

酸化マグネシウム粉体の現状と展望

Current Status and Prospects of Magnesium Oxide Powder
Key-words : Magnesium oxide

平津 豊

Yutaka HIRATSU (Tateho Chemical Industries Co., Ltd.)

1. はじめに

マグネシウムは、地殻構成物質の中で5番目に豊富であり地殻の2.3パーセントを占める。海水中には0.13%溶解し、800トンの海水から1トンのマグネシウムが採取できる。また、生体必須元素でもあり、人体に約25g存在し、体内酵素の正常な動きや血液循環を正常に保つ役割を担っている。

このようにマグネシウム資源は、事実上無尽蔵であり、生物にも有益で安全であるため、マグネシウムの酸化物である酸化マグネシウムは工業的に広く利用されている。

2. 酸化マグネシウムの製造方法

酸化マグネシウムの製造方法は、大きく分けて鉱物から製造する場合と海水から製造する場合がある。

マグネシウムを含む鉱物としては、マグネサイト、ドロマイト、カーナライト、苦土カンラン石などがあるが、酸化マグネシウムの製造にはマグネサイト(MgCO₃)が用いられる。マグネサイトは、中国、トルコ、ロシア、ブラジルから多く産出し、その他にスロバキア、オーストリア、ギリシャ、インドなどから産出する。このマグネサイトを加熱して酸化マグネシウムを得る。

海水から酸化マグネシウムを製造する場合は、海水にアルカリ物質(苛性ソーダ、消石灰、またはアンモニアなど)を加えて水酸化マグネシウムを析出させ、沈殿、ろ過、乾燥して水酸化マグネシウム粉体を得る。これを加熱して酸化マグネシウムを製造する。

海水からイオン交換膜で塩を製造した後に残る副産物である苦汁からも酸化マグネシウムが製造されている。苦汁にアルカリ物質を加えて水酸化マグネシウムを析出させ、ろ過、乾燥して水酸化マグネシウム粉体を得る。これを加熱して酸化マグネシウムを製造する。海水と同じ工程だが、苦汁は製塩工程で不純物が取り

除かれているために、得られる酸化マグネシウムも高純度になる。また、苦汁中にマグネシウムは3~7%も溶解しているために、海水から製造するより小さい規模の設備で実施できる利点がある。しかし、日本の製塩業は規模を縮小しており苦汁の供給量に限界がある。

イスラエルでは、マグネシウムを多く含んだかん水を直接加熱して酸化マグネシウムを製造するアマン法が行われている。この場合、塩酸が排出されるのが欠点である。

金属マグネシウムを酸素と反応させて製造する気相法でも酸化マグネシウムが製造されている¹⁾。純度の高い酸化マグネシウムが製造できるが、電解法や熱還元法で生成した金属マグネシウムを原料とするので製造コストが高くなる。

3. 酸化マグネシウムの反応性による分類

水酸化マグネシウムを加熱することで得られる酸化マグネシウムは、その加熱時の温度で性質が大きく変化する。400度~1300度程度で加熱したものを軽焼酸化マグネシウムといい、反応性が高いため空气中に暴露しておくくと水酸化マグネシウムや炭酸マグネシウムに変化する。一方、1500度以上の高温で加熱したものは、重焼酸化マグネシウム、死焼酸化マグネシウムまたはマグネシアクリンカーという。この酸化マグネシウムは反応性が低いため耐火材料として用いられている。さらに、アーク加熱により熔融させた後に冷却して巨大な塊を造り、その塊を粉砕して製造したものが電融酸化マグネシウムである。電融酸化マグネシウムは、ペリクレス結晶が発達しており、その不活性な特徴を生かして耐火煉瓦に用いられる。

このように、同じ物質でありながら反応性の高い状態から不活性な状態まで変化させることができるのが酸化マグネシウムの大きな特徴と言える。

4. 酸化マグネシウムの用途

4.1 耐火レンガの原料としての用途

窯炉に使用する耐火レンガには、耐熱性の他に接触する金属との反応性が低いことが求められる。酸化マグネシウムは、酸化物の中で最高レベルである約2800度の融点を持ち、耐食性にも優れていることからレンガや耐火材料の原料として用いられる。酸化マグネシウムを使用した主なレンガの種類は以下のとおりである。

- ・マグネシア質レンガ(塩基性レンガ)：酸化マグネシウムのレンガでアルカリ蒸気に強い。

- ・マグネシアクロム質レンガ：酸化マグネシウムと酸化クロムを複合したレンガで摩耗に強い。
- ・スピネル質レンガ：酸化マグネシウムと酸化アルミニウムを複合したレンガで線膨張率が小さい。
- ・マグネシアカーボンレンガ：酸化マグネシウムに黒鉛を配合したレンガでスラグに強く、高熱伝導低膨張で耐スポーリング性に優れる。

戦前の日本では中国産や北朝鮮産のマグネサイト、英国ではオーストラリア産やギリシャ産、米国では中国産のマグネサイトにレンガ原料を依存していたが、第二次世界大戦勃発により各国ともに入手が困難となった。そこで日本、英国、米国では海外の鉱脈に頼らなくても生産できるように、海水から酸化マグネシウムを製造する開発が行われた。英国では、1937年頃に世界で初めて、海水とドロマイトを原料としてマグネシアクリンカーの製造を開始した。日本では、1949年頃に海水を原料としてマグネシアクリンカーの製造が開始され、1960年代には国内需要に応えるために急激な成長を遂げた。しかし、現在はその需要は減少し、日本国内では宇部マテリアルズ株式会社のみが生産を継続している^{2),3)}。世界では約670万トン(2016年)が生産されている。

レンガ用の酸化マグネシウムには、高純度でCa/Si比が高いことが求められるが、海水を原料として製造するマグネシアクリンカーにとって、この比は制御しやすい。一方、原料を鉱物から海水へ変更したことの弊害として、海水に含まれるホウ素が混入して熱間強度が低下するという問題が起り、ホウ素除去について数多くの開発が行われた³⁾。

さらに、レンガ用の酸化マグネシウムには、ペリクレス結晶の粗大化が好ましい。そこで、海水から製造したマグネシアクリンカーをアーク加熱により熔融し、その冷却時にペリクレス結晶を大きく成長させた電融酸化マグネシウムが1960年頃に工業化された。1970年代には、転炉の出鋼口などの過酷な部位に使用されるマグネシア質レンガやマグネシアカーボンレンガの原料として用いられた⁴⁾。

その後、中国において鉱物を原料として、アーク加熱により熔融した電融酸化マグネシウムが安価に生産されるようになると、海水を原料とした電融酸化マグネシウムの需要は減少し、日本国内ではタテホ化学工業株式会社のみが生産を継続している(図1)。世界では約110万トン(2016年)が生産されている。

4.2 電熱用絶縁材としての用途

シーズヒーターやカートリッジヒーターは、アイロンやホットプレートなどの家電をはじめ工業用として



図1 電融酸化マグネシウム

も広く使用されている。これらは電気を通電して発熱するニクロム線を金属パイプで覆った加熱部品であり、ニクロム線と金属パイプの間には電気を通さずに熱を効率的に伝える絶縁材が必要となる。酸化マグネシウムは、電気絶縁性が高く、熱伝導性も高いことから電熱ヒーターに充填する絶縁材として用いられている。

1960年頃に開発された海水を原料とした電融酸化マグネシウムは、粉体の密度が高いためにニクロム線と金属パイプの間に高充填でき変質も少ないため電熱用絶縁材として用いられるようになった。しかし、耐火レンガと同様に、中国で鉱物を原料とした電融酸化マグネシウムが安価に生産されるようになると、電熱用絶縁材の原料としても用いられるようになった。現在は、数多くの中国企業が参入し世界で約10万トンが生産されている。

また、電熱用絶縁材を粉体で充填するのではなく、予め圧粉した成形体を用いることがある。これを碍子と呼んでいるが、磁器で作られる電線用の碍子とは異なり、電融酸化マグネシウムを原料として製造されるのが一般的である。

4.3 薄膜形成用基板としての用途

酸化マグネシウム単結晶の大型化は、高融点で蒸気圧が高いことから困難とされてきたが、1968年にタテホ化学工業株式会社は、電融酸化マグネシウムの製造工程を制御して世界で初めて大型単結晶の工業化に成功した。

この酸化マグネシウム単結晶塊を切断、研磨して製造される酸化マグネシウム単結晶基板は、高耐熱性で高絶縁性であり、膜との反応性が低く、格子状数や熱膨張係数が膜とマッチングしてエピタキシャルな膜を作りやすいために、先端技術分野の薄膜形成用基板として大学や研究機関で広く使用されている。

4.4 電磁鋼板用としての用途

電力の送電に必要な変圧器に用いられる電磁鋼板は、



図2 軽焼酸化マグネシウム

ハッドフィールドによる低鉄損のケイ素鋼板の発明やゴスによる方向性電磁鋼板の発明により発展したが、1935年にアームコ社での研究中に、偶然に酸化マグネシウムと鉄中のケイ素が反応してフォルステライト被膜が生成し、これが好都合とわかった。1967年には八幡製鉄株式会社の研究で酸化マグネシウム中のホウ素が鉄損に影響することが判明した。

タテホ化学工業株式会社が苦汁から製造していた軽焼酸化マグネシウムはホウ素を含んでいたために、電磁鋼板の製造に最適な酸化マグネシウムとして世界的に使用されるようになった(図2)。電磁鋼板用の酸化マグネシウムは、絶縁被膜の原料を担うだけでなく方向性電磁鋼板の性能にも影響を与えるために、化学成分、粒子径、活性度および水分量など、非常に細かな規定を満足する必要がある。現在は、世界で約2万トンが生産されている。

4.5 医薬・食品の用途

酸化マグネシウムを服用すると胃酸や唾液と反応して塩となり、塩類濃度が高くなって腸内の浸透圧が変化し、腸管から腸内に水分が移動して腸内の便が柔らかくなるため下剤や便秘薬として使用されている。また、酸化マグネシウムは胃の中で胃酸と反応して中和するため制酸剤としても使用される。

さらに、マグネシウムは、骨や歯の形成に必要な栄養素であり、多くの体内酵素の正常な動きや血液循環を正常に保つために必要であることから、栄養補助のための食品添加物やサプリメントとしても酸化マグネシウムが使用されている。また、酸化マグネシウムは安全なためにpH調整剤および加工助剤としても用いられる。

4.6 その他の用途

酸化マグネシウムは、耐熱性、熱伝導性、電気絶縁性、生物安全性などに優れていることから、土壌改良材、建材、塗料添加物、合成ゴムの加硫助剤、プラス

チック添加物、セラミック焼結助剤など、さまざまな産業分野で使用されている。

5. 今後の展望

5.1 従来用途の展望

電気の変圧器に使用される電磁鋼板用の酸化マグネシウムや、家電のヒーターに使用される電熱用の酸化マグネシウムの使用量については、当面代替えとなる材料が見当たらないことから、世界の電力需要にともなって年率数パーセントで増加していくと推測する。特に、電気自動車にはエンジン自動車では必要のなかった暖房用ヒーターが必要であるため、電気自動車の普及にともなって電熱用絶縁材の需要拡大が見込める。また、鉄鋼製造時の耐火物に使用される酸化マグネシウムの使用量については、世界の鉄鋼生産量にともなって微増し、医薬や肥料などに使用される酸化マグネシウムについても世界の人口が増加する限り順調に増加していくと考えられる。

5.2 新規用途の展望

電子部品の小型化に伴い、チタン酸バリウムの積層コンデンサの添加剤などのように、電子材料の原料として使用される酸化マグネシウム粉体にも小粒径化が要求されるようになってきた。小粒径の粉体は、凝集が強くなり添加するときに分散が悪いという欠点がある。そのため、小粒径品を開発すると同時に分散性の改善も必要となり、酸化マグネシウムに対する性能向上の要望は続いていくと予想する。

また、電子部品の高電力化および高速化によって多くの熱が発生するため、発熱対策が必要となってきている。電子部品と直接接触させて放熱する放熱シート、放熱パッド、放熱グリースなどの放熱材料には、熱伝導性フィラーを高分子材料に混合して熱伝導性を高めた材料が広く用いられている。この放熱材料に要求される熱伝導率が3~6 W/(m・K)程度の場合には、酸化アルミニウムが使用されているが、今後必要となってくる7~10 W/(m・K)用としては、酸化マグネシウムの熱伝導性フィラーが開発されている。酸化マグネシウムは電気絶縁性が高く、熱伝導性も酸化物の中では酸化ベリリウム(毒性がある)に次いで高い材料であるため熱伝導性フィラーに適している。しかし、大気中で水酸化マグネシウムに変化しやすく、かつ高分子材料に対する分散性が悪いという欠点があった。近年、この欠点を克服した酸化マグネシウムフィラーが開発されており、今後の需要拡大が期待できる⁵⁾。

また、省エネ分野においても酸化マグネシウムが注目されている。省エネ法の改正により未利用熱活用制

度が創設され、余剰排熱や未利用排熱を有効活用していく土壌が醸成しつつあるが、排熱の利用には距離的および時間的な制約があって熱の有効活用は思うように進んでいない。一方、日本における蓄熱輸送は、潜熱蓄熱材による事業化事例はあるものの、蓄熱材の蓄熱密度や蓄熱量が少ないことで事業採算性が確保できていないのが現状である。この潜熱蓄熱材に対して酸化マグネシウム／水酸化マグネシウム系化学蓄熱材は、350度程度で蓄熱可能であり、理論蓄熱密度が約1400 kJ/kg と高い特徴を持ち、安価で安全であることから産業排熱の利用に適した実用材料として期待されている。その基本的な動作原理は、水蒸気を介した酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムの可逆的な化学反応を放熱操作と蓄熱操作に用いるものであり、蓄熱した状態にあるとみなす酸化マグネシウムは、常温、常湿下において安定した熱貯蔵が可能である。言い換えれば、熱を利用する際の時間シフトと距離シフトが自由になるシステムとなる。実際の利用にあたっては、工場排熱の多くは350度より低温であるため、通常の水酸化マグネシウムでは対応できるケースが限定される。そこで、劉らは、水和物を生成しやすい金属塩を水酸化マグネシウムに添加することで、脱水反応温度を低温化する技術を開発した⁶⁾。この技術を利用して動作温度が100度低い酸化マグネシウム／水酸化マグネシウム系化学蓄熱材の実用化開発が行われている⁷⁾。化学蓄熱という新しい技術の認知度は低く、本格的な利用は数年後となるが、企業内の省エネだけでなく複数

企業や都市全体で省エネを進めることができる革新的な技術になると期待されている。

6. おわりに

このように、酸化マグネシウムは歴史の古い材料であるが、熱伝導性フィラーや化学蓄熱材のように、新しい用途が次々と提案されており、その魅力は陳腐化していない。今後も酸化マグネシウムの新しい用途が開発されていくことが期待できる。

文 献

- 1) 西田明生, 植木 明, 増田英典, 材料, 36[410], 1157-1161 (1987).
- 2) 山元公聖, セラミックス, 15[3], 176-183 (1980).
- 3) 吉田 彰, 耐火物, 56[8], 372-381 (2004).
- 4) 毛利文彦, 小舟正文, 釣 久司, 耐火物, 43[5], 251-256 (1991).
- 5) 大崎義久, “放熱材料・部材技術の開発動向”, シーエムシー出版 (2022) pp.70-78.
- 6) J. Ryu, N. Hirao, R. Takahashi and Y. Kato, *Chemistry Letters*, 37, 1140-1141 (2008).
- 7) 堀井雄介, 大塚泰弘, 角田暉平, クリーンエネルギー, 29[9], 33-40 (2020).

筆 者 紹 介



平津 豊 (ひらつ ゆたか)

姫路工業大学金属材料卒。タテホ化学工業株式会社技術センター長。

[連絡先] 〒678-0239 兵庫県赤穂市加里屋字加藤974番地 タテホ化学工業株式会社 技術センター

E-mail: hiratsu-yut@tateho.or.jp