



UDC 669.018.5

磁性材料の回顧と将来展望

金子秀夫*

Review of Magnetic Materials and Technology Forecast

Hideo KANEKO

1. 緒言

最近資源エネルギー問題が大きくクローズアップされているが、我が国の工業はより少ない資源エネルギーを用いてより付加価値の高い製品を作る知識集約型工業へと転換しつつある。第1次産業革命が人間の労働力をエネルギー消費へと転換したものであるとすれば、今日の第2次産業革命は、エネルギー消費より頭脳消費へと転換するものであろう。ただし頭脳消費とは、頭脳は使えば使うほど増強するものである点に注目せねばならぬ。

知識集約型の工業はそれぞれの分野で存在するのであるが、本文においてはその代表的分野の一つである磁性材料をとりあげ、過去の展開の推移を回顧解析し、これを基として将来の展望を行い、もつてこれに関心ある向きに対し何らかの参考となれば幸いとすところである。

磁性材料という特定の分野を論ずる前に、電子工業全体を把握しその中における電子材料の位置づけ、さらにその中の磁性材料の位置づけなどを認識することからまず始め、その後で詳しい磁性材料を論ずることとしよう。

過去10~20年の高成長時代の統計によれば、我が国工業全体の平均伸び率と電子工業の伸び率を比較すると、電子工業は平均よりも格段に高くなっている。現在、我が国の工業の比率は機械工業が1/3、その中の1/4が電子工業であり、今後低成長時代を迎えても、国の活力を維持するにはどうしても5~7%の伸びが必要であるとすれば、他の工業分野ではこの数字より低いことが予想されるので、伸びの大部分は電子工業で担担せねばならぬであろう。

さてこの2~3年の世界の電子機器総需要の推移を示せば図1のごとくである。我が国のこの電子機器を種類別に分類してその比率を示せば図2のごとくである。本文で論じようとする分野は図2の中の電子部品に含まれる。そこでこの電子部品の部をとりあげてさらに細分類

しその生産比率を示せば図3のごとくである。さらに電子部品の中より電子材料のみをとり出して分類し、その生産比率を示せば図4のごとくである。図4でようやく具体的な材料名が現れ、その位置づけがわかつたことに

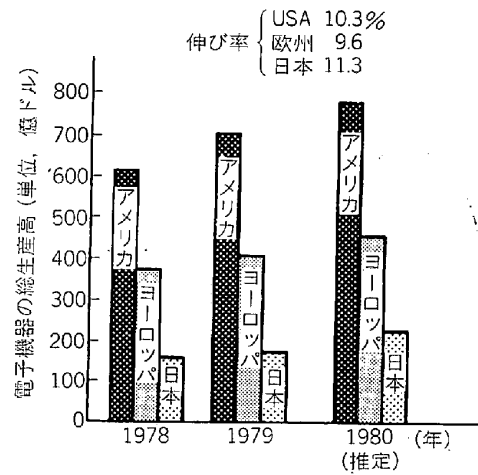


図1. 電子機器総需要額の推移

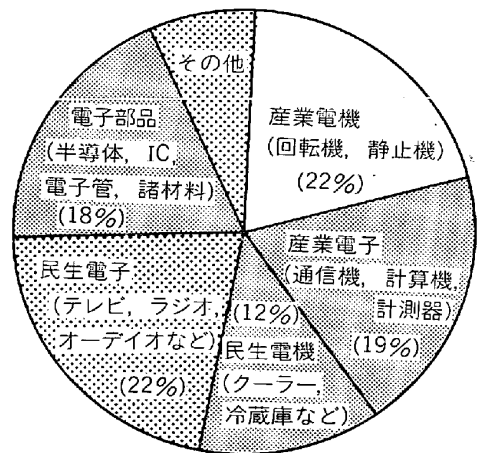


図2. 電機、電子工業生産額比 (昭和51年総額6兆6千億円)

昭和55年5月19日受付 (Received May 19, 1980) (依頼解説)

* 東海大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokai University, 2-28-4 Tomigaya Shibuya-ku 151)

なる。本文で論ずるのは図4の中の磁性材料部門である。

2. 磁性材料全般の発展の歴史

磁性材料全般の過去の展開の状況を見る場合、特に留意せねばならぬ事項を初めに述べておく。一般に電子材料は有効寿命の短い特徴がある。これに対し鉄器とか銅器とかは何千年も前から使われており、今日でもなお本質的には同じ使われかたをしている。しかし電子材料は数年もたてばすでに旧式となつて、新しい品種の材料へと変わつて行く。いわば栄枯盛衰の激しいものである。これには2つの要因がある。第1は外部要因で、材料が用いられるシステムの進歩に対し旧式の材料は適応できなくなり、新しい材料が誕生する。第2は内部要因であつて、材料自身の進歩によつて自らを打倒して脱皮し、これによつてシステムの方の転換を促すことになる。別の表現をすればニーズとシーズの両方の駆動力によつて

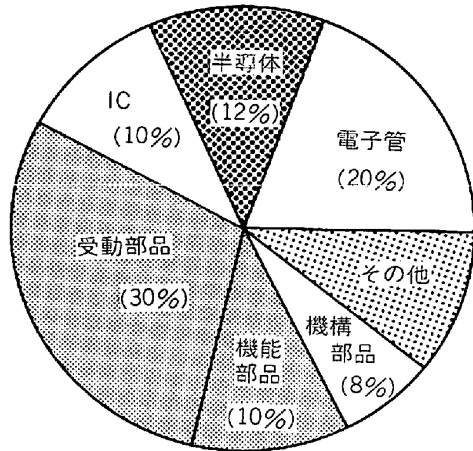
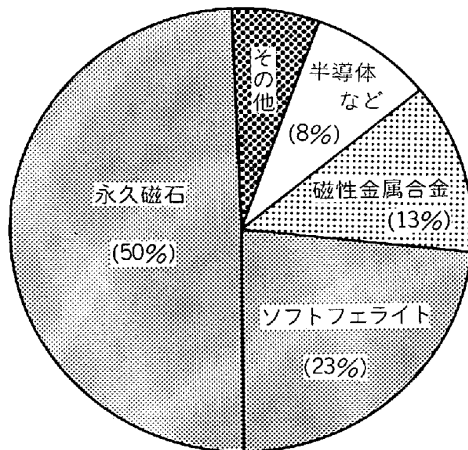
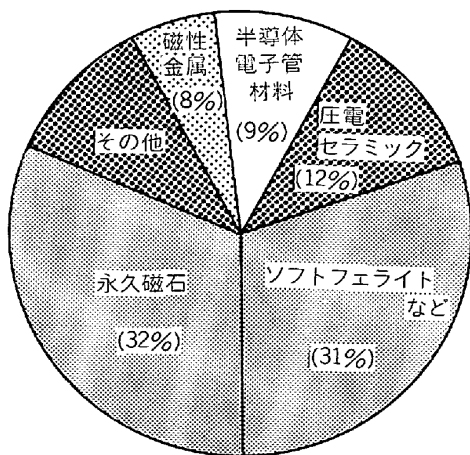


図3 電子部品生産構成 (昭和51年, 合計1兆7千億円)



電子材料生産重量比 (昭和54年) 合計 94 000 t



電子材料生産金額比 (昭和54年) 合計 1700 億円

図4. 電子材料品種別構成

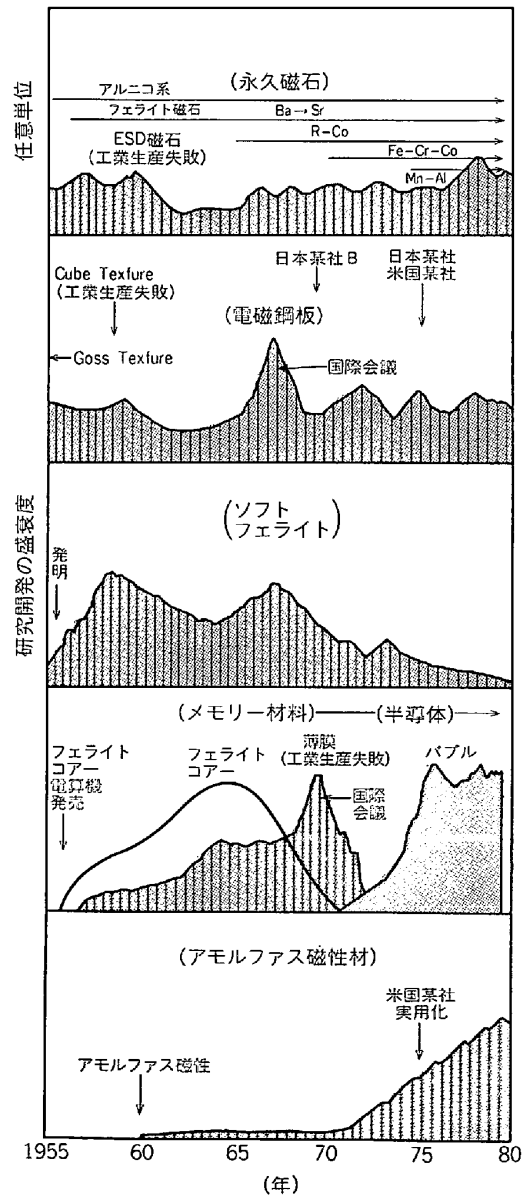


図5. 磁性材料全般の推移状況

材料の進歩が加速され、これが自らにはね返つて材料寿命の短いという宿命をになうことになっている。以下これらの状況を幾つかの具体例について、過去より現在に至るまでの磁性材料の変遷を調べ、これによつて将来を予見することとしよう。この意味の具体例を図5に示す。

図5の縦軸は一定の統計に基づいた開発研究の盛度を示す任意単位の値である。

図5において、永久磁石と電磁鋼板の部を見ると、毎年若干の凹凸はあるが、過去30年にわたつておおむね定常的に展開をしており、その意味で将来ともこの傾向は続くものと推定される。おもしろい点は、国際会議があるとその部門の研究開発が急に著しく上昇すること、それなりに国際会議の意義のあるところであろう。

つぎにソフトフェライトの部を見よう。1950年代にフェライトが発明されて以来、年を追つて研究開発が盛んになりこの状況は1970年代まで続いた。しかしこの頃よりしだいに衰退して今日ではほとんど見るべきものがない。ただし注意すべきことは、これは研究開発の盛度であつて、工業生産については今日なお非常に勢いで上昇を続けている。このことは、ソフトフェライトは研究としては完成されたもので、工業生産としては将来とも栄えるであろうが、研究開発としてはもう進歩はないものと考えられる。ただし進歩ありとすれば、壁を破つた脱皮した形となり、すなわち新しい材料への転換となるであろう。

つぎにメモリー材料について解明しよう。この部門は図でも明らかなように、典型的な栄枯盛衰の激しい分野である。まずフェライトコアであるが、1950年代にフェライトコアを用いたコンピュータが工業化されて以来、この開発研究は年を追つて盛んとなり、1965年頃はその絶頂に達した。しかしこの頃より一転して衰退がはじまり、遂に1970年頃には完全に姿を消したといつてよからう。これはコンピュータメモリーが半導体に転換したため、システム転換に起因した典型的な材料の盛衰の例である。つぎに同じメモリー材料である薄膜メモリーについて見ると、コアメモリーに2~3年遅れてその後を追うがごとく盛んとなり、1970年頃まで研究者の魅力的なテーマであつた。そしてコアメモリーの後継者は薄膜であるとの合言葉で盛んな研究が行われたのではあるが、1970年頃より工業的には半導体メモリーの全盛期に入り、研究的にはバブルメモリーの強敵が現れ、薄膜研究は工業的に成功することなく力尽き矢折れて滅亡してしまつた。薄膜の研究者は新しく登場したバブルメモリーの方に魅力を感じ、なだれを打つてバブルメモリーへと転換した。従つてバブルメモリーの研究開発は1970年代より今日に至るまで活発に行われている。将来は半導体メモリーの後継者の期待をになつてバブルメモリーの研究開発が続くであろう。しかし2000年代までを見通すと、すでにジョセフソン素子メモリーのような

強敵の姿が見え始めており、この世界の激しい栄枯盛衰が当分続くという見通しである。

つぎにアモルファス磁性材料について調べよう。これが基礎研究として採り上げられたのは1960年代の初めであつたが、当時、世の一般の関心が得られずそのまま10年を経過した。そして1970年頃になつてこの問題が再燃した感がある。その理由の一つは、この頃金属材料開発研究のいわゆる目玉商品的テーマに欠乏していた所へ、アモルファス金属がクローズアップしたものである。確かに従来の金属材料はすべて結晶を基としていた所へ、非結晶を基にするという魅力があつた。それ以後この分野の研究は急に盛んになり、1975年にはいち早くアメリカの某社がアモルファス磁性材料の工業化の名のりをあげたが、今日に至るまでいまだ主流にはなっていない。その理由は何か。アモルファス磁性材料の研究は目下最盛期にある。しかし魅力あるテーマはとかくオールマイティでばら色の将来が約束されたがごとく考えられるが、やがて苦難の道が横たわり、ここで付和雷同は淘汰され、真面目な地味な研究が続きやがてこれが実つて花が咲くものである。アモルファス磁性材料の将来は、この道を歩まなければならぬまい。

3. 磁性材料の資源問題

3.1 原材料金属資源問題

資源問題はもちろんあらゆる分野における重要問題であるが、ここでは磁性材料の原料の金属資源の問題をとりあげ、範囲を若干広く拡張して電子材料として考察して見よう。

周知のごとく我が国は資源小国経済大国といわれ、従つてその基本構造は極めて危険性を含んだものと言わざるを得ない。資源の輸入が、政治姿勢イデオロギー姿勢などで止まつた場合は直ちに経済大国の基礎が危うくなるが、その可能性は世界状況の中でいつ起こつても不思議はない状況である。我々は常識的に米国は資源大国と思つているが、最近米国人自身が米国は資源小国であると唱えてその対策樹立のキャンペーンを展開するようになつている。いわんや日本においてをやというところであろう。そこでここにおいて他山の石とするために、米国自身が自国が資源小国であると主張する一端を紹介しよう。

以上のような意味で米国の電子材料用金属の輸入依存率を示せば図6のごとくである。ここに掲げた28品目の内50%以上輸入依存が18品目ある。すなわち全体でいえば65%を輸入依存しているのであるから、米国も資源小国であるというのである。

それではこのような電子材料用金属は世界のどこで産出するか、その第1位を選んで示したものが図7であり、上位2~3位を含めた産出国を示したものが表1である。この意味ではカナダ、メキシコなどが資源大国であ

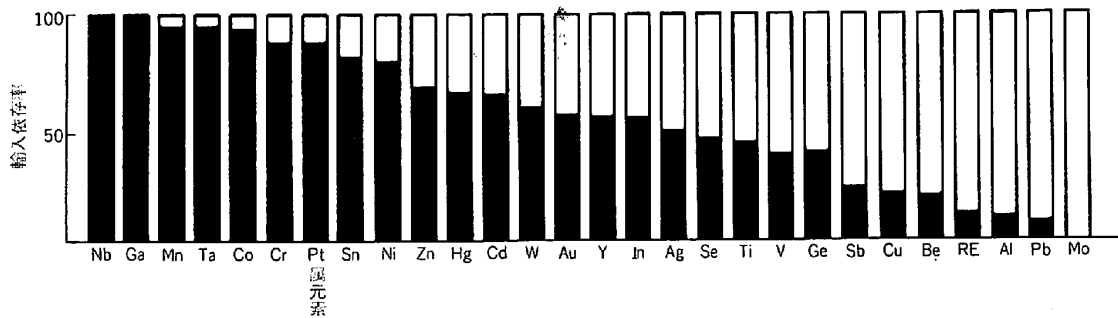


図 6. 米国電子材料原料輸入依存率 (黒輸入, 白自国生産)

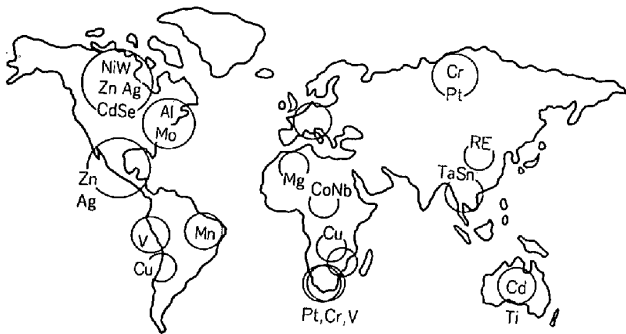


図 7. 電子材料資源 1 級所在地

表 1 電子材料用金属資源産出国

Nb	ザイール, タイ, カナダ
Mn	ガボン, ブラジル, オーストラリア, 南ア
Ta	タイ, カナダ, マレーシア, ブラジル, ザイール
Co	ザイール, ベルギールクセンブルグ, ザンビア, フィンランド
Cr	南ア, ソ連, トルコ, ロードシア
Pt 属	南ア, ソ連, 英国
Sn	マレーシア, ボリビア, タイ, インドネシア
Ni	カナダ, ノルウェー, ニューカレドニア, ドミニカ
Zn	カナダ, メキシコ, オーストラリア, ベルギールクセンブルグ
Hg	アルジェリア, カナダ, スペイン, メキシコ, ユーゴスラビア
Cd	カナダ, オーストラリア, ベルギールクセンブルグ, メキシコ
W	カナダ, ボリビア, ペルー, タイ
Au	カナダ, スイス, ソ連
Ag	カナダ, メキシコ, ペルー, 英国
Se	カナダ, 日本, ユーゴスラビア
Ti	カナダ, オーストラリア
V	南ア, チリ, ソ連, 米国
Sb	南ア, ボリビア, 中国, メキシコ, 米国
Cu	カナダ, チリ, ペルー, ザンビア, 米国
Al	カナダ, 米国
Pb	カナダ, メキシコ, ペルー, オーストラリア
Mo	米国

り, その他オーストラリア, 南ア大陸, 東南アジアなどがこれに続いている。この統計では日本は Se 1 品目のみが入っている。このように資源は比較的政治状況の不安定な地域に多いことが問題である。

3.2 重要金属の代替の問題

前項までに述べたような状況なので, 過去の時代には必要とする金属原料はいつでも輸入入手できたが, 今後はそれは行かない。この対策としては 3 つ考えられ, 第 1 は資源の確保であり, 第 2 は重要金属代替の研究開発であり, 第 3 は重要金属のリサイクリングである。第 1 の問題は主に政治問題であるからここでは述べない。第 2, 第 3 の問題についてここで考えて見よう。

量的に少ない金属, 高価な金属, 資源依存不安定な金属などを用いた電子材料は, これを普通金属に代替して行く研究開発が重要になってくる。

一般にこのような代替の研究開発には日時を要する。その必要期間はテーマによつて異なるが, おおむねつぎのように考えられている。

相互関連のない材料の代替研究	1~3年
新材料, 新プロセスの開発	3~4年
相互関連のある材料, システムの開発	4~5年
複雑システムの開発	~7年
大規模応用の開発	~15年

さてここで詳しい個々の重要金属の代替の状況について述べよう。

(1) Ta

Ta は電解コンデンサーとしての用途が多く, 世界生産は年間 1.5×10^9 個である。この Ta の代替として Nb, Al などがとりあげられる。

(2) Cu

Cu は電気材料として最も基本的なものであるが, Cu は金属の中で最もリサイクリングの進んでいるもので約 1/3 がリサイクルで回収されている。Cu の代替としては根本的大変革が考えられており, すなわちオプティカルファイバーである。数千本の Cu 線が 1 本の石英線に変わる革命的な例であるが, このためには安価でロスの少ない石英線の研究と共に, 光源としてのダイオードレーザーの完成が必要である。

(3) Hg

電池用, 液体接点用などが主要用途である。電池用としては他の多くの系が開発中であり, 液体コンタクトに

は適当な代替がないが、全体の量は少ないので問題はない。

(4) Sn

Sn は全消費量の 15% が電子材料用でその率は小さい。電子工業に用いられる Sn の中で 80% ははんだ、ヒューズであり、20% が電子用 Cu-Sn 合金である。はんだ用の Sn の代替は逐次進んでおり、電子工業用 Sn の消費は年々下がっている。

(5) Pt (属金属)

Pt 属金属の用途は最近では自動車排ガス触媒が第1位で 42%、電子用は 18% でその率は小である。電子材料としての Pt は電話の接点で、米国ではこの接点が 16 兆個働いている。Pt の代替として Pd, Pd-Ag 合金の研究が進んでいるが、この代替金属自身が再代替を必要とする状態となりつつある。この本格的代替は半導体スイッチであろう。

(6) Au

Au の需要の第1位は装飾用で 55%、第2位が電子材料で 25% である。多くは電子部品のめつき、接触部に用いられるが、代替が困難であるので、めつきを薄くするなど節約の方向に進んでいるのが現況である。

(7) Co

Co の世界生産の第1位はザイールで米国でも 97% 輸入依存である。前述のような政情不安のため問題を起こした典型的な例である。Co 電子材料としては磁石、膨張制御合金などに用いられる重要資材で、Fe, Ni などの飽和磁化とキュリー点を上昇させる唯一の金属なので磁性材料には不可欠の金属である。電子材料としての Co の主要用途はつぎのとおりである。

硬質磁性材料 (レーザー、リング、メモリー)

半硬質磁性材料 (リードスイッチ、メモリー)

軟質磁性材料 (レーザー)

膨張制御合金 (半導体、IC、電子管)

工業的に大量の用途は電話受話器で、例えば米国某社では年間 1000 万個のレーザーを作っており、その中には 3 種の磁石があり、その内 2 個は高 Co 合金である。例えばレーザーのカップ状磁石は従来 20 Mo-12Co-Fe (レマロイ) を用いていたが、1975 年以来代替研究が進んでおり、低 Co の Fe-Cr-Co 合金を用いて目下試験中でこれは有望であるといわれている²⁾。Co を全く含まない磁石に代替する案もあるが、これでは大きな設計変更を必要とするので、そこまで踏み切っていない。

第2の電子材料 Co の用途はリードスイッチで、従来リメンデュール (48%Co-Fe) のような高 Co 合金を用いている。この材料は磁氣的、機械的、熱膨張、表面仕上げなどの性質が大へんよくて、他の代替ができない状況にある³⁾⁴⁾。

(8) Cr

世界生産の 63% は南ア及びローデシアで産出し、米

国も大部分輸入依存である。これは原子材料はもちろん、特殊鋼などにおいても大問題であり、将来 Cr なしの合金開発の対策をたてねばならぬが、これには 10 年かかるであろう。

(9) Mn

Mn は南ア、ソ連が世界の主要産地であるが、今のところ安定しているので代替の必要がない。

(10) Ni

Ni 資源は自由諸国圏内に多いので比較的安定している。

3.3 電子材料用金属のリサイクリング

資源のリサイクリングは第3の対策として重要である。リサイクリングは枯渇資源の延命として有効であるが、どれだけの年数の食い延ばしができるかは、資源の絶対量にはよらず、消費の伸び率 (G) と回収率 (R) の2つの要因によって決まる。この意味において各種電子用金属の需要の伸び率を示せば表2のごとくである。表には地上資源の枯渇年数をも示してある。そこで回収率 R と伸び率 G とをパラメータとして資源の延命年数を示せば図8のごとくなる。実際の資源金属を図上に示してある。この中で Pb, Au, などは回収率が大きで需要伸び率が小であるから延命年数も 30~50 年と長い。Co, Zn などは消費の伸びが大でしかも回収率が悪いから延命は期待できない。これら重要金属の回収率を上げることが今後の資源対策の課題であろう。

しかしながら回収率をいくら上げててもせいぜい 50 年の延命くらいしか得られない。これは人類の尺度からいえば資源の尽きることが目に見えていることになる。そ

表2 電子材料用金属の需要と伸び率 (米国)

金属	全需要に対する電子材料需要 (%)	需要の伸び G 年率 (%)	地上鉱山資源枯渇年数
Ga	98	5.0	
Y	95	7.5	
In	77	1.6	
Ta	65	3.0	
Cu	54	3.5	21
Ge	51	2.0	
Be	42	2.0	
Hg	32	1.0	
Co	28	3.0	60
Au	26	2.5	9
Cd	25	2.5	
Se	22	4.0	
Ag	21	2.5	
Pt 属	18	3.0	
Sn	15	0.4	
Zu	13	2.0	
Ni	13	3.0	53
W	11	5.0	
Al	10	5.3	31
Pb	8	1.8	
Sb	7	3.5	
RE	4	3.5	
Nb	2	5.6	
Mn	2	2.3	46

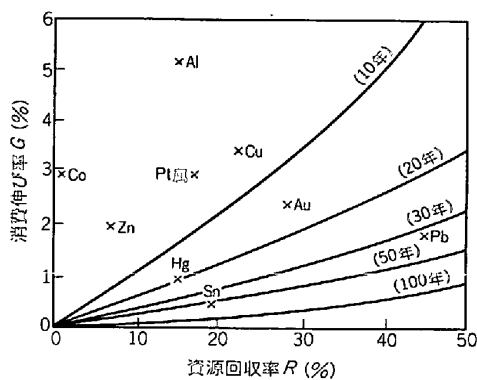


図 8. 金属資源の伸び率, 回収率, 延命年数の関係

れではどうしたらよいのか?

3.4 人類最後の資源, 海洋開発

以上述べたように, 電子材料用資源も, 節約しようがリサイクルしようが, 地上鉱山資源が尽きることは年月の問題である. そこでこのための重要対策となるのが, 水深 5000 m の海底に無尽蔵に眠る Mn 団鉱の開発である. その存在量は太平洋海底だけでも 1 兆 7000 t と膨大なものである.

マンガン団鉱の成分は種々あるが 1 例を示せばつぎのとおりであり, これより計算される金属の存在量は付記したとおりである.

Mn	29(%)	5000(億 t)
Ni	1.5	250 "
Cu	1.0	170 "
Co	0.3	50 "

例えば Co に例をとると, 現在全世界の年間需要が 2 万 t であるから, 25 万年分の Co が存在することとなり, 人類の尺度から見れば無限大に存在するといつてよい. これらは通常粒状または板状で 0.5~25 cm 程度の大きさであり, 中には 1 m を越すものもある. 分布は世界各地の海底に分布しているが, 中でも太平洋が有望で, 特にハワイ近海のいわゆるクラリオンクリッパーと呼ばれる地区に高品位の団鉱が存在するといわれている.

これら Mn 団鉱について現在開発を行つている企業はつぎのとおりである.

US スチールグループ	アメリカ, ペルギー参加, 1978 年採取成功
インコグループ	カナダ, 西ドイツ, 日本住友 グループ, アメリカ参加 1975 年より海洋実験実施
ケネコットグループ	アメリカ, イギリス, カナダ 日本三菱グループ参加, 1978 年ハワイ沖 5000m 海底採取 成功
ロッキードグループ	アメリカ, 36000 t 採鉱船建 造

表 3 マンガン団鉱開発予定

年代	項 目
1970	各開発企業集団結成され, 開発開始
1980	試験終了目標
1983	マンガン団鉱採取年 300 万 t に達し, 経済ベースにのる
1990	マンガン団鉱採取年 600 万 t に達し, これより Ni の製造 7 万 t, Co の製造 1 万 4000 t に達する. (日本審議会答申 600 万 t 団鉱採取)
2000	マンガン団鉱より Ni の製造年 15 万 t, Co の製造 3 万 t に達する. (日本審議会答申, 1300 万 t 団鉱採取)

これらの開発企業グループは 1970 年代に結成され活動を開始しているが, 1980 年代に開発実験完了の目標である. その開発スケジュールは表 3 に示すごとくである. 日本でも最近この海洋開発の審議会が答申を出しているが, 1990 年に 600 万 t, 2000 年には 1300 万 t 採取の目標を目ざしている.

これらの開発には莫大な資金と高度の技術と大きなリスクを伴う大事業であるが, 人類に残されたつぎの時代の資源開発の中心的事業となる. この開発が経済ベースに乗るには, Ni が主導権をにぎるであろう. 現在地上鉱山の Ni 資源は, 硫化鉱とラテライトであるが, 硫化鉱よりの Ni の精錬はコストが安く, ラテライトからの Ni の精錬はコスト高である. 地上のこれらの Ni 資源が枯渇するのは 2020 年と推定されているが, その前に 1990 年代にはまず硫化鉱が無くなり, コスト高のラテライトだけが残るであろう. この時代にマンガン団鉱の採取量が 300 万 t に達すればスケールメリットが生じ, マンガン団鉱より Ni を精錬するコストが, ラテライトの精錬費より安くなり, 従つて海洋開発が本格的な経済ベースに乗りはじめることになる.

これと同時にマンガン団鉱より Co が年間 1 万 4000 t 製造され, 地上鉱山よりの Co は約 20000 t であるから Co の不足高騰はなくなり, Co が貴重金属より普通金属へと変ぼうし, Ni の経済ベースを支援することになる.

つぎに地上資源の Cu が枯渇するのは 1990 年代といわれているから, この頃よりマンガン団鉱から Cu の精錬も経済ベースに乗り始める.

Mn は地上資源が比較的豊富で, 枯渇するのは 2030 年と推定されている. この頃からマンガン団鉱の本格化時代に入るであろう.

従つてこの頃より, 金属材料が現在と全く変わってくる. すなわち金属としては Fe, Mn, Ni, Co, Cu が最も豊富で安価な原料となり, これらを主成分とし, これに対し少量の添加元素として Si, Al, Ti など採用し, すべての性質要求に対応できるような合金系の時代とな

表 4. 永久磁石発展の推移

年代	工業生産盛衰	項 目
1917	●	KS鋼発明 (本多) Fe-Cr-W合金
1932		MK鋼発明 (三島) Fe-Ni-Al合金
1934		新KS鋼発明 (増本, 白川) Fe-Co-Ni-Ti合金 (B-H) _m =2MGOe
1940	アルニコ系	
1950	Ba, Sr フェライト	(1953) Baフェライト発明 (加藤, 武井) (1955) Baフェライト工業化 (オランダフィリップス) (1955) FeESD磁石 (B-H) _m =3.3MGOe (アメリカ) (工業化失敗) (1956) Pt-Co磁石 (B-H) _m =9MGOe (アメリカ) (短命) (1956) チコナルx (アルニコ8) (B-11) _m =11MGOe (オランダ)
1960	R-Co 基礎	(1959) Mn-Al (B-H) _m =3.5MGOe (日本, オランダ) (工業化せず) (1960) ESD Fe, Fe-Co (B-H) _m =6.5MGOe 達成 (工業化失敗)
1970	R-Co ●	(1962) Srフェライト (B-H) _m =5MGOe (アメリカ) (1970) R-Co磁石 (B-H) _m =20MGOe (アメリカ) (1971) Fe-Cr-Co磁石 (B-H) _m =4MGOe (日本)
1980	●	(1974) Mn-Al-C (B-H) _m =6~8MGOe (日本) (1976) Sm ₂ Co ₁₇ 系 (B-H) _m =30MGOe (日本, スイス) (1977) Fe-Cr-Co (B-H) _m =8MGOe (日本)
将来	↓	

る。これは夢の話ではなく我々の子供の時代を実現するものであるから、現代を活躍している我々としては、この次の時代に沿うような誤らぬレールを敷くことが任務ではなからうか。そのためには技術の他に新しい精神的な世界観を必要とする。すなわち人類最後に残された資源開発のためには、先進国、発展途上国、第3世界と立場を異にする国々が海洋資源を人類共有の財産としてあまねく多くの国々に役立てる基本精神が必要であろう。

4. 永久磁石材料

4.1 過去の推移

まず永久磁石材料の過去より現在将来にわたつての展開の推移を表4に示す⁷⁾。これで見るとおり1910年以前には磁石材料という専門の材料はなく、W鋼とかCr鋼とかを磁石として利用していた。ところが1917年、本多博士がKS鋼を発明し、当時としては強力にして世界を驚かせたが、その性能は(B-H)_m≒1~2 MGOe程度であつた。これが磁石材料の紀元元年であろう。その後1932年には三島博士がMK鋼を発明してKS鋼を凌駕し、続いて1934年には増本白川両博士が新KS鋼を発明し、その性能は(B-H)_m≒2 MGOeと新記録を樹立した。以上が磁石材料の第1次革命時代であつて、これら諸研究は総合されいわゆるアルニコ系磁石として工業化し、その性能も逐次向上して(B-H)_m≒10 MGOeも得られるようになり、今日まで磁石材料の主流として続いて来た。

この間1930年より20年間位はアルニコ系磁石の進歩はあつたが、新しい磁石の誕生はなかつた。ところが1953年になると、加藤、武井両博士が、従来の合金磁石と全く異なるフェリ磁性酸化物フェライト磁石を発明し、1955年には真先にオランダで工業化された。この磁石は(B-H)_m≒3~4 MGOeとアルニコ磁石に劣るが、工業的に安価であり、アルニコと並立して今日まで第2主流として続いて来た。最近は後述べるように工業生産量として第1位を占めるようになって来た。

この間1955~60年頃に、単磁区微粒子保磁力発生機構を実現すべくFe系のESD磁石(elongated single domain)がアメリカで開発され、(B-H)_m≒3~6 MGOe程度の性能を示したが、工業製品としての発展には失敗した。

この間1956年頃、Pt-Co磁石がアメリカで研究され、(B-H)_m≒9 MGOeを示し、これは後に筆者らによつて(B-H)_m≒15 MGOe程度に改良され、性能の上では新記録となつた⁷⁾。これは高価ではあるが種々の点で性能がよく、工業化の緒についたが、タイミング悪く、新しい希土類磁石の出現に圧倒されてしまつた。

1962年頃にはBaフェライトが改良されSrフェライトとなり(B-H)_m≒5 MGOe程度まで向上して今日に至つている。

1960年代に入ると希土類コバルト化合物の基礎研究が始まり1970年代になつてSm, CO₅系磁石が工業化に成功し、(B-H)_m≒20 MGOeというかつてない著し

い性能向上に成功した。1970年代は第2次磁石材料の革新時代となり、次々と新種の磁石が発表された。すなわち1971年には新種のFe-Cr-Co磁石が出現し、これは $(B-H)_m \approx 4 \sim 8$ MGOeとアルニコと同程度の性能であるが、Coが少量で同じ性能を示すことと、圧延性のあることを特長として工業化に成功した。ついで1976年になると希土類磁石は改良されて Sm_2CO_{17} 系磁石において $(B-H)_m \approx 30$ MGOeの線を突破するようになり、これが現在の性能の最高となつている。1974年になると、Mn-Al-C磁石が現れた。Mn-Al磁石が最初に研究されたのは1950年代であつたが工業化に成功しなかつたものが、1970年代に入つて我が国の某社の研究グループによつて改良され $(B-H)_m \approx 6 \sim 8$ MGOeを示し、切削性がありかつCoなど高価原料を用いないことを特長として工業化の緒についており、今後の発展が有望視されている。

かくして多数の磁石品種が開発され、それぞれの特徴を生かして多様化共存時代となつている。

4.2 磁石工業の現況と将来展望

前項は磁石材料の過去の長い歴史を回顧したものであるが、最近の状況はどうであろうか。これには特筆すべき変化が起こつているのである。まず最近の我が国磁石の生産状況の推移を見ると図9のごとくである。この図で特徴的なことが幾つかある。1974~75年の生産の減少は第1次オイルショックによるもので経済全体の停滞を反映したものである。それ以後の特徴としてアルニコ系の生産が急に減少していること、フェライト磁石が急増していること、その他の磁石（希土類磁石及びFe-Cr-Co磁石を含む）が急増していることである。この原因はいわゆるCo問題である。

現在のCoの全世界の需要は年約20000tであるが、その大部分ともいつてよい量がアフリカ中央部のザイールで産出する。ところがこのザイールで1978年いわゆる5月動乱が起こり、ベルギーより派遣された技術者の総引き上げが行われ、Coの生産が長期にわたつて停止した。この政治問題に加えて経済問題もからんだ。

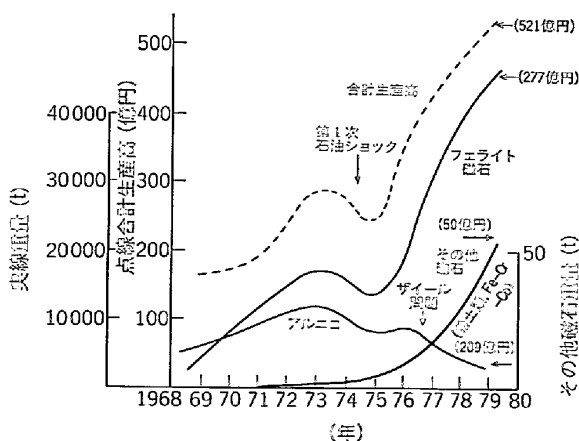


図 9. 永久磁石生産推移

すなわち本来CoはCu, Niなどの主要鉱産品の副産物として生産されるものであるが、本来のCu, Niなどの市況が1976年以来低迷を続け、Co生産の足を引張つたこともある。これに加えてベルギーのCoの2次生産会社ホボケンが長期のストライキを行い、混乱に拍車をかけた。そこでザイールのCoを一手に取り扱つているザイール鉱産物輸出会社SOZACOMは世界各国に対して輸出削減を通告し、欧州に対しては70%、日本に対しては50%と大幅な削減となつた。これによつてCoの品不足は世界的に激しくなり、そのため価格は高騰し、実勢国際建値の3~4倍に達した。この混乱の後遺症は1979年に及び、1980年になつてようやく沈静した。ただしCoの生産自体は、大かたの予想に反してザイールでもやや増産となり、Co価格の高騰に刺激されて世界各国はいつせいに増産を始め、カナダ、ザンビア、モロッコ、フィンランド、オーストリア、南アソして日本と新たな増産が始まつた。

一方Coのユーザーはいつせいに脱コバルトへ傾斜し始めた。日本における年間Co消費量約3000tの50%は磁石材料の需要であつたが、磁石の大手メーカーは、Coを多量に含むアルニコを中止し、フェライト磁石あるいはより少ないCoですむFe-Cr-Co磁石へと転換したのである。しかし2000年代になりCoが安価で豊富となつた時はアルニコは再び復活するであろう。

さてこのような状態で希土類磁石はどうであろうか。資源的には希土類金属とCoという両方とも貴重金属を用いるマイナス要因を考へても、なお磁石特性の良さを特長とした高級電子部品へと着実に需要を広げている。今後も増産傾向は続くものと考えられる。表5に各種希土類磁石の性能を示す。

つぎにMn-Al磁石は1958年河野⁹⁾らの研究がその始まりである。すなわちMn-Al合金を高温 ϵ 相より制御冷却するかまたは焼入後500°C付近で焼もどすと、準安定 τ 相が得られる。この相は 10^{17} erg/cm³の大なる磁気異方性を有し、キュリー点も370°Cと高いので、当時多くの研究者がこれを磁石材料とする研究を行つたが皆失敗に終わった。ところがその後1970年になつて松下電産の研究者グループにより、Cを添加して準安定相の安定化を計り、熱間押出によつて異方性をつけることにより、 $B_r=6.1$ kG, $H_c=3.3$ kOe, $(B-H)_m=8.0$ MGOeという高性能磁石の開発に成功した。これはCoを全く含まないこと、切削性良好なことで次の世代の期待がもたれている。表6にこの磁石の諸性質を示す。Fe-Cr-Co磁石は圧延性磁石として筆者らによつて1971年に開発されたものである。初期にはCoを23%程度を用いていたが、その後の改良によつてCo8%程度でもアルニコ5と同程度の磁石性能が得られることがわかり、その後のCo問題を契機としてアルニコに代替されるようになつた。この磁石は合金のスピノダル分解に

表5 希土類磁石一覽

合金系	組成 (処理)	磁石性能		
		Br (kG)	H _c (kOe)	(B-H) _m (MGOe)
R ₁ Co ₅ 系	SmCo ₅	10.0	9.9	24.6
	PrCo ₅	9.2	7.1	36.2
	(Pr _{0.42} Sm _{0.58})Co ₅	10.3	10.1	26.0
	(Ce _{0.5} Sm _{0.5})Co ₅	7.7	3.8	13.5
R ₁ Co ₅ , R ₂ Co ₁₇ 中間系 (表面的には R ₁ Co ₇ 系と見られる)	Sm(Co _{0.76} Fe _{0.10} Cu _{0.14}) _{6.8}	10.4	≈5.0	26.4
	Sm(Co _{0.68} Fe _{0.21} Cu _{0.10} Zr _{0.01}) _{7.4}	11.0	6.5	29.8
	Sm(Co _{0.674} Fe _{0.22} Cu _{0.1} Hf _{0.006}) _{7.25}	11.1	5.9	30.6
R ₂ Co ₁₇ 系	Sm ₂ (Co _{0.8} Fe _{0.075} Mn _{0.12} Mn _{0.125}) ₁₇	10.9	≈11.0	27.9
	Sm ₂ (Co _{0.8} Fe _{0.14} Mn _{0.04} Cr _{0.02}) ₁₇	11.3	4.0	30
	Sm ₂ (Co, Fe, Cu, Zr) ₁₇ (Fe15%, Cu8%, Zr2%)	11.2	6.5	30.2

表6 Mn-Al 磁石の諸特性

比較項目	記号	単位	異方性
残留磁束密度	Br	G	5 200 ~ 6 200
保磁力	H _c	Oe	2 000 ~ 2 700
最大エネルギー積	(B-H) _{max}	× 10 ⁶ G · Oe	5.0 ~ 7.0
最適パーミアンス係数	Bd/Hd	G/Oe	2.0 ~ 2.3
平均可逆透磁率	μ _r	G/Oe	1.0 ~ 1.2
Brの温度係数		%/°C	-0.12
キュリー点	T _c	°C	300
許容最高温度		°C	500
密度	d	g/cm ³	5
比抵抗	ρ	× 10 ⁻⁶ Ω · cm	80
熱膨張係数		10 ⁻⁶ /°C	18
比硬さ		Cal/g°C	0.15
引張強さ	HRC	—	50 ~ 55
抗折力		kg/mm ²	> 30
機械加工性		kg/mm ²	> 200
		kg/mm ²	> 20
		—	切削可能

ね T₈₀M₂₀ の組成で示される一群の合金である。ここで Tとは Fe, Ni, CO, Cr, Mn などいわゆる遷移金属, Mは B, P, C, Si, Al などメタロイド金属を示す。

電磁鋼板はトランス、発電機、モーター、各種電子部品のコアなどに用いられ、特に強電部に用いられるものは量的に多い。例えば世界の3大生産国である日本、米国、ソ連のけい素鋼板の生産状況を示せば図10のごとくで、1974年には日本がソ連を抜いて世界第1位となっている。なお日本のメーカーとしては2社である。

強電用けい素鋼板の性質の主眼点は特に最近のエネルギー事情からして電氣的損失が重要問題である。試算によれば年間のコアロス は 300億 kWh で、これは石油換算4千万バレル、金額で2000億円となる。

5.1 電磁鋼発展の歴史

電磁鋼の過去における発展過程を示せば表8のごとくである。電磁鋼としての Fe-Si 合金の研究は1900年頃行われたのであるが、1903年にはいち早く熱間圧延け

原理をおくのであるが、最近西沢¹⁰⁾らの研究によつてスピノダル線が合金のキュリー温度曲線によつて著しい偏倚を受けることが研究された。筆者らはこれによつて得られるマグナル線内においてキュリー点直下で磁場処理が可能であるように、合金成分と熱処理方式を適合させることによつて、低Coでも高性能を得ることができるようになった。将来はさらに改良されて無Co合金が可能になると期待されている。表7に現在実用化されている Fe-Cr-Co 磁石を示す。

5. 電磁鋼板材料

電磁鋼は現在3つに分類できる。第1はけい素鋼板に属するもの、第2は Fe-Ni 系パーマロイに属する一群の合金、第3は新顔のアモルファス電磁材料で、おおむ

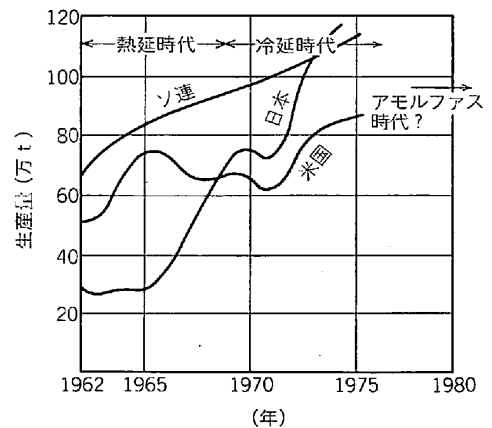


図10. けい素鋼の生産推移

表 7 実用 Fe-Cr-Co 磁石材料

系	合金元素	組成 (%)	特徴	磁性		
				Br (kg)	H _c (Oe)	(B-H) _m
(基本)	Fe-Cr-Co //	40Cr, 25Co 30Cr, 23Co		6	700	2.0
				10	600	4.0
(単 独 添 加)	(基本) + (Mo)	30Cr, 25Co, 3Mo	高保磁力型	10.6	830	4.6
	+ (Si)	28Cr, 23Co, 1Si	铸造性改良	12.0	650	5.2
	//	33Cr, 15Co, 1Si		12.3	740	5.0
	//	//	中間塑性加工	12.4	760	5.7
	+ (V)	23Cr, 15Co, 5V	α 单相	13.2	540	5.0
	+ (Al)	28Cr, 15Co, 1Al		11.5	600	4.2
	//	24Cr, 12Co, 1.5Al		14.0	600	6.7
	+ (Ti)	27Cr, 8Co, 1.5Ti	低Co	13.0	550	5.5
	//	24Cr, 15Co, 1.5Ti	//	14.0	600	6.5
	+ (Si)	28Cr, 23Co, 1Si	ブリジマン柱状晶	12.0	700	5.7
//	//	同上スエージ	13.0	850	7.9	
(複 合 添 加)	+ (Mo, Zr)	32Cr, 23Co, 3Mo, 2Zr	高保磁力型	10.0	1100	4.5
	+ (W, Ti)	30Cr, 23Co, 3W, 2Ti	//	10.0	900	3.5
	//	//	同上スエージ	12.0	900	8.0
	+ (Mo, Ti)	24Cr, 15Co, 3Mo, 1.5Ti		13.0	750	6.0
	+ (Nb, Al)	28Cr, 15Co, 1Nb, 1Al	α 单相	12.0	600	4.0
	+ (V, Ti)	21Cr, 15Co, 3V, 1Ti		14.0	600	6.0
+ (V, Ti, W)	21Cr, 15Co, 2V, 2Ti, 1W		14.0	650	7.0	
低 Co 系磁石		Co 6~8, Cr 20~30		14.0	600	6.0

表 8 電磁鋼発展の推移

年代	項目
1900	けい素鋼板開発研究
1903	熱間圧延けい素鋼板工業化 (ドイツ, 米国)
1934	方向性 Goss 鋼板工業化 (米国, ARMCO)
1958	2 方向性 Cube 鋼板, 工業化発展停止
1968	熱間圧延けい素鋼板製造中止, 冷延移行
1968	冷間圧延けい素鋼板, HIB高配向性 (日本, 新日鉄)
1975	同上 (日本, 川崎) (米国 Allegheny)
1975	アモルファスリボン (米国 Allied Chemical)

けい素鋼板の製造がドイツ及び米国で開始された。初期の頃は Si 量を 5% ぐらいに上げて磁性を良好とし、熱間圧延によつて板を作つていた。しかしこれは 1960 年代には中止され、これに代わつて Si を 3% 以下に下げて、冷間圧延によつて生産性を上げる方式に変わつてしまつた。この間の 1934 年には方向性 GOSS 鋼板が開発された。これは圧延面が (110) 面、圧延方向が [001] 方向で、MnS をインヒビターとして 2 段冷延法で製造する。ついで 1958 年になると 2 方向性 Cube 組織の電磁鋼が開発され、一部工業化した。技術的には面白い材料であるが、生産性に難点があるため発展せず、ほとんど製造中止の状態となつてゐる。1960 年代はけい素鋼板開発の停滞期で見るべき発展がなかつたが、後半になり 1968 年には日本の某社が、高配向性で高磁束密度、鉄損の少ないけい素鋼板の開発に成功した¹¹⁾。これは AlN をインヒビターとして一段冷延法で製造される。これに

続いて 1975 年には日本の某社が MnSe をインヒビターとして同様のけい素鋼板を開発した¹²⁾。さらに 1975 年にはアモルファス電磁鋼が開発され、従来の品種とは全く異なる新しいものとして注目され、米国の某社で工業化されたが、残念ながらいまだ軌道に乗つていない。

以上の発展過程を鉄損の値でたどつて見たものが図 11 である¹³⁾。各年代の研究開発の成功によつて著しく鉄損が改善されて来た状況がよくわかる。

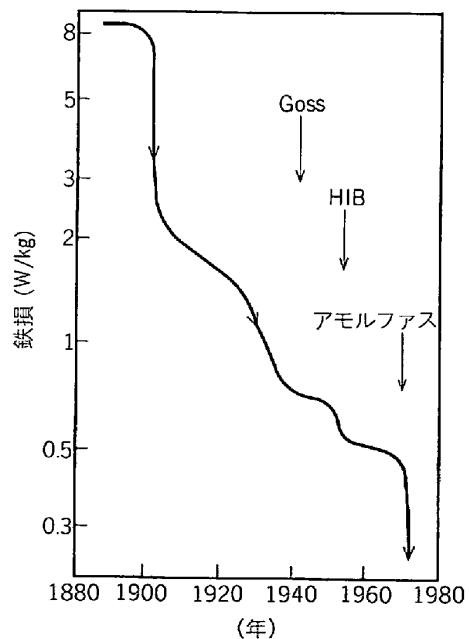


図 11. けい素鋼板の鉄損改良の推移

表 9 アモルファス電磁材料発展の推移

年代	項 目
1950	(Brenner) Co-P 電着アモルファス合金
1960	(Duwez) スプラット冷却
1961	(Cohen) アモルファス合金の組成理論
	(Gubanov) 非晶質磁性体
1964	(Fisher) 化学的製法による Co-P アモルファス膜
1965	(Mader) 蒸着アモルファス磁性膜
1967	(Duwez) Fe 合金のアモルファス材料
1971	(ソ連, 米国, 英国) アモルファス合金の磁気 異方性無, H_C 小
	(Pond) 液相急冷リボン
1974	(Allied Chemical) リボン状磁性材工業化 その後幅広, 長尺ストリップ開発中, Fe-Ni 合金, けい素鋼板代替の研究開発中

5.2 アモルファス電磁材料

前述のごとくアモルファス電磁材料はこの部門の革新技術であるので、特にとりあげて解説しよう。アモルファス電磁材料の過去の研究開発の歴史を示せば表 9のごとくである。もちろんこの部門の歴史は浅くわずかに 20 年である。1950 年頃に電着した Co-P 合金が研究されたのがこの始まりであろう。その後 1960 年代にはアモルファス合金の製法が改良されアモルファス磁性体が提唱されたが、その後数年間は注目されるに至らなかった。1960 年代の半ばになつて、ようやくアモルファス磁性体は、結晶配列がないため磁気異方性が小なること、保磁力の小なることなど注目されるようになり、特に軟磁性材料として開発研究が盛んになつた。1970 年には米国の某社が回転ドラム、ローラーによる急冷電磁リボンを作ることを工業化し、Fe-Ni 合金に匹敵する磁性を示して世の関心を集めた。しかしこれはいまだ十分工業化に発展していない。

そして現在は多くの研究開発が進行しており、開発された磁心材料の例を示せば表 10のごとくである。またこの鉄損を従来の材料と対比して示せば図 12のごとくで、極めて魅力ある性質を示している。

さてそれではこのアモルファス電磁材料は将来どうなるであろうか。これは有望であるが同時に多くの解決せ

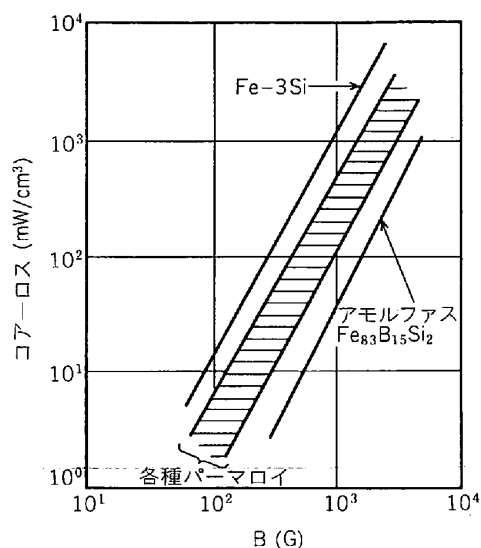


図 12. 直径 20cm トロイダルコアーのロス。厚さ 50 μ m, 50 kHz

ねばならぬ問題をかかえている。これらの問題点を解決するのが 1980 年代の課題である。

特長

- (1) 結晶配列がないので磁気異方性がなく、磁壁エネルギーが小であり、磁壁の移動はほとんど可逆的である。
- (2) リボンを製造したとき、リボン方向が磁化容易軸となる。
- (3) 鉄損が従来の材料の 1/10 と小さい
- (4) 電気抵抗が大で、過流損失が小さい。
- (5) 0.03~0.05 mm の薄いリボンを作ることができる。
- (6) 保磁力が小さい。
- (7) 製法が確立すれば製造コストは安くなる。

解決すべき問題点

- (1) 結晶化温度が低い。一般に 200~300°C である。
- (2) 結晶化温度以下の低温でスピノダル分解を起こす。

表 10 アモルファス磁心材料の性質

材 料	B_s (G)	μ (DC)	H_C (Oe)	鉄損 (W/kg)	備 考
Fe ₈₀ B ₂₀	15.600	4 000	0.03	0.44	$T_C=374^\circ\text{C}$ $T_C=400^\circ\text{C}$ 比抵抗 125 ($\mu\Omega\text{cm}$)
Fe ₈₂ B ₁₀ Si ₈	16.300	9 000	0.03	0.24	
Fe ₈₁ B _{13.5} Si _{3.5} C ₂	16.000		0.06		
Fe ₄₀ Ni ₃₈ Mo ₄ B ₁₈	8.800	20 000			
(比較結晶材料) Mo パーマロイ	7.800	35 000	0.01	0.5~3	高透磁率 高飽和磁化 $T_C=750^\circ\text{C}$ 比抵抗 50 ($\mu\Omega\text{cm}$)
Fe-3Si	19.700	1 000	0.03~0.1		

- (3) キュリー点が低い. 一般に 300~400°C などで, 温度特性が悪い.
- (4) 飽和磁化が他の材料に比して低い.
- (5) 打ち抜き, 切断, 曲げなどの加工をした時歪み取り焼なましが困難
- (6) 工業生産のためには大幅で長尺のものを要するが, いまだこの工業規模の対応が困難である.
- (7) 冷却速度の差によるばらつきが大きい.
- (8) 材料の組み立てプロセス, デバイス設計など新方式を確立せねばならぬ.

6. 超伝導材料

最近エネルギー問題が重要化するにつれて, 超伝導技術がますます重要視されるようになって来た. 現在超伝導応用として開発されつつある分野は, MHD 発電, 核融合, 大容量電力輸送, エネルギー蓄積, 大容量発電機モーター関係, 磁気浮上列車 および 弱電分野のメモリー素子, SQUID などである.

エネルギーの観点から超伝導を見ると, 例えば超伝導コイルに大電流を流して超電流スイッチを入れると, 外部スイッチを切つても, エネルギーを消費することなしにコイルに電流が流れ続けて大磁場を発生することができる. この大磁場は MHD 発電, 核融合その他に必要な磁場として利用される. 例えば 150 kG の大磁場を発生させるには, 従来方式のマグネットを用いれば 5MW 位の大電力を必要とするが, 超伝導マグネットを用いれば, 1 kW 程度ですみ, 大変な省エネルギーとなる.

6.1 超伝導材料発展の歴史

超伝導そのものが発見されたのは比較的早く, 1911 年であるが, その実用開発が展開し始めたのは 1960 年代で比較的新しい. この間超伝導材料として優秀な材料が年を追って現れた. この発達過程を臨界温度 (T_c) に着目して示せば図 13 のごとくである. T_c はもちろん高いほど実用価値が大であるが, この T_c の値を評価する場合幾つかの関門がある. 第 1 は He 温度であつて, 現在は He 温度 4.2K まで冷却して超伝導を得るのが普通であるが, 工業的応用のためにはもつと高い方がよい. 第 2 の関門は H_2 温度 20K で, この温度で差動する超伝導が完成すれば工業的価値は大になる. 第 3 は Ne 温度 28K であつて, T_c がここまで上昇すれば革命的発達といえる. 現在水素温度以上の超伝導材料は発見されているけれども, いまだ実用化になつていない.

図 13 で見るごとく, 1910 年代超伝導現象が発見された当初は, 超伝導材料としては主に純金属であつた. その後 1950 年代になると Nb, V などの合金が研究され, T_c も 15K ぐらいに上がつて来た. 1960 年代になると Nb-Ti 系合金が開発されこれによつて超伝導が実用化段階に入つた. 1970 年代になると超伝導材料として各種金属間化合物が研究され, これらは水素温度で作動す

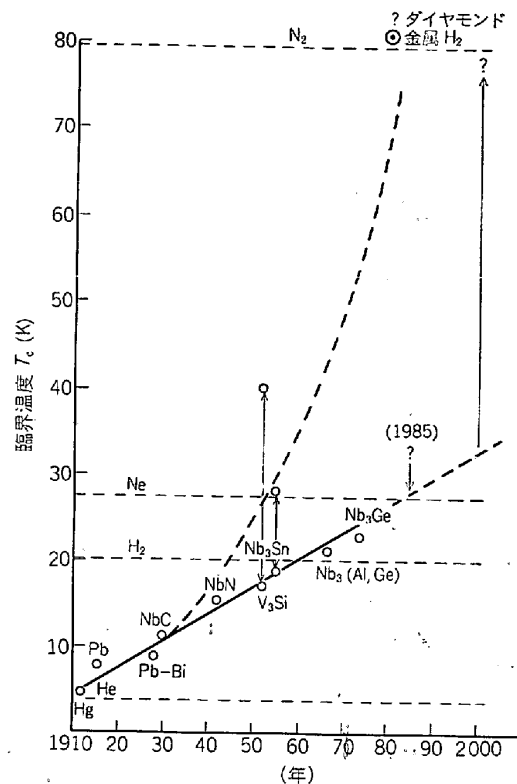


図 13. 超伝導材料の発達過程

る可能性が生まれ, 材料製造方式の研究が盛んになつて来ている. と同時に 1970 年代から超伝導の交流領域への応用研究が盛んになつて来ている.

6.2 超伝導材料の現況と将来展望

超伝導材料の特性としては通常 3 つの性質が重要である. すなわち臨界温度 (T_c), 臨界磁界 (H_c) および臨界電流密度 (I_c) である.

臨界温度

1957 年 BARDEEN¹⁴⁾らは超伝導機構を研究していわゆる BCS 理論を提起した. これによれば臨界温度 T_c はつぎの式で示される.

$$T_c \approx 0.86 \theta_D \exp(-1/N_e E)$$

θ_D : デバイ温度

N_e : 電子状態密度

E : 電子の相互作用エネルギー

超伝導状態では 2 個の電子が対になりフォノンを介してエネルギー授受を行つて電子が流れるので, 結晶の不純物や各種欠陥があつても電子の流れに抵抗がない. 上式でわかるように θ_D , N_e , E の大なる程 T_c が高い.

一般に立方晶金属は T_c が高く, β -W 型, NaCl 型結晶構造の金属間化合物はその構造上, 電子状態密度が大であるため特に T_c の高いものがある. この結晶構造の細部は熱処理によつて変わるゆえ, T_c も熱処理によつて変わる.

McMILLANN¹⁵⁾によれば, 実際の T_c はデバイ温度 θ_D の約 10% 程度と見なされるから, θ_D の高い材料を追

表11 各種金属のデバイ温度 θ_D (K)

金属	θ_D	金属	θ_D
金属水素	3 000	Cu	339
ダイヤモンド	2 200	Zn	308
Be	1 160	Ti	278
Si	658	Pd	275
Fe	467	V	273
Ni	450	Zr	270
Co	445	Ag	225
Al	418	In	109
Mg	406	Pb	95
Ge	366	Tl	89

究するのが超伝導材料開発の一つの目安となる。そこで各種金属の θ_D を示せば表 11 のごとくである。表によれば通常の金属で θ_D の大なるものは Be, Si などこれらは金属間化合物の成分として着目される。実験的に高い T_C を示す化合物は Nb_3Sn (28 K), V_3Si (40 K) などである。図 13 の発展状況をそのまま延長すれば 1980 年代に N_c 温度で作動する超伝導材料が現れると推定される。

さらに金属水素は $\theta_D \approx 3000$ K, ダイヤモンドは $\theta_D \approx 2000$ K であるから、これらは 100 K ぐらいの T_C をもつ超伝導材料となる可能性がある。金属水素もダイヤモンドも最近とみに注目されている超高压技術で作ることができる。これらが実現されるのは 2000 年代の夢であろう。また蛋白質系統の有機物は常温付近でも超伝導特性を示すものがあり、これが生体の複雑な挙動に関連があるといわれている。この分野も 1990 年代の夢であろう。

臨界磁場

一般に超伝導状態にある材料に磁場を加えると、磁束は材料の内に入ることができず、はじき出される。この状態を反磁性という。この状態を図 14 に示す。このような反磁性は超電導体の第 2 の特性であつて、超伝導状態にあるかどうかの判定に便宜に利用される。

さて材料を一定温度に保つて超伝導状態にしておき、これに対して磁場を小より逐次大に加えて行くと、初め

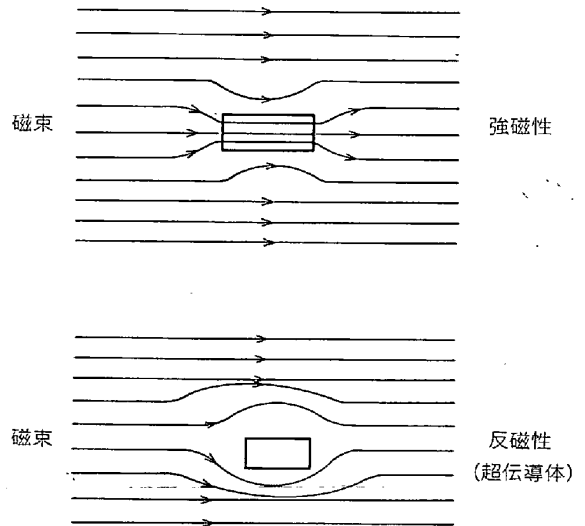


図 14. 強磁性, 反磁性モデル

は磁束がはじき出されて超伝導状態であることを示すが、ある大きさの磁場に達すると急に超伝導状態が破れて磁束は材料の中に入り込むようになる。この磁場を臨界磁場 H_c という。このように磁場によって超伝導状態の破壊される挙動にはつぎの 2 種類がある。

- { 第 1 種超伝導体 (主に純金属)
- { 第 2 種超伝導体 (主に合金, 金属間化合物)

第 1 種超伝導体は上述のようにある臨界磁場 H_c で突然超伝導が破れるものである。第 2 種超伝導体とは、磁場をしいに増すと初めは完全に反磁性であるが、磁場がある値 H_{c1} に達すると一部磁束が材料の中に侵入し、超伝導と常伝導の混合状態となる。さらに磁場を大にすると H_{c2} で完全に常伝導となり、磁束は全部材料中を貫通するようになる。ESSMANN¹⁶⁾ らは以上のような混合状態において磁束が一部材料中に侵入している状態を観察して、規則正しい分布をしていることを見出した。現在実用上重要な材料はこの種の第 2 種超伝導材料であつて、その例を示せば表 12 のごとくである。この表でわかるように、一般に T_C の高い材料は H_{c2} も高くなつている。

表12 各種金属の超電導特性

合金	結晶構造	$H_{c2}(4.2K)$ (kOe)	T_C (K)	デバイ温度 θ_D (K)	$\gamma \times 10^4$ (erg/cc·deg ²)	比抵抗 ρ ($\mu\Omega$ cm)
Nb	bcc	3	9	241	0.7	13
Nb-25%Zr	〃	75	11	245	0.8	35
Nb-70%Ti	〃	110	7	244	1.0	83
V-60%Ti	〃	78	7	253	1.1	100
Nb_3Sn	β -W 型	215	18	290	1.4	47
V_3Si	〃	210	17	330	2.5	35
V_3Ga	〃	220	15	310	3.0	41
Nb_3Ga	〃	340	19	—	—	—
$Nb_3(Al, Ga)$	〃	400	21	—	—	—
NbN	NaCl 型	130	16	307	0.2	180
NbN 薄膜	〃	290	16	—	—	570
$V_2(Hf, Zr)$	Laves 型	230	10	—	2.8	81
$(V, Ta)_2Hf$	〃	260	11	—	—	—

臨界電流密度

第 2 種超伝導材料の内部には磁束線が通っているが、これはローレンツ力により動くものである。しかし材料内部に不純物、欠陥などが存在し磁束線はこれに引つかかっている。このピン止めされている。このピン止めの力がローレンツ力よりも強ければ磁束線は動かさず電圧を発生することなしに電流が流れる。すなわち超伝導状態となるのであるが、電流を少しでも大にするとローレンツ力が大となつてピン止めの力を追い抜いて超伝導状態は破られる。このときの電流密度を臨界電流密度 (I_c) という。第 2 種超伝導材料はこのようなピンニングサイトが重要であつて、従つて超伝導性は構造敏感性であり、熱処理や加工などによつて著しく変わる。臨界電流密度の値は通常 $10^4 \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ 程度である。

第 2 種超伝導体では磁束のピンニングが基となつて交流では電気抵抗が現れる。周波数が小なる間はこの損失は小であるが、商用周波数位になると無視できなくなる。この点は超伝導現象を交流に応用する場合の問題点であつて、この研究は今後ますます盛んになつて来ると予想される。さらにまた最近強磁性体で超伝導現象を示すものも研究されており、この種の材料の将来はますます興味深く発展するものと期待されている。

6.3 実用合金と将来の展望

Nb 系合金

実用材料として 1960 年代に Nb-Zr 系合金が開発されたが加工性が悪かつ H_{c2} が低いのでその後 Nb-Ti 系に代わつた。

Nb-Ti 系合金の組成は Ti 50~70% が一般である。この合金は電子ビーム溶解などにより铸塊とし、これを 1200°C で鍛造し鍛造組織を破壊すると後は冷間加工が容易にできる。途中 10 mm 位の棒となつたとき銅パイプに挿入しそのまま線引きすれば、途中焼なましに 0.2 mm 程度の線材とすることができる。この銅被覆は実用する場合には何らかの原因で一部超伝導が破られたような場合でも銅をバイパスして電流が流れ全体が破られるのを防ぐ役目もしている。

金属間化合物

金属間化合物は T_c や H_{c2} が高く実用的によい性質をもつが、組織中にピンニングサイトを作ることが困難で従つて I_c が小なる欠点がある。また金属間化合物は一般に脆く線状に加工することができないので、拡散法、蒸着法、スパッター法などそれぞれ独得のくふうをしなければならぬ。

実用化されている金属間化合物としては β -W 型の Nb_3Sn , V_3Ga などがある。NaCl 型化合物は T_c が高いが I_c が小なのでいまだ実用化されない。スパッター法で作つた NbN 薄膜は I_c が大なので将来が期待され

ている¹⁷⁾。また Mo_3S_4 を基にして Cu, Pb, Sn などを添加したものは $T_c=15\text{K}$, $H_{c2}=500 \text{ kG}$ と新記録を示しており、将来が期待される¹⁸⁾。

7. 結 び

以上磁性材料について、全体の電子材料中における工業的位置づけを示し、ついで数例について過去より現在に至る発達過程を解析し、もつてその将来を予測し、これらを通じて研究開発と工業化の成功、失敗の原因を究明した。これらが新材料の研究開発に従事する人々の何らかの参考となれば幸いである。しかし各論の解説については紙面の不足のためわずかに 2~3 の例を出したにすぎないが、磁性材料にはその他に多くの興味ある材料が存在する。これらは皆次の世代の付加価値の大なるものとして登場準備中であるが、ここでは割愛した。

文 献

- 1) R. D. FISHER: J. Electrochem. Soc., 111 (1964), p. 263
- 2) G. Y. CHIN: J. Appl. Phys., 49 (1978), p. 2046
- 3) W. E. ARCHER: Bell System Tech. Rep., 55 (1976), p. 511
- 4) M. R. PINNELL: Institute Electrical and Electronic Engineering Trans. Mag., 12 (1976), p. 789
- 5) H. ZIJLSTRA: Institute Electrical and Electronic Engineering Trans. Mag., 14 (1978), p. 661
- 6) G. Y. CHIN: J. Magnetism and Magnetic Materials., 9 (1978), p. 283
- 7) H. KANEKO: Tyans. JIM., 9 (1968), p. 124
- 8) H. KONO: J. phys. Soc. Japan, 13 (1958) p. 1444
- 9) H. KANEKO: American Institute of Physics Conf. Proc., 5 (1971), p. 1088
- 10) T. NISHIZAWA: Acta Met., 27 (1979), p. 817
- 11) 田口恒夫: 金属学会誌, 13 (1974), p. 49
- 12) 的場: 川崎製鉄技報, 7 (1975), p. 175
- 13) F. E. LUBORSKY: J. Magnetism and Magnetic Materials, 8 (1978), p. 318
- 14) J. BARDEEN: Phys. Rev., 106 (1957), p. 162
- 15) W. McMILLANN: Phys. Rev., 167 (1968), p. 331
- 16) U. ESSMANN: Phys. Rev., 106 (1957), p. 162
- 17) K. S. KESKAR: Jap. J. Appl. Phys., 10 (1971), p. 370
- 18) FISHER: Proc. Int. Colloq. CNRS, Paris (1975), p. 79