

展望

日本で発見され工業化された酸化物磁性材料「フェライト」

山崎陽太郎

Yotaro Yamazaki

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
物質科学創造専攻 教授

An Early History of Ferrites in Japan

1 はじめに

フェライト*は1930年に東京工業大学電気化学科加藤与五郎教授と武井武助教授により最初に合成され、しかも発見者らが、世界に先駆けて、この物質がエレクトロニクス分野で非常に広い用途を持っていることを実証した材料である。外国で見出されたものを発展させたのではなく、発見から特性の改良及び商品化までが最初に日本で行われ、かつそれを裏付ける資料が整っている、数少ない工業材料の一つである。

武井先生は永久磁石材料用フェライトと軟磁性材料としてのフェライト（ソフトフェライトとも言う。本文では磁心用フェライトと呼ぶ）を開発された。磁心用フェライトは、高周波トランスの磁心（コア）として多く使われている。家庭用電源のような低い周波数では、珪素鋼板を積み重ねた磁心を使ったトランスで、電圧を変えることができる。しかし、電池で動くノートブック型パソコンの明るい画面を作るためには、高周波で動くインバータが必要であり、そこではフェライト磁心を使ったトランスを使わなければならない。このほかにも磁心用フェライトはいろいろな電子部品に使われている。（図1）

2 永久磁石用フェライト

加藤・武井両先生の専門は、現在フェライトが使われている電気・電子工学の分野ではなく、冶金あるいは分析化

学に近い分野であった。亜鉛の製錬過程で、亜鉛鉱を酸化ばい焼しているときに亜鉛フェライトが生成し、その後の、湿式法による亜鉛の抽出の際に抽出率が低下するので、対策を研究し始めた1929年がフェライト発見の始まりである。

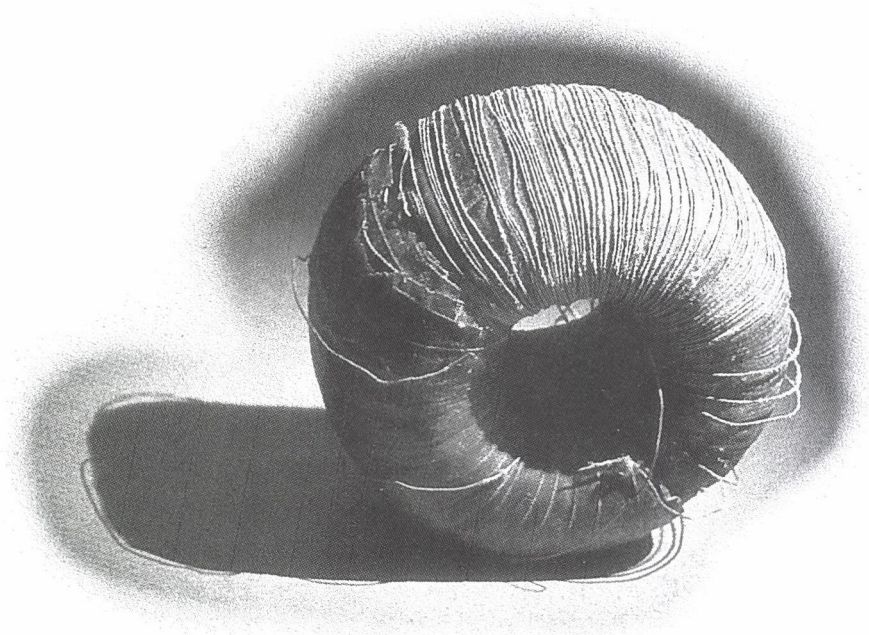
武井先生は後に「加藤先生から頂いた文献に『亜鉛フェライトには磁性がある』と書かれてあったので、磁性によって亜鉛フェライトの生成を検出しようと思った」と書いている¹⁾。

武井先生は、熱処理や亜鉛の濃度によって磁性が出たり出なかったりする亜鉛フェライトを調べていたが、研究の流れは、亜鉛の製錬から亜鉛フェライトの磁性解明へと移り、亜鉛の代わりに銅、カドミウム、ニッケル、マグネシウム、マンガン及びコバルトを固溶したフェライトの磁性を調べる研究へと進み、ついに、コバルトフェライト($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)を高温から磁場中で冷却したときに、強い永久磁石になることを見出した。

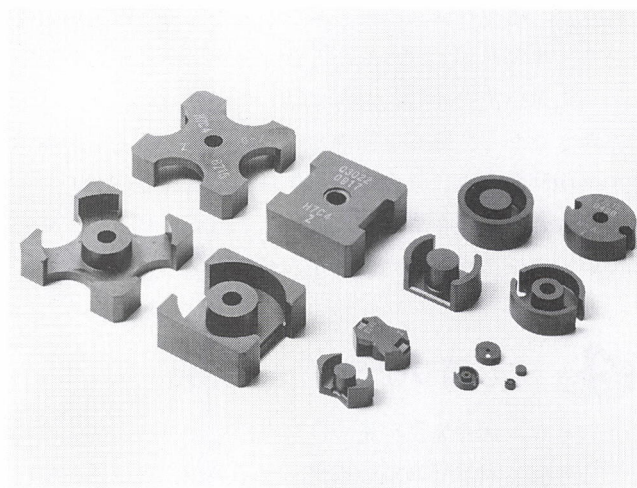
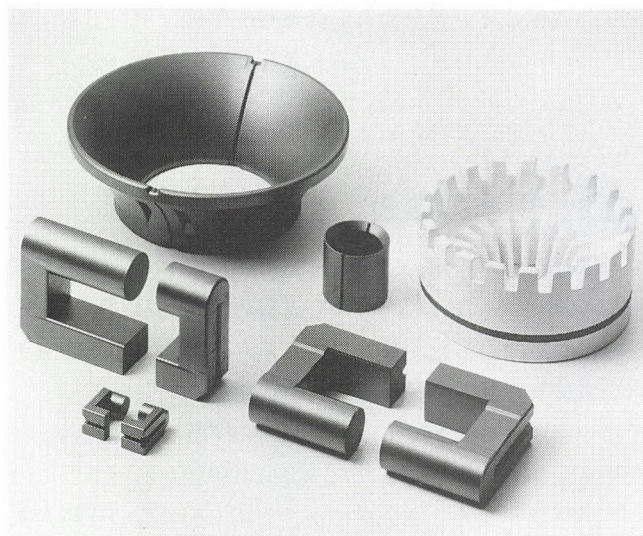
武井先生は磁石の研究で有名な本多光太郎先生のおられた東北大学金属材料研究所に在籍されたことがあるので、この強い永久磁石を発見したときに、将来重要な工業材料に育つかもしいないと思われたことは想像に難くない。

武井先生のグループは早速このコバルトフェライト磁石を「OP磁石」（Oは東工大キャンパスのある『大岡山』と『オキサイド（酸化物）』の二つの意味を持っている。Pは『パーマネント・マグネット（永久磁石）』を表している）と名付け、長期にわたり極めて精力的に開発研究を続けた。三菱電機株式会社との共同研究も開始された。その結果磁石

*フェライト：狭義には一般式 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ で表されるスピネル構造を持つ酸化物磁性体を指す。Mは2価の金属イオンである。マグネタイト(Fe_3O_4)は、Mに鉄イオン入ったものであるが、これは空气中で加熱すると酸化され、磁性のないコランダム構造のヘマタイトに変わってしまう。したがってマグネタイトの粉末を固めて高温で焼いても、磁性を持った焼結体を作ることはいできない。このために、酸化鉄を磁性材料として使うことは、マグネタイトが古くから知られていたにもかかわらず、加藤・武井先生の年代まで、本格的に検討されたことはなかった。Mに、銅、コバルト、ニッケルなどの3価になりにくい元素を入れるとスピネル構造が安定となり、磁性を持った焼結体ができる。これがフェライト磁性材料である。Mに亜鉛を入れたものは、スピネル構造ではあるが、亜鉛イオンが磁気モーメントを持っていないので、磁性がない。このときMの一部に鉄イオンが入っていると、その分だけ磁性が生じる。しかも亜鉛によりスピネル構造が安定化されているので磁性を持った焼結体ができる。加藤・武井先生が最初に興味を持って磁性を調べていた鉄-亜鉛フェライト⁵⁾はこのようなものであったと思われる。亜鉛固溶による高周波損失の低減については文献3に解説がある。



1936年に製造された銅-亜鉛フェライト磁心第1号（写真提供TDK株）



現在のソフトフェライト製品：（左）パーソナルTV、高精細TV、コンピュータのカラーCRT等に用いる偏向ヨークコア、フライバックトランスコア；（右）各種フィルタ・インダクタ、広帯域トランス、ハイブリッドIC、時計用昇圧トランスなどに用いられるフェライトコア

図1

の性能は大幅に向上し、昭和13年頃には砂鉄選鉱機、マイクロフォン、小型発電機、爆破用磁石などに使われるようになった。

3 バリウムフェライトの出現

しかし、1952年にコバルトフェライト磁石よりも数段強いバリウムフェライト磁石が、オランダのフィリップス社

で開発された後は、材料コストも高いコバルトフェライトは劣勢となり、長年の苦勞が報われることなく、ついに市場から姿を消してしまった。日本におけるコバルトフェライトの発見に刺激されてバリウムフェライトの開発が始められたのであるが、バリウムフェライトの組成は $\text{BaO} \cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であり、永久磁石となる原理がコバルトフェライトの場合とは異なっている。武井先生のグループでも、研究スタッフの何人かは、この組成でサンプルを作っていた

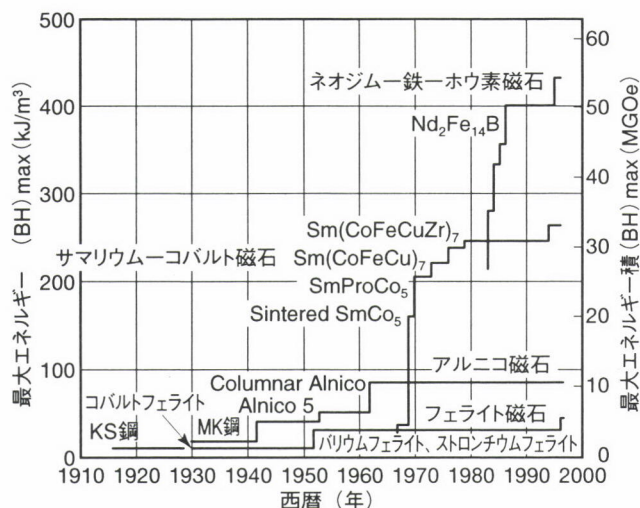


図2 永久磁石材料の性能向上の歴史

が、見つけた幸運にはめぐり合えなかった。バリウムフェライトは生成温度が高く、当時の設備と実験条件では試料中にこの物質がほんのわずかしかな生成していなかったらしい。「この組成で保磁力に異常が出るデータは持っていたんだが、磁化があまりにも少なかったんで、深追いしなかった。生涯の不觉だった」と武井先生はそれから40年後この頃の思い出を語られた折に話して下さった。

しかしながら、隆盛を極めたバリウムフェライト磁石は、その後現れたさらに強力な希土類磁石に高性能磁石のタイトルを奪われ、現在では主に低コスト磁石材料として使われている。永久磁石の高性能化の歴史を図2に示す。

4 磁心用フェライトの発見

ところが、武井先生が見つけたもう一つのフェライトである亜鉛固溶型の磁心用フェライトが、実は磁石材料より複雑な機能と広い用途を持っていたために、こちらの方が巨大に成長し、現在も先端材料として盛んに生産され、研究も続けられている。

磁心用フェライトは高周波で作動するトランスや、アンテナ、インダクタあるいはテレビやパソコンの表示装置であるブラウン管を駆動する偏向ヨーク、さらには電子機器から有害な電磁波が放出されるのを防ぐシールド材や電波吸収体としても大量に使われている。

磁心用フェライトの発見は、1930年に、武井先生が、キュリー点の異なるフェライトを混合して焼成するとキュリー点が組成に応じて変わることに関心を持ったことに始まる。この一方のフェライトとして、キュリー点の低い亜鉛フェライトを選び、銅フェライトとさまざまな組成で固溶体を作り、キュリー点を測定していた。亜鉛フェライトの割合が増加するにつれてキュリー点が下がったが、それと

同時に保磁力が急激に減少した。キュリー点が下がるとそれにつれて保磁力が低下するのはとくに珍しいことではないが、その減少のしかたが極めて大きかった。早速この試料の透磁率を計てみると異常に大きかった。

武井先生は、この透磁率の増大も、コバルトフェライトで保磁力が増大した時と同様に「重大な異常現象」と捉えた。武井先生から報告を受けた加藤先生は「ではまず特許を出そう」と言われた。有名な、磁心用フェライトの最初の特許は1936年にこのようにして生まれたのであるが。後に武井先生は「どのようにこの特性を利用してよいか見当もつかなかった」と書いておられる²⁾。

「武井先生が見つけた現象の中で、後世に最も大きな影響を与えたものは何だろうか？」と言う問いには、「マグネタイトのようなスピネル系酸化鉄磁性体に亜鉛を固溶させると、キュリー点が下がると同時に、高周波磁心材料特性が著しく向上する。すなわち、この物質を高周波コイルの磁心材料に使うと、損失が非常に小さくなることを見つけた³⁾。この原理を使った磁心材料は、あらゆる電子機器が高周波化していくために、発見後65年経た現在でも、新しいニーズが生れ続けている」と答えれば間違いないと思う。

5 用途の拡大

永久磁石材料の用途は、紙を止めるマグネットのように誰でも思いつくけれども、磁心材料の応用は最初はなかなか見つからなかった。最初に申し込みがあったのは1934年、富士電機製造株式会社からであり、電話線の装荷線輪として使いたいとのことであった。大学の実験室で性能向上のため試料作りが繰り返された。努力の甲斐があって、この頃作ったフェライト磁心材料が、ドイツ製の磁心材料ダストコアより優れていることが、安立電気株式会社の測定結果で明らかとなった。この材料は銅-亜鉛フェライトであった。1935年にはこの磁心材料の生産を目的として東京電気化学工業株式会社(後のTDK株式会社)が設立された。

磁心用フェライトは最初は注引量が少なかったが、次第に需要が伸び、第二次世界大戦中は航空機の通信用アンテナの磁心に使われた。終戦後にラジオの受信方式が再生方式からスーパーヘテロダイン方式へと変わり、これに使われる中間周波トランスの磁心として、フェライトの需要は急速に伸びた。その後はトランジスタラジオの出現、テレビ放送の開始から、現在のパソコンや携帯電話の普及に至るまで、フェライト磁心の需要に結びつくエレクトロニクスの発展は絶え間なく続いている。また、磁心用フェライトの性能向上は、これらの機器の性能向上、小型・軽量化

及び省エネルギー化をもたらすため、先端設備を使った開発研究が現在も続いている。現在のソフトフェライトの世界における生産量は年間10万トンを超えている。

6 マンガン—亜鉛フェライト

ところで、現在使われている磁心用フェライトの主流はマンガン—亜鉛フェライトである。武井先生のグループはこの組成の材料も手がけていたが、バリウムフェライトの時と同様、ニクロム線電気炉を使っていたために、焼成温度が低く、軟磁気特性を示す試料が現れなかったらしい。武井先生は後に「高温度焼成を試みていたらマンガン—亜鉛フェライトに到達できたかもしれないと思うと、断腸の思いであった」と語っておられる⁴⁾。

しかし、マンガン—亜鉛フェライトが武井先生のグループが開発した銅—亜鉛フェライトより優れている理由は、低価格であることと、マンガンの方が銅よりも大きな磁気モーメントを持っていることが主であり、基本的には、武井先生が見つけられた、亜鉛イオンによる透磁率の増大を利用していることに変わりはない。

7 おわりに

後に大発見と呼ばれるようになった現象は、厳密に調べてみると、その兆候や結果の一部が他の研究者によってす

でに発表されていることが多い。ソフトフェライトが重要な磁性材料であることが明らかになった後で、外国の競争者グループが、亜鉛固溶の研究に似たものを懸命に探してみたが、武井先生より前に、「亜鉛を固溶したフェライトが優れた磁心材料になる」と述べた報告は見いだすことが出来なかった。「なぜ亜鉛みたいな、磁性とはおよそ関係のない元素を選んで大発見をされたんですか？」と天国の武井先生に尋ねてみたらどんな答えが返ってくるだろうか。「亜鉛の製錬から研究が始まったんだから、最初から亜鉛とは縁が深かったんだな。それよりも、異常現象を見落とさないように研究しなさい」と言われるかも知れない。大発見は人の予想をはるかに越えた姿で現われるのかも知れない。

参考文献

- 1) 武井 武：「フェライトとともに (1)」電気化学，Vol. 55，No.11，(1987)，p.818-821
- 2) 武井 武：「フェライト磁心開発の思い出」電子通信学会，Vol.64，(1981)
- 3) 磁性体ハンドブック，朝倉書店，(1975)，p.1094-1095
- 4) 武井 武：「フェライトとともに (2)」電気化学，Vol. 55，No.12，(1987)，p.874-877
- 5) 加藤興五郎，武井武：日本鉱業会誌，Vol.46，No. 539，(1930)，p.167-178

(1997年1月14日受付)