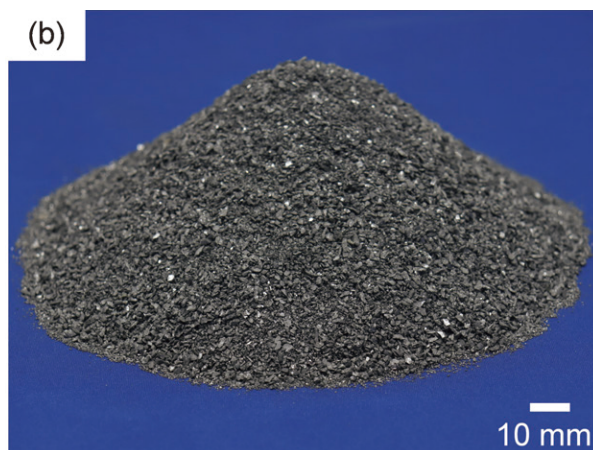
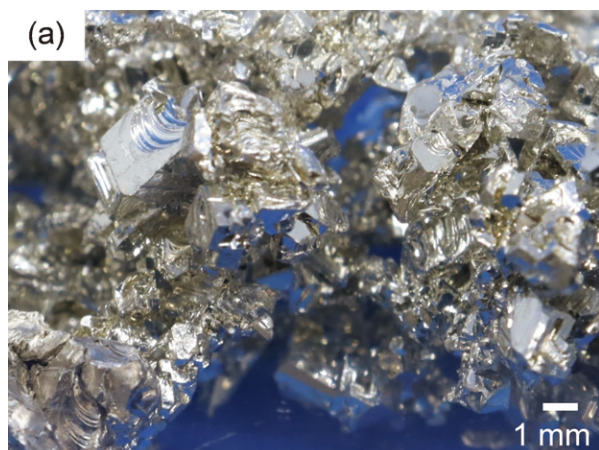


シリーズ「金属素描」

No. 32 カルシウム (Calcium)

東京大学 大内 隆 成



元素名: Calcium, 原子番号: 20, 原子量: 40.078, 電子配置: $[\text{Ar}]4s^2$, 密度: $1.540 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (293 K), 結晶構造: 面心立方格子構造, 融点: 1116 K, 沸点: 1765 K⁽¹⁾, 地殻存在量: 6.4 mass% (CaO 換算)⁽²⁾ 【写真】 (a) カルシウム粒 (純度99.99%), (b) カルシウム-シリコン (Ca-Si) 合金.

カルシウム (Ca) は、地殻中の存在量が第5位の資源量の豊富な元素である。Ca 単体は銀白色の金属であるが、反応性が極めて高いため、自然界では炭酸カルシウム (CaCO_3)、硫酸カルシウム (CaSO_4)、フッ化カルシウム (CaF_2)、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) のような Ca 化合物を主成分とする方解石やドロマイト、石膏、蛍石、リン灰石として存在する。また、天然水、海水に多く含まれ、あらゆる生物の必須元素である⁽³⁾。

Ca を含む岩石として代表的なものは、 CaCO_3 を主成分とする石灰岩である。石灰岩を原料とする生石灰 (CaO) や消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) は紀元前から知られており、土木建築材料、鉄鋼、食品、医薬など幅広い分野で用いられてきた。

Ca は、一般的には金属材料としての認知が低い、私たちの豊かな生活や金属材料分野に大きく貢献している金属である。金属 Ca は酸素や窒素との親和性が高いため、真空装置内に残留空気を除くスカベンジャーとして利用されている。また金属 Ca は、還元力が極めて高く、希土類酸化物を還元できる数少ない金属の一つである。他にも、ウランやプルトニウムの製造プロセスにも用いられている。さらに、Ca-Si (シリコン) 合金などの合金は、鉄鋼産業における脱酸剤として、あるいは鋳鉄や鋼の脱硫剤として用いられる⁽³⁾。

1808年に Davy は、酸化水銀 (HgO) と CaO の混合物を水銀 (Hg) 陰極を用いて電解することで Ca-Hg 合金 (アマルガム) を形成し、蒸留して Hg を除去することにより、金属 Ca を初めて単離した。金属 Ca の製造法として、その後塩化カルシウム (CaCl_2) の熔融塩電解法が開発され、1900年代には工業的に実用化された。現在ではアルミニウム (Al) を還元剤として用いて CaO を還元する金属熱還元法が主流である。金属 Ca の製造プロセスは歩留まりが低く、消費エネルギー及び二酸化炭素 (CO_2) 排出量が多い。また、プロセスコストが高いため、その生産量は年間数万 t 程度と少ないが、

近年の希土類金属の需要や鉄鋼添加剤としての需要の増加に呼応して年々増加している⁽⁴⁾。

金属熱還元法は、比較的簡単なプロセスで生産量の調整が容易であるが、歩留まりが低い。またバッチプロセスであり連続運転ができない。熔融塩電解法は発生する塩素ガスの取り扱いが必要であることや、電流効率が低いという課題がある。ただし、これらの課題が解決されれば、連続化が可能なプロセスであるという利点があるため、将来的に金属 Ca の需要が増大かつ安定した場合には、金属 Ca の製造方法として熔融塩電解法が見直される可能性もある。

金属 Ca の生産量は中国、ロシア、アメリカの順に多く、中国が世界生産量の70%以上を占める⁽⁴⁾。一方、金属 Ca の原料である石灰の生産量は中国、アメリカの順に多く、日本は6番目に位置する⁽⁵⁾。石灰岩は世界中に広く分布しているが、日本の石灰岩は其中でも不純物濃度が低く⁽⁶⁾、実は高純度の金属 Ca を製造するのに適している。

仮に金属 Ca を高効率に製造する新プロセスが開発されれば各種金属の製造・リサイクルプロセスにおいて金属 Ca の利用が促進されることが予想される。また、最近では豊富な資源量で、低い酸化還元電位を示す金属 Ca を二次電池の負極材料として利用する試みなども進んでおり⁽⁷⁾、金属 Ca への期待が膨らんでいる。

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) R. L. Rundnick and S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd. (2004), 1-64.
- (3) 元素大百科事典: 渡辺 正(監訳), 朝倉書店, (2007).
- (4) V. K. Kulifeev, *et al.*: Russ. J. Non-Ferr., **57** (2016), 7-13.
- (5) USGS: "Mineral commodity of summaries2023", (2023), 111.
- (6) M. Morioka: コンクリート工学, **52** (2014), 405-408.
- (7) T. Ouchi *et al.*: Nature Communications, **7** (2016), 10999.

次回! 金属素描 No. 33 サマリウム