、研磨研削剤、窯業顔料等に使用されており、この生産量はほぼ横ばいか漸減となっている。輸入品の455tは大半が乾式法によるZrO₂である。ジルコニアの生産推定量を表に示した。

表2. 28. 3 ジルコニアの生産推定量 (t)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999
乾式	4,470	4,640	4,340	4,340	4,222	4,280
湿式	1,800	2,170	2,340	2,480	3,050	3,380
輸入	900	900	900	900	900	950
合計	7,170	7,710	7,580	7,720	8,172	8,610

レアメタル・ニュース No.2002、2000年7月24日号

金属ジルコニウムは全量輸入でジルコニウムの塊、くず及び粉の一次品が164tで大幅に増えた。核燃料被覆管用のジルカロイ管とチャンネルボックス用板が中心のジルコニウム製品はほぼ横ばいと思われる。一次品、製品共に、輸入ソースはアメリカ、フランスが中心で、それぞれ421t、234tとなり全体の93%をしめる。

表2. 28. 4 ジルコニウム金属輸入実績 (t)

	1996	1998	2000
ジルコニウムの塊、くず及び粉	101	104	164
ジルコニウム及びその製品	516	566	539
	617	670	703

新金属データブック 2000年6月1日
日本貿易月表 2000年12月号

(3) 最終製品

輸入されるジルコンサンドの大部分は直接鉄鋼向けの耐火物の原料として使用される。近年粗鋼生産量の減少などもあり、ジルコンサンドの消費量も減少傾向にある。

表2. 28. 5 耐火物の生産とジルコンサンドの消費
(耐火物協会資料より)

	(単位:トン)			
	1996	1997	1998	1999
耐火物生産量	1,490,000	1,548,000	1,399,000	1,274,000
ジルコンサンド消費量	40,100	34,100	25,300	22,100

	(単位:千トン)			
	1996	1997	1998	1999
粗鋼生産量	98,801	104,541	93,548	94,178

国内で生産されるジルコニアの49%が不定形耐火物、及び耐火れんがの原料として使用されており、最大の用途となっている。乾式法で生産されるジルコニアは、耐火物、研磨剤、窯業顔料等に用いられ、一方湿式法で製造されるジルコニアは高純度でPZT圧電素子—セラミックコンデンサー等の電子材料、光学レンズ、酸素センサー等に使用されている。その他（触媒など）の分類が近年急増しているが、主な用途は自動車の排ガス浄化触媒向けである。ジルコニアの用途別需要量を表に示した。

金属ジルコニウム市場の90%は原子炉向けで、残りが化学工業用の耐食材を中心とする一般工業向けである。原子炉向け金属ジルコニウムの用途は、燃料被覆管、チャンネルボックス、端栓に大別される。ジルコニウム金属の国内需要量を表に示

した。

表2. 28. 6 ジルコニアの用途別需要推定量

	1996	1997	1998	1999
耐火物	4,200	4,200	4,100	4,200
研磨・検索材	620	620	610	620
電子材料	790	780	760	820
窯業顔料	420	420	410	410
ガラス	390	640	330	350
センサー	310	610	310	400
ファインセラミック	400	450	450	510
その他 (触媒など)	450	600	1,200	1,300

レアメタル・ニュース No.2002、2000年7月24日号

表2. 28. 7 国内の原子力発電用ジルコニウム合金の需要予想 (t)

	1997年	2000年
管材 (被覆管など)	350	450
板材 (チャンネルボックスなど)	140	180
棒材 (端栓棒など)	40	50
合計	530	680

新金属データブック 2000年6月1日 金属時評編集部編

2. 28. 3 リサイクルの現状等

(1) 主な応用製品と利用形態

① ジルコニア応用製品

ジルコニアの最大の応用製品は耐火物でありCaO、Y₂O₃、MgO等を安定化材として添加したジルコニアレンガ (Zr66-69%) の形で使用されている。また研磨・研削材にはジルコニア砥粒 (Zr7.4~70%) の形態で、陶磁器用には白色乳濁剤 (Zr48%) として使用されている。一方、電子材料には圧電素子 (Zr15%)、セラミックフィルター (Zr15%)、セラミックコンデンサー (Zr15%)、超音波発振子 (Zr9~10%) の形で利用されている。このほか光学レンズ (ランタン系硼酸ガラスZr3.7~7.4%、酸素センサー (Zr70%)、ファインセラミクス (Zr70%) 等にもジルコニアの形で使用されている。

② 金属ジルコニウム応用製品

金属ジルコニウムの大部分は原子炉用 (ジルカロイ燃料被覆管、端栓) としてジルカロイ (Zr>98%) の形で使用される。このほか一般工業用耐食材としても少量ではあるが利用されている。

(2) 使用済み品の存在形態と量

① ジルコンサンド応用耐火物

耐火レンガは溶鉱炉などの炉修時に使用済み耐火レンガとして回収される。一部リサイクルされているが正確な量は不明である。

② ジルコニア応用製品

耐火物として使用されたジルコニアは2,940t、研磨研削材として使用されたジルコニア砥粒は434t、その他にも各種電子材料など種々の用途に応用されているが、これらの使用済み品の発生量、リサイクル量などは把握されていない。

金属ジルコニウム応用製品

核燃料被覆管やチャンネルボックス、端栓として使用された金属ジルコニウム（ジルカロイ）は使用済み燃料集合体となるが、これらは切断されプルトニウム回収プロセスにて硝酸で溶解された後、放射性廃棄物として収集・貯蔵されており、これらからのジルコニウムのリサイクルは行われていない。またジルカロイ加工工場内で発生したスクラップは回収されて、ジルコン銅の原料として利用されている。その量は年間5～6t程度である。一般工業用耐食材として使用されたジルカロイの使用済み品発生量も把握されていない。

(3) リサイクル形態と現状評価等

① ジルコンサンド応用耐火物

発生した使用済み耐火レンガは一部リサイクルされているが正確な量は不明である。

② ジルコニア応用製品

ジルコニアの需要の49%を占めるジルコニアレンガは、使用済みとなった後のリサイクル量は不明である。窯業顔料として使用されたものは、ジルコン磁器やホーロー等の形態で使用済みとなった後は、類似品や他の成分との分離が困難であるためリサイクルされないままとなっている。また研磨研削剤に使用されたジルコニア砥粒もリサイクルされていない。一方、各種の電子材料用に使用された湿式法のジルコニアは現状では廃棄されているが、部品リサイクルが進む中で経済性に合う部分はリサイクル可能であろう。またランタン系硼酸ガラスに添加され光学レンズとして製品となったものは、やはり類似の他のレンズとの選別・分離が困難であり、リサイクルは行われていない。酸素センサーに使用されるジルコニアやファインセラミクスとしてのジルコニアはリサイクルすることに経済性がうすく、現状ではリサイクルの対象とはなっていない。

③ 金属ジルコニウム応用製品

金属ジルコニウムの大部分はジルカロイとして原子炉用に使用されるが、加工工程で発生する金属スクラップがジルコン銅の溶解の原料として利用されているほかは、原子炉に使用された金属製品は放射性廃棄物として貯蔵されており、これらほ現在のところリサイクルの対象とはなっていない。

ジルコニウムは大部分が原料のジルコンサンドを直接原料として焼結される形で使用されており、原料単価が低いためこれ以上のリサイクルの対象になりにくいものと考えられる。また、金属ジルコニウムに関してはその大部分が原子力の高濃度廃棄物にあたるため、硝酸溶液にまで戻されているにもかかわらず、リサイクルの対象とはなりにくいのが現状である。

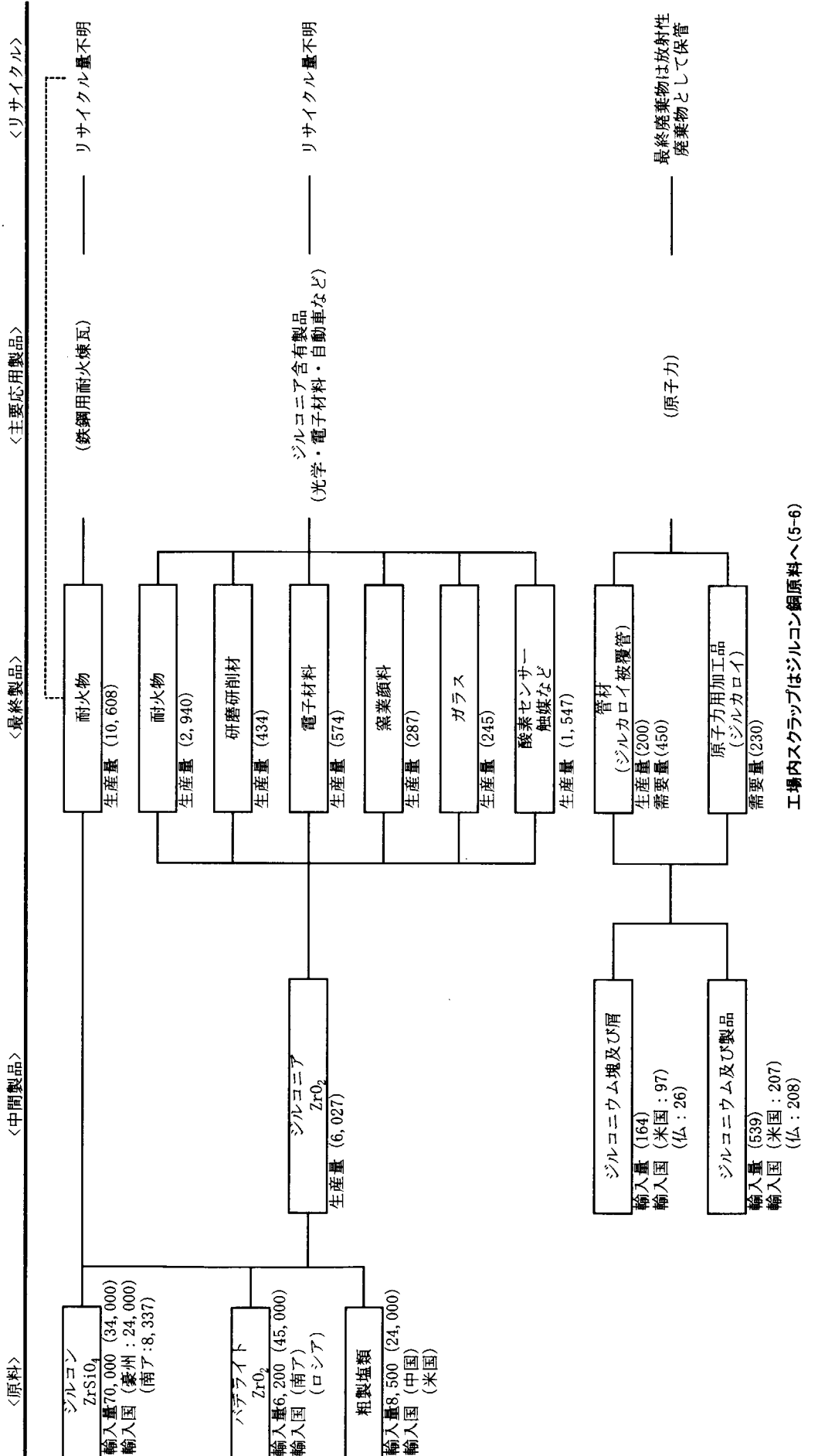
今後は、大量に使用されているジルコンレンガの再利用用途開発などが、リサイクル促進への有効な手段となると思われる。

参考文献

工業レアメタルNo.116、2000
資源統計年報（平成11年版）
鉱業便覧（平成12年版）
日本貿易月表（平成12年12月号）
レアメタルニュース
業界ヒアリング

1999年ベース
 量の単位：()内は純分量
 その他はマテリアル量

図2.28.1 ジルコニウム (Zr)



4. 出典：工業レアメタルNo.116、2000
 資源統計年報（平成11年版）
 鉱業便覧（平成12年版）
 日本貿易月表（平成12年12月号）
 レアメタルニュース
 業界ヒアリング

2. 純分換算比率

粗製塩類	Zr	ZrO ₂
ジルコニウム (ZrSiO ₄)	48.0%	65.0%
ハテライト (ZrO ₂)	72.5%	98.0%
ジルコニア (ZrO ₂)	70.0%	95.0%
粗製塩類	28.0%	37.5%

1. 資源量
 65,000千MT (ZrO₂量)

Zr >98%

ジルカロイ

表2.28.8 リサイクルの現状

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態・量		リサイクル形態		リサイクル現状評価 (A~G) (注③)	備考 (注④)
		形態	量 (注①)	リサイクルの実態	リサイクルのサイクル (注②)		
耐火物	鉄鋼用耐火物レンガ	同左					
ジルコニア含有製品	電子材料 窯業顔料 酸素センサ	同左	(6, 027)	リサイクル不明		B	
ジルカロイ製品	原子力燃料被覆管	原子力燃料集合体	(680)	工場スクラップはジルコニウム銅の原料へ	(5-6)	G	最終廃棄物は放射能汚染物として保管

(注) ①量の単位：
 () 内は使用量純分 t
 その他は発生量純分 t
 ②サイクル：
 () 内は推定使用年数
 その他は実リサイクル量

③現状評価：
 A. 応用製品が消耗品である
 B. 添加剤として使用されている
 C. リサイクルの流通がAがない
 D. 効果的なリサイクル技術がない
 E. 経済性がない
 F. 需要開発が十分になされていない
 G. その他

④リサイクルのボットネックと
 解決の難易度
 毒性、保管の危険性の
 有無など