

# マグネシア戦後潮流

## 産業の回復そして発展を支えた重要材料 家電、鉄鋼からPDP、ITまで拡がる応用範囲

マグネシア(MgO)は実に魅力に溢れた材料である。鉄鋼や耐火物、電熱シースヒータなどの基幹産業に広く利用されてきた一方で、新しい大型表示装置として成長著しいプラズマディスプレイパネル(PDP)や携帯電話などの移動体通信の基地局用高温超伝導体マイクログラフデバイスなどの最先端技術へも応用されているのである。

よく一つの製品の寿命が約三十年といわれる中で、次々に新しい用途が生み出されているというのは極めてめずらしい。つまり、マグネシアは常に産業の発展とともに歩んでいると位置付けられるのである。そこで、本誌では、我国におけるマグネシアの現代史(第二次世界大戦以降)に焦点をあて、その変遷をみてみることにした。

### 前史 敗戦まで日本は マグネサイトの大資源国

現代史に入る前に、第二次世界大戦中もしくは戦前のマグネシアの利用にも触れておく必要があるだろう。海水、苦汁を原料とするマグネシアの国産化は、戦後に入ってからであり、歴史的には半世紀程度と比較的新しいのである。その背景に敗戦がある。

戦前において、マグネシア製品は塩基性耐火煉瓦およびスタンプ

用材として利用されていた。満洲(現中華人民共和国東北部)から朝鮮半島北部(現朝鮮民主主義人民共和国)の一体に、マグネシア資源である鉱石、いわゆるマグネサイトが豊富に産出していた。当時は日本の領土あるいは領土的な場所であり、その資源を利用していたのである。大資源国であったわけだ。

### 草創期 国・学界・業界一体となって 海水化学を立ち上げ

しかし、それも1945年(昭和20年)8月15日の日本敗戦により、入手は困難となるなど状況は一変してしまった。

戦後、マグネシアは国内生産を余儀なくされる。耐火煉瓦など鉄鋼向けは復興利用としても喫緊の課題として取り組む必要に迫られた。そこで、政府、学界、業界を上げて問題解決をはかるべく、通商産業省(現経済産業省)は鉱工業技術研究補助制度を設置して、マグネシア開発振興を進めた。原料は、海水中に含まれる苦汁(にがり)と日本に豊富に存在する珊瑚礁質の良質の生石灰である。

これを焼成して、酸化マグネシウム(MgO)とする。

苦汁に含まれる主成分が塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)で、生石灰は水とすると水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)である。これを反応させて、水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)をつくり、更に、

これを機に全国の製塩業界は、苦汁の化学製品への応用としてマグネシアの生産事業化確立を目指した。国内でマグネシアの生産を最も早く開始したのが、タテホ化学工業(当時赤穂西浜苦汁化学工業)である。1948年(昭和23年)8月、敗戦からわずか3年目の時期である。次に、宇部マテリアルズ(当時理研金属化学、後に宇部化学)が1949年(昭和24年)9月に設立されている。

なお、宇部マテリアルズは直接海水との反応製造プラントによる重焼酸化マグネシウム(マグネシアクリンカー)に特化した。主用

途は鉄鋼向け不定形、定形耐火物用煉瓦である。一方、タテホ化学は、赤穂西浜塩業組合の系列会社として設立され、製塩後の苦汁を原料とする。石灰石と反応生成させた微細な酸化マグネシウムや水酸化マグネシウムを当初は重油添加剤、フェライト原料、ゴム充填

剤、肥料用に事業展開を始めたのである。1956年（昭和31年）頃からは、マグネシアクリンカーを電気炉で2800℃以上の高温で溶融させ、結晶化と高純度化を可能として、電融マグネシアを生産開始した。これが、新しい用途につながっていった。

## 電熱ヒータ

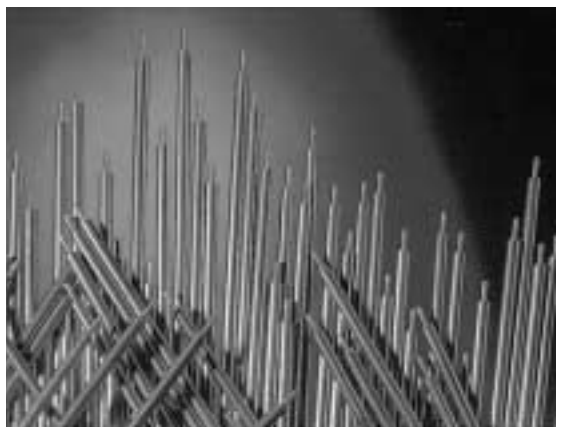
### 電融マグネシアが切り開いた 電化製品需要

国内での電融マグネシアの最初の応用は電熱ヒータ向けである。

タテホ化学が電融マグネシアの生産を開始した1956年（昭和31年）は経済白書で「最早、戦後ではない」と宣言され、漸く、戦災復興を終え、経済の本格的回復へ向うターニングポイントの年である。国民の関心も、「いかに生きるか」から「より豊かな生活」へ向き、炊飯器、洗濯機、冷蔵庫、アイロン、テレビなどの各種電化製品の需要も生まれはじめていた。この内、炊飯器やアイロンは電熱ヒータが心臓部として使われる。家電や業務用だけではなく、製鉄業の台頭とともに、工業炉や産業機器、各種金型へのシーズヒータ需要も大きくなるうとしていた。何故、電熱ヒータに電融マグネ

シアが使われるのか。電融マグネシアは、電気絶縁抵抗が高く、熱伝導性が良いという特性を持つ。ヒータ等の高温下での絶縁材料として最適な材料といえる。シーズヒータは外面的には金属パイプ状であり、金属パイプに電熱線をコイル状に収め、その周囲に耐熱無機絶縁パウダが充填されるが、これが電融マグネシアである。

昭和30年代当初は、まだ、電融マグネシアは、GE、ノートン（以上アメリカ）、ペシネー（フランス）など欧米メーカーからの輸入が主力であった。しかし、タテホ化学の高純度電融マグネシアの存在によって、日本のヒータメーカーは大きく技術革新の道を拓くことになる。例えば、ヒータは年々小型化し、高性能化が要求されてい



シーズヒータ（日本電熱）

る。マグネシアに対する品質要求は厳しくなり、当然、電気特性の

## 耐火物 平炉から転炉への大転換 世界最大の鉄鋼生産を支えた 耐火煉瓦用マグネシア

電融マグネシアの電熱ヒータに並ぶ最大需要の一つが耐火物分野である。その歴史は「製鋼技術の発展」と歩みを一にする。戦後直後の製鋼技術は平炉であった。しかし、1953年（昭和28年）、オーストリアで開発された純酸素上吹転炉法が我国に導入され、一大革新を起こす。平炉の原料はスクラップと銑鉄であり、燃料を必要とし、時間がかかり、生産性も悪いが質のよい鋼がつくれる。

良い材料の開発が必要となる。それに応えたのが、タテホ化学をはじめとする国産電融マグネシアなのである。1960年代半ば以降、日本の高度経済成長が本格化、東京オリンピック（64年）、大阪万国博覧会（70年）などで代表される大きな国家的行事を経て、第一次石油危機（74年）を迎えるまで、電熱ヒータそして電融マグネシアは需要成長を続け、品質面でも改良が続いたのである。電融マグネシアにとっても電熱ヒータ分野の存在は大きい。

一方、転炉は高炉から溶けた銑鉄と副原料で鋼が生産でき、燃料も不要であり、建設費も安く、コスト的に競合力を持つ。また、上部から純酸素を溶融した銑鉄に吹きつけて、脱炭、脱リンし、良質の鋼を量産できる技術と位置付けられる。ちなみに転炉は銑鉄を鋼に転化する炉という意味と、鍋型の炉体を360度自由に回転して流すことができるので転炉と両方の意味を持つ。

1956年(昭和31年)から鉄鋼業界は第2次鉄鋼合理化計画を進めたが、柱は鋼の生産を高炉から転炉方式の銑鉄一貫体制への転換であった。1957年(昭和32年)9月に八幡製鐵(現新日本製鐵)、1958年(昭和33年)1月に日本鋼管(現JFEスチール)がそれぞれ第1号LD転炉を導入、本格的転炉時代に入り、各鉄鋼メーカーは次々に転炉を導入していった。1973年(昭和48年)には年間粗鋼生産量1億2千万tに達し、日本は世界最大の鉄鋼生産国となり、かつ、鉄鋼輸出大国となったのである。

更に、第一次、第二次石油危機を経て、1970年代後半から1980年代半ばにかけ転炉製鋼法は上吹き法に下吹き法が加わり、転換されていった。いわゆる酸素上底吹き複合吹錬法の採用である。高品質の鋼をより早く、量産するという技術の流れに沿ったもので、炉内を底からのガスで攪拌しつつ、上から下から効率的に酸素を吹き込む。効率化されるが、湯温は上昇し、かつチャージの回数も増え、炉材の消耗は激しくなる。

こうした転炉の内張りには、求められる特性として、①塩基性耐火物であること、②浸食に強いことがあげられる。当初は、焼成マ

グネシア・カルシア系(ドロマイト質)煉瓦が使われていたが、1970年代半ばに、不焼成マグネシア・カーボン煉瓦にその主流を移している。

このマグネシア・カーボン煉瓦は、結晶性の高い高品位電融マグネシアが必要とされるのである。熱伝導率が高く水冷効果が極めて有効という特性から、マグネシアクリンカーも用いられるが、1980年代に入り、後半のバブル経済にかけ粗鋼生産量は1億2千万tを超え、生産性の向上を目的に鉄鋼メーカーは湯温を上げることで対応したため、炉内は過酷な状況となり、炉材損傷も速く進み、定形耐火物の需要が増大した。各鉄鋼メーカーはチャージ回数の記録更新を競い合い、技術力を誇示する時代であった。当時の定形耐火物比率は65%を超え、不定形は35%となっていた。この時期に、電融マグネシアメーカーの新規参入ブームが起きている。平賀工業(現ジャパングエナル)、三菱鉱業セメント(現三菱マテリアル)、日本鋼管(現JFEスチール)、中央電気工業がそうである。

鉄鋼分野では、原料として方向性電磁鋼板用酸化マグネシウムがある。電磁鋼板は、大型変圧器、柱上変圧器、発電機、各種モーター

など電気機器の中に広く使われており、それらに組み込まれている電磁石の鉄心材料である。鉄心には電気を通すコイルが巻きつけてあり電気を流し磁気が発生する時、抵抗により鉄損が発生する。エネルギーロスである鉄損は電気エネルギーが熱として、損失する現象のことであり、この鉄損を小さくすることと、磁気の透過率向上が電磁鋼板開発の歴史である。

方向性電磁鋼板は、鉄の結晶の向きを圧延方向に揃えることによって一定方向に磁気を流しやすくなったもので、エネルギーロスが大幅に改善されたものである。方向性電磁鋼板の製造プロセスで、

鋼板表面にセラミック絶縁被膜を作る重要な役割を果たす材料として、軽焼酸化マグネシウムが使われるのである。

軽焼酸化マグネシウムの純度、粒度、成分などあらゆるものが、この鋼板製造に影響するため厳重な品質管理が要求される。タテホ化学工業の高品位軽焼酸化マグネシウムは長い試験研究期間を経て、1969年(昭和44年)から国内大手鉄鋼メーカーで使われることとなった。また海外への方向性電磁鋼板の技術輸出に伴って高純度軽焼酸化マグネシウムも輸出されており、長期間安定した世界的な需要が続いている。

## 単結晶

### 温故知新 約40年前に開発された大型結晶

電融マグネシアを特殊な電融操作と厳選された原料をベースに開発されたのが、タテホ化学のマグネシア単結晶「ミラクリスタ」である。1968年(昭和43年)に結晶の大型化直径(2インチ、5cm)に成功しているから意外に長い歴史を持つ。とはいえ、大学や研究機関から実験材料としての引き合いは活発であったが、いわゆる商売ベースには長い間結びつか

なかった。1970年代半ばから1980年代初めにかけて、優れた耐熱性、高屈折率、紫外線から赤外線まで優れた光透過性を持つという特性が注目され、カメラ用レンズ材料として研究が行われた。しかし、マグネシアのガス吸着による表面曇りと結晶構造からくる劈開性による曲面加工の困難さが克服できず、断念したという歴史もある。

マグネシア大型単結晶がブーム



マグネシア単結晶ミラクリスタ

「高温超伝導ブーム」である。それまでの液体ヘリウムレベルの極低温から常温超伝導が可能となるということから、大学から企業の研究所まで、「猫も杓子も」高温超伝導薄膜形成の基板材料としてのマグネシア単結晶を求めたのである。しかし、92年頃にはすっかりブームは去り、研究の場も淘汰されていった。

現在そして未来

花開いたPDP分野  
今後にも拡大する用途

電融マグネシアの実需に結びついた最初の用途の電熱ヒータは、現在、主力大手メーカーが東南アジアや中国に生産工場をシフト、国内は空洞化が進んでいる。とりわけ中国は、世界の生産工場化が進んでいる。タテホ化学は、中国がヨーロッパ市場にも近く、国内の潜在需要も見越した上で、昨年6月、大連タテホ化学を竣工、事業展開を開始した。

国産マグネサイト系電融マグネシアが耐火物業界にあっという間に浸透してしまった。今日では定形耐火物比率は大幅に減少し、不定形比率は65%となっている。中国からは原料マグネシアだけでなく、マグネシア単結晶としても輸入されている。

電融鋼板用酸化マグネシウムは電力需要の変動（電力使用量）に影響も受ける分野ではあるが、長期安定した需要が続いている。国内大手鉄鋼メーカーの海外ライセンス先への輸出比率も高く、重要な資材として高い信頼と評価を受け続けている。

単結晶では、プラズマ・ディスプレイ

Post war trends for magnesium  
Important material supporting the industrial recovery and development  
Range of application spreading from home appliances and iron and steel to PDP and IT

Magnesium (MgO) is indeed a most attractive material. While it is widely used in mainline industry in the areas of iron and steel, refractory, and sheathed heater, it is also being applied to areas of advanced technology. This includes high temperature, super conductive, microwave devices for the base of mobile communication devices such as cell phones and plasma display panels which show amazing growth as new, large scale display devices. All of this means that magnesium is positioned as a material always going along with the development of industry. Here the focus will be on the modern, post WWII history of magnesium in Japan and the changes it has undergone.

Early history

Until WWII Japan was a country with a major magnesite resource

Before WWII, magnesium products were used as basic refractory and as a material for stamp. From the single area of Manchuria (now the Northern Department of the People's Republic of China) and the north of the Korean Peninsula (now the Peoples Republic of Korea), magnesite, iron ore, and the source of magnesium known as magnesite, were produced in abundant quantities. At that time these were areas under Japanese control, enabling Japan to make use of the resources there. Japan was a major source. When Japan surrendered in 1945, with the end of the war, there was a complete reversal of the situation.

Foundation

Government, academia, and industry join to bring about sea chemical

After WWII, Japan had no choice but to produce magnesium domestically. Japan was hard pressed to handle this as an emergency issue for reviving iron and steel, such as for use a magnesium bricks. At this point, the government, the academic world, and industry worked together to come up with a solution. The Ministry of International Trade and Industry (now the Ministry of Economy, Trade and Industry) established a system for mining technology research and promoted the development of magnesium. The sources for magnesium are brine contained in sea water and crude caustic lime found in good quality coral which exists in abundance in Japan.

The crude elements contained in brine are magnesium chloride (MgCl<sub>2</sub>). If the crude lime is dissolved in water, it becomes calcium hydroxide (CaOH<sub>2</sub>). By causing this to react, magnesium hydroxide (MgOH<sub>2</sub>) is produced. This is then fired and becomes magnesium oxide (MgO).

With this, the nationwide salt industry aimed at establishing a business for producing magnesium as an application for brine chemical products. The company which began the production of magnesium earliest in Japan was Tateho Chemical (then called Aiko Nishihama Nigari Kogyo), being founded in August, 1948, just three years after the end of the war. Next was established Ube Materials (then called Riken Kinzoku Kagaku, and later Ube Kagaku) in September, 1949.

Electric heaters

The first application of electromelting magnesia was for use in electric heaters. 1956 when Tateho Chemical began production of electrofused magnesia as declared by the economic white paper saying "no longer it is a post war period", for a while ending the recovery from the war damage, this year was the turning point to real economic recovery. The demand for electrical appliances such as rice cookers, washing machines, refrigerators, irons, and televisions appeared. Of these, electric heaters formed the core of the rice cookers and irons.

Use was not limited to just home appliances and the office. Along with the rise of the production industry, the demand for electric furnaces and sheathed heaters started to grow very large for all types of metal dies.

Why is electrofused magnesia used in electric heaters? Electrofused magnesia is characterized by being high in electrical resistance, and having good electrical conductivity. It is considered the most suitable material for use as an insulating material under high temperatures such as those found in heaters. Sheathed heaters are metal pipes externally, and in the metal pipes there are electrical wires in coil form, and the surrounding area is filled with a heat resistant, inorganic, insulation powder, which is electromagnesia. Around the mid, electromagnesia was mostly imported from US and European producers such as GE and Norton in the US, and Pecine in France. With the high purity electromagnesia of Tateho Kagaku, however, Japanese manufactures of heaters were able to open the way to technological innovation in a big way. Heaters became smaller each year, and high capacity was required.

Refractory

Magnesium supporting the world's largest iron and steel production from flat furnaces to revolving furnaces. One of the largest demands along with electric heaters is the refractory area. The history of this material parallels that of the development of the technology for steel production. Steel production technology right after the war centered on the flat furnaces. In 1953, however, the pure oxygen rotating furnace method developed in Austria was introduced into Japan, causing a major reform. The raw material for the flat furnace was scrap metal and pig iron. Fuel was required as well as time for production. Productivity was poor but good quality steel could be produced. In contrast, the rotating furnace, with pig iron from the blast furnaces and secondary material, production is done in a cauldron. Fuel is not needed and the construction costs are low, making this method competitive in terms of cost. By blowing pure oxygen from the top onto the molten pig iron, carbon and phosphorus are removed, making this a technology capable of mass producing high quality steel.

プレイパネル（PDP）用蒸着材料が、一気に花開いた。研究用として、富士通研究所明石で1982年に初めて採用された。20年近い時間を経て、カラーPDPが90年代初めに開発され、90年代後半より大型壁掛けテレビとして製品化され、急速に普及し、これに比

例して、マグネシア単結晶需要も成長し、新しい柱となってきている。

また、移動体通信基地局用マイクロ波フィルタの超伝導薄膜形成基板や焦電型赤外線センサー用薄膜形成基板などに利用されており、今後が期待されている。

In 1965 the steel industry came out with the Second Steel Rationalization Plan. The essence of this plan involved switching over steel production to a unified pig iron system, going from the blast furnaces to the rotating furnaces. In September of 1957 Yahata Steel (now Nippon Steel) brought in their first LD rotating furnace while in January of 1958 Nihon Kokan (now JFE Steel) did likewise. This marked the real beginning for the rotating furnaces, with the steel producers bringing in rotating furnaces one after the other. In 1973 the yearly volume of steel production reached 120 million tons, making Japan the largest steel producing nation, as well as a major exporter of steel.

Furthermore, with the first and second oil shocks, from the latter half of the 70's until the middle of the 80's, the rotating furnace production steel method added bottom blowing to top blowing, and was switched over. This was the adoption of the oxygen top and bottom blown combined converter. This went along with the flow of technology involving mass production of high quality steel cheaply. Gradually stirring the inside of the furnace with gas from the bottom, from the top and bottom oxygen was inserted efficiently. While efficiency was improved, the temperatures of boiled water rises, and the number of charging times increases, with the wearing out for the furnace material becoming severe. Basic refractory material was required for the lining of the furnace and it had to be highly corrosive resistant. At first, burned magnesia calcia type dolomite bricks were used but during the latter half of the 90's unburned magnesia carbon bricks came the main type.

High quality conductive magnesium easy to crystallize was required for these magnesium and carbon bricks. Because it is highly heat conductive, and can effectively be water cooled, magnesite clinker was used. From the early 80's to the bursting of the economic bubble at the end of the decade, the volume of crude steel production exceed 120 million tons. With the purpose of improving productivity, the steel producers raised temperatures of boiled water and were able to cope. The inside of the furnace was in cruel state, and the loss of furnace material progressed quickly. The demand for mold refractory material increased. All of the steel produced competed to update the recording of the number of charge times, making this a time when technology was boasted. At that time the ratio of the standard shape refractory was over 65%, and irregular shape 35%.

At this time there was a boom on the part of the electrofused magnesia producers to get into the market. Hiraga Kogyo (now Japan General), Mitsubishi Kogyo Cement (now Mitsubishi Materials), Nippon Kokan (now JFE Steel) and Chuo Denki Kogyo entered the market. In the field of iron and steel, there is magnesium oxide as a material for directional electromagnetic plates. Electromagnetic plates are widely used in electrical equipments such as large type transformers, transformers on poles, electrical power generators, and all types of electric motors.

The plates form the iron core of the electromagnets built into this equipment. A coil allowing electricity to pass through is wrapped around the iron core and when electricity flows through magnetism develops, during which time loss of metal occurs due to resistance. The loss of iron is which is an energy loss, is a phenomenon in which the electrical energy heats, and the electrical energy is lost as heat. Making this loss small, and improving the pass through ratio of the magnetism forms the history of the development of the electromagnetic plates.

The directional electromagnetic iron plate, by having the direction of the iron crystal go along the direction of the rolling, made the magnetism easy to flow in a uniform direction. Because of this the loss of energy was greatly improved. For the production process of the of the directional electromagnetic plate, light burned magnesia is used as the material to play the important role of making the ceramic insulation film on the surface of the metal plate.

#### Single crystals

Discovering new things by studying the past

Large crystals developed about 40 years ago

There is Tatecho Chemical's very own "Miracrystal", single crystals, using the specialized materials of electromelting magnesia. Because of the success in making large crystals with a diameter of 5 cm or 2 inch, has a long history. There was considerable business from the universities and research institutes for this as an experimental material but it was not connected to a business base for a long time. From the mid 70's to the early 80's, the special features of this material, such excellent heat resistance, high refraction capacity, and excellent light transmittance state ranging from ultraviolet to infrared, attracted attention. Research was conducted as a material for camera lenses. However, it did not succeed due to surface clouding caused by adsorption of the magnesium gas and the difficulties of treating round surfaces caused by its cleavability. Large magnesium crystals experienced a boom starting in 1987 with the high temperature conductive boom. Because normal superconductivity was possible from the extremely low temperature of the liquid helium up to then, from the universities to the research centers, magnesium crystals were required as a base material for high superconductivity thin membrane formation. Around 1992, however, the boom vanished, and the places of research were abandoned.

The PDP field to blossom now and in the future

Application will be expanding

Electric heaters were the first application which lead to a real demand for electrofused magnesia. At this time, the manufactures are transferring their production plants to East Asia and China, resulting in a hollowing out of the domestic industry for these products. China in particular, is turning into a production plant for the whole world. For Tatecho Chemical, China is also close to the European market, and looking also at the latent market in China, in June of last year the company finished construction on its plant in Dalian and commenced operation.

For refractory, with the protracted slump in the economy, the slump in the steel industry is continuing with the production of crude steel falling below the 100 million ton level. When it came to that, the loss of the refractory decreased, and electrofused magnesia not of high quality, in other words, electrofused magnesia with magnesite produced in China spread throughout the electrofused magnesia industry in a flash. Magnesium oxide used for electromagnetic plates is a field which is affected by fluctuations in the demand for electric power (volume of electric power used) but a long term stable demand continues.

With single crystals, vapor deposition material for use with plasma display panels (PDP) blossomed all at once. Use for research was first adopted at the Fujitsu Research Center at Akashi in 1982. Twenty years later, color plasma display panels were first developed in the 90's and were commercialized as large scale, wall type televisions in the late 90's, spreading rapidly in use. Corresponding to this, the demand for magnesium crystals also grew, becoming a new core of demand. This is used for the super conductive thin film form base of the micro filter used in mobile communications bases and the thin membrane formation base used with the pyroelectric type infrared sensor and there are further expectations for the future.