

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1990 No. 2

ニエース

「極低温」特集

超電導・極低温研究10年の実績／線材化技術
と世界最強マグネット／極低温構造材料と試
験法／希土類ガーネットと極低温磁気冷凍

超電導関連技術の本格的展開に向けて

—— 超電導・極低温研究10年の成果を総括 ——

超電導線材を巻いた超電導マグネットは、電力の消費なしに極めて強い磁界を発生できるので、幅広い先端技術分野において、大きな期待がかけられている。現在、核融合炉、超電導発電機、電力貯蔵装置、磁気浮上列車、大型加速器、磁気診断装置(MRI)等に、その応用が図られている。

当研究所では、既に昭和30年代の半ばごろより、超電導材料の持つ可能性と波及効果の大きさに着目して研究を始め、数々の成果を挙げてきた。これらの世界的な研究実績と評価を背景に、更に強い磁界を発生できる高性能超電導線材の開発を目的として、昭和55年度から平成元年度までの10年間にわたる大型特別研究極低温利用機器材料の研究開発が、筑波支所において実施された。このプロジェクトを効率的に推進するために、当研究所は組織改正を行って対応した。そして、高性能超電導線材の開発を主力に、極低温下で優れた強度と靱性を持つ極低温構造材料の開発とその信頼性に関する研究、ならびに高効率の冷凍を可能とする高性能磁気冷凍材料と磁気冷凍システムの開発に関する研究を加えて、超電導材料の研究開発を総合的にバックアップする研究体制をとった。

10年間の研究開発過程において、学界・産業界に貢献する多くの貴重な成果を得た。それらの詳細は後日取りまとめて当研究所の研究報告集に発表するが、次ページ以下にその概要を紹介する。

これらの実績の積み重ねがビスマス系酸化物高温超電導体の発見という輝かしい成果を生み、科学技術庁の超電導材料研究マルチコアプロジェクトを推進する大きな力となった。当研究所は、今後ますます高性能化・多様化していく超電導関連技術の研究を、積極的に展開していく方針である。

当研究所における「超電導・極低温」10年のあゆみ

歴 年	お も な 事 項
昭55	「極低温利用機器材料の研究開発」を開始
昭56	組織改正（極低温機器材料研究グループ発足） Ti添加Nb ₃ Sn極細多芯線を実用化 V ₂ (Hf, Zr) 極細多芯線を実用化
昭57	融体急冷法による線材化新技術を開発
昭58	極低温疲労試験装置完成
昭59	繊維分散型V ₃ Ga線材を実用化
昭60	18.1テスラ超電導マグネット完成
昭61	高エネルギービーム照射法による線材化新技術を開発 磁気冷凍用希土類ガーネット単結晶育成に成功 疲労試験機1000時間連続運転を達成 VAMAS「超電導・極低温構造材料」国際共同研究開始
昭62	極低温用析出硬化型非磁性鋼を開発
昭63	ビスマス系酸化物高温超電導体を発見 Nb ₃ Al超極細多芯線を開発 極低温磁気冷凍試験装置を完成 超電導材料研究マルチコアプロジェクト発足 組織改正（第1研究グループ発足）
平 元	80テスラ級ロングパルスマグネット用施設完成 磁気冷凍で1.4 Kの極低温維持に成功

太字は当プロジェクトの事項

◇超電導材料の高性能化を目指して◇

超電導材料の特性改良の方向としては、(1)より高温で使用でき、より高磁界を発生できる線材の開発、(2)電磁氣的安定性の優れた線材の開発、(3)引張りや曲げなどの機械的ひずみに対する耐性の優れた線材の開発、(4)交流損失の少ない線材の開発、等がおもなものである。実用線材としては、(1)~(4)に挙げたいずれの特性も優れていることが好ましいが、これらすべてを満足させるのは難しい。そこで、用途に応じて特性に優先順位を付けて、それぞれの使用目的に適した特性の組み合わせが得られるようにする必要がある。当プロジェクトでは、特に(1)の特性を優先させて、 Nb_3Sn (ニオブ3スズ)、 V_3Ga (バナジウム3ガリウム)、 Nb_3Ge (ニオブ3ゲルマニウム)、 Nb_3Al (ニオブ3アルミニウム)の開発研究を行ってきた。

Nb_3Sn では、第3元素を添加して高磁界特性を改善する研究を進め、ガリウム、ハフニウム、ジルコニウム、チタン等を添加することで、 Nb_3Sn の上部臨界磁界 H_{c2} および臨界電流密度 J_c が向上

することを発見した。特に、チタンの添加は超電導特性を著しく向上させるだけでなく、伸線加工性も向上させるので線材製造プロセスの上からも好ましいことを見いだした。このTi添加 Nb_3Sn 極細多芯線(写真1の上)を18.1T(テスラ)超電導マグネット(写真2)の5.9~14.2Tの磁界領域部に使用して、マグネット用導体として実用的に優れていることを実証した。その後、この線材は世界各国で使用されるようになり、世界最大の超電導マグネットシステムであるローレンス・リバモア国立研究所(米国)のミラー型核融合炉や、発生磁界の世界記録を持つカールスルーエ原子力研究所(西独)の20.1T超電導マグネット(1.8Kで運転)にも使用された。このように、最近ではほとんどの高磁界用 Nb_3Sn 線材に、当研究所が開発したチタン添加法が採用されている。

V_3Ga は高磁界特性が比較的優れており、銅の拡散促進効果を利用した線材化技術が、 Nb_3Sn の線材化技術に先駆けて開発されていた。ところが、 V_3Ga では第3元素添加による高磁界特性の改善が見られず、特性の向上が足踏み状態となっていたために、実用化が Nb_3Sn よりもおくられていた。

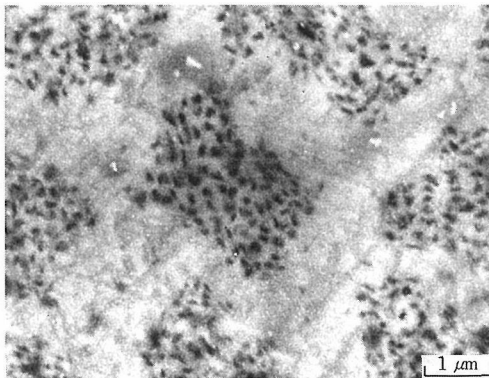
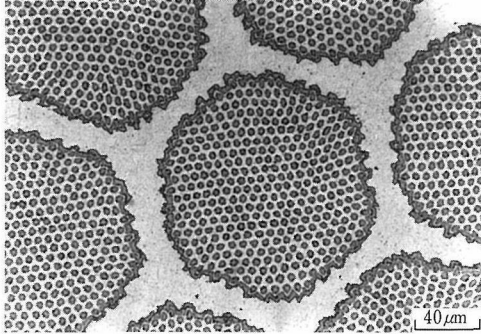


写真1 典型的なTi添加 Nb_3Sn 極細多芯線材(上)および Nb_3Al 超極細多芯線材(下)

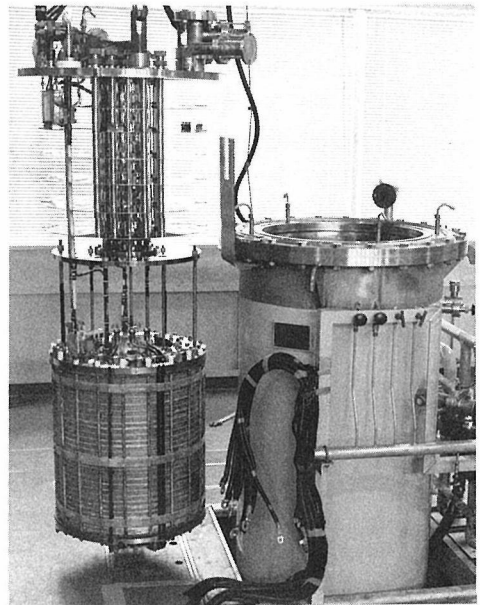


写真2 18.1テスラ超電導マグネット(右側はその低温容器)

当プロジェクトでは、700℃での熱処理で厚いV₃Ga層を生成させた後、600℃付近で熱処理して結晶構造の乱れを少なくする新製法を開発し、V₃Gaの高磁界特性を1.5 T程度向上させることに成功した。この2段熱処理V₃Ga線材を超電導マグネットの最内層（14.2 T以上の磁界領域）に使用して、発生磁界18.1 Tを実現した。これは、4.2 Kで運転した超電導マグネットとしては、現在世界最高記録である。

更に、V₃Ga線材の新しい製造法を検討した。まず、銅とバナジウムの2相からなる合金を伸線加工し、微細な繊維状のバナジウムを銅の中に分散させる。この線材に外部からガリウムを拡散させ、線材中にV₃Gaフィラメントを生成させて、繊維分散型V₃Ga線材を製造した。この線材は臨界電流密度が大きく、機械的特性も優れている。そのため、18.1 Tマグネットにおいて最も大きな電磁力がかかる内層マグネットの、外側部に使用された。

ニオブおよびゲルマニウムの塩化物を気相還元するNb₃Ge線材化技術の研究や、ニオブーアルミニウム合金複合体を高エネルギービームで急熱して急冷するNb₃Al、Nb₃(Al, Ge)線材化技術の研究も行い、高磁界特性の優れた短尺試料が得られることを明らかにした。しかし、これらの超電導線材を実用マグネットの導体として使用できるよ

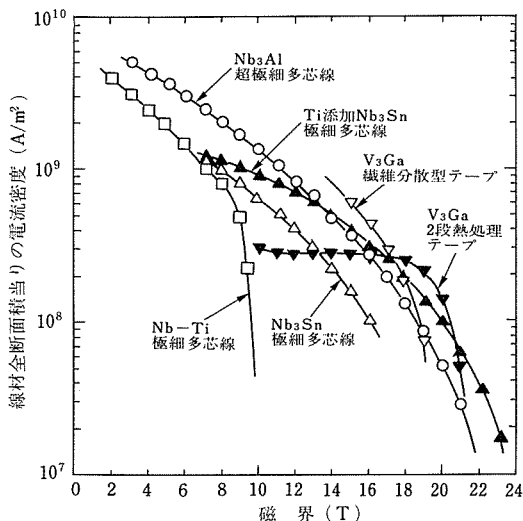


図1 臨界電流密度の磁界依存性(Nb-Ti およびNb₃Sn以外は当プロジェクトで開発した線材)

うにするのには、安定化法の開発と長尺化技術の開発が更に必要である。

また、新しい複合加工法によるNb₃Al超極細多芯線の開発を手掛けた。この方法では、ニオブと同程度の加工硬化性を持つアルミニウム合金（アルミニウムーマグネシウム合金、アルミニウムー銀合金等）の芯100万本以上を、ニオブ中に複合して伸線加工する。アルミニウム合金芯の直径が0.1μm以下になるまで伸線加工した後、熱処理でNb₃Alを生成させる。この方法で製造したNb₃Al超極細多芯線材（写真1の下）は、臨界電流密度がTi添加Nb₃Sn実用線材に匹敵し（図1）、機械的ひずみによる超電導特性の低下が少ない（図2）など優れた点が多く、交流損失も小さくなることが予想される。Nb₃Al超極細多芯線材の研究は始まったばかりであるが、冒頭に述べた(1)~(4)のすべての特性を満足する理想的な超電導線材となる可能性が大きいので、長尺化、大容量化、安定化等の技術の確立に取り組んでいる。

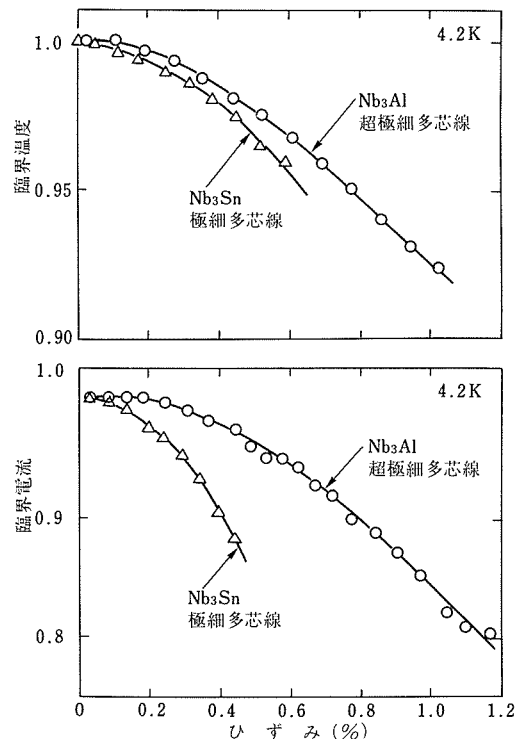


図2 機械的ひずみが超電導特性に及ぼす影響（縦軸の値はひずみゼロの場合を基準にした相対値）

◇極低温技術を支える構造材料の開発と評価◇

核融合炉，磁気浮上列車，超電導発電機等の超電導利用機器に使用される構造材料は，高磁界の下で大きな力を受けるのみでなく，4.2Kの液体ヘリウムで冷却されるので，極低温にさらされる。したがって，超電導利用機器の高性能化を図りその安全運転を保証するためには，それらの構造材料は，(1)強度と靱性が高いこと，(2)高磁界の影響を受けないこと，(3)極低温で材質に変化がないこと，などの数々の厳しい要求を満足しなければならない。

より高強度の極低温用構造材料を得るために，当プロジェクトでは，微細な金属間化合物の分散析出を利用して，オーステナイト鋼を強化する方法を検討した。その結果，鉄－ニッケル－マンガンクロムの基本組成を持つオーステナイト鋼にチタンを添加した，高強度の新合金の開発に成功した。この析出強化型オーステナイト鋼は靱性も優れている上に，室温でも高強度であること，マンガンの添加によって磁性を弱めてあること，熱処理の条件がNb₃Sn超電導線材とほぼ一致することなどの利点を有しており，多方面への応用が期待されている。

また，軽量で高強度のチタン合金を極低温用構造材料の有力候補の一つと考えて，極低温における特性を調べた。その結果，侵入型不純物である酸素や窒素の含有量を低減する(ELI材，SPELI材)と，チタン合金の欠点である低靱性を改善できることを明らかにした。

機器設計において重要な機械的性質は，引張強さ，靱性，疲労強さ，クリープ強さなど多様であるが，極低温におけるこれらの特性の評価法にも難しい問題があり，常温における材料試験法の規定をそのまま使うことはできない。極低温においては，金属材料の比熱や熱伝導率は，極めて小さい。そのために，試験によって局所的にわずかな変形が発生しても，それに伴ってその部分の温度が局所的に上昇する。その結果，変形がその部分に集中して更に温度が上昇するという繰返しで，次第に試験片が発熱する。また，試料の冷却には，沸点が低くて蒸発しやすく，しかも高価な液体ヘリウムを使用する。したがって，液体ヘリウムの消費量をできるだけ少くし，かつ精度良く正確に評価できるような試験方法の開発が必要である。

当プロジェクトでは，ヘリウム閉ループを用いた再凝縮装置で液体ヘリウム量を一定に保ち，試験中の液体ヘリウムの消費をゼロにした画期的な極低温疲労試験装置を開発した。この試験装置を用いて，各種チタン合金(図3)，SUS316LN鋼，高マンガン鋼等の新材料の高サイクル疲労試験を実施した。極低温におけるこの種のデータは世界に例がなく，長時間使用される機器の安全性を確保する上で，極めて貴重な成果である。

また，構造材料の基本的な特性である引張強さ，衝撃強さ，および破壊靱性値の極低温における試験法を開発し，変形速度や試験片の発熱など試験法の標準化に必要な試験条件を明らかにするとともに，関連データの蓄積を行った。中でも，発泡スチロール製の簡易容器に入れた試験片に液体ヘリウムを直接吹付けながら破断させるシャルピー衝撃試験法は，極低温における衝撃試験法として，各所で広く採用されている。これらの研究成果は，VAMAS* (ベルサイユサミットに基づく新材料と標準に関する国際共同研究)の中の「液体ヘリウム中の機械的性質評価」に引継がれて生かされている。

(*Versailles Project on Advanced Materials and Standards)

超電導・極低温技術は，いよいよ本格的な展開に入る。それに伴って，極低温用構造材料の高性能化と安全性評価はますます重要となる上に，高磁界下での特性の変化など新たな問題も予想されている。今後の研究の推進において，既に多くの成果を蓄積している当研究所の負う責任は大きい。

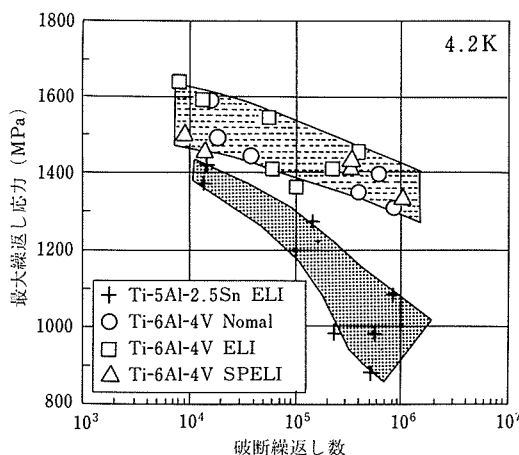


図3 液体ヘリウム温度におけるチタン合金の疲労試験結果

◇磁気冷凍法で極低温(1.4 K)の維持に成功◇

磁気冷凍とは、磁性体が磁界の変化によって発熱や吸熱する現象を利用した新しい冷凍法である。磁気冷凍法は、現在使われている冷凍法のような気体の圧縮・膨張を利用しないので、圧縮機が不要で小型化が可能であり、4 K以下の極低温環境を容易に実現することができる。この冷凍法で使用する冷凍作業物質の磁性体に要求される特性は、(1)磁界変化によって生じる発熱・吸熱量が大きいこと、(2)熱を磁性体から素早く出し入れするために熱伝導率が高いこと、(3)格子比熱など冷凍に寄与しない余分な比熱が小さいこと、などが挙げられる。

これらの条件を満足する磁性体として、ガドリニウムやジスプロシウムなどの磁性希土類元素を含むガーネットが考えられる。当プロジェクトでは、 $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x})_3(\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y})_5\text{O}_{12}$ 系列のガーネット($x, y = 0 \sim 1$)を取上げて、種々の組成の単結晶をチョクラルスキー法(引上げ法)によって育成し、磁氣的・熱的性質を調べた。その結果、液体ヘリウム製造用磁性体として $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の大型単結晶作業物質(直径45mm, 高さ50mm)の作製に

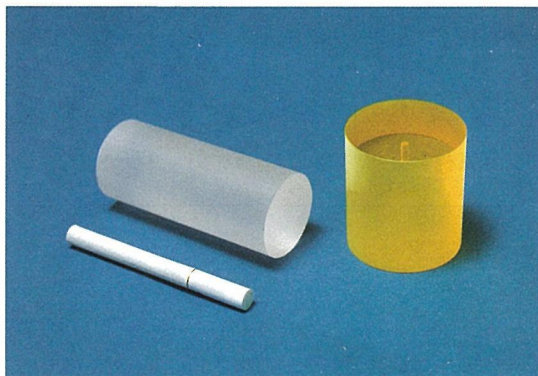


写真3 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶作業物質
(左は熱スイッチ用の水晶)

成功した。また、1 K以下用磁性体としては、非磁性希土類元素のイットリウムで希釈して反強磁性転移温度を十分に低くした $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ などの単結晶の育成に成功した。

磁気冷凍法の可能性を実証するために、これらの磁性体を実装できる磁気冷凍試験装置(図4)を開発した。この装置の特徴は磁性体を往復させたり回転させたりせず、静置した磁性体に超電導パルスマグネットによって磁界変化を与え、熱スイッチによってカルノー冷凍サイクルを実行させることにある。励磁中に磁性体に発生する熱は、排熱用熱スイッチ(水晶)を磁性体に接触させて取り除く。磁性体と水晶の接触面は $10\mu\text{m}$ 以下の精度まで鏡面仕上げして、熱伝達量を大きくしてある。一方、消磁の際の吸熱で冷却された磁性体からは、チタン合金製のヒートパイプで構成された吸熱用熱スイッチによって極低温が冷媒に伝達され、高効率に冷却される。

$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶(写真3)による冷凍試験の結果、4.2 Kで最大冷凍能力0.55 Wを得た。このときの液化効率は、70%以上を達成した。また、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶はより低温領域で効果的であり、1.8 Kで0.1 W、最低到達温度1.4 Kが得られ、長時間にわたって安定した冷凍運転が実行できた。磁気冷凍によって10 K付近から1.4 Kまでの広い温度範囲に直接冷却して長時間維持できることを、世界に先駆けて実証した意義は大きい。1 Kレベルもしくはそれ以下の超低温領域の効率的な冷凍システムの可能性を開いたものとして、宇宙用赤外線センサの冷却などへの発展が期待される。

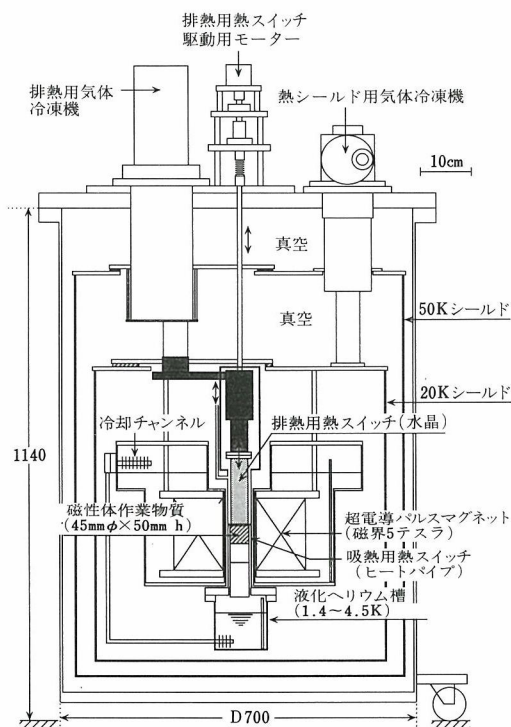


図4 磁気冷凍試験装置断面図

3月の研究発表(国内分)

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
表面技術協会 (日吉：慶応大)	3. 26～3. 28	1. Ni-TiC複合皮膜の耐酸化性	石田 章(第3)ほか
応用物理学会 (朝霞：東洋大)	3. 28～3. 31	1. 気相蒸着法により金属基材上に作製した YBaCuO超電導膜	福富勝夫(第1)ほか
資源素材学会 (平塚：東海大)	3. 29～3. 31	1. 水酸アパタイト超微粒子の合成とキャラク タリゼーション(II)	青木愛子(第4)ほか

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 名
熱伝導体(東芝との共同出願)	1. 10. 6	01-260113	前田 弘, 佐藤充典, 沼沢健則, 木村秀夫, ほか4名
磁気冷凍機(東芝との共同出願)	1. 10. 6	01-260114	前田 弘, 佐藤充典, 沼沢健則, 木村秀夫, ほか4名
酸化物超電導厚膜の製法(三井金属との共同 出願)	1. 10. 17	01-269845	福富勝夫, 湯山道也, 和田 仁, 前田 弘, ほか3名
遷移金属炭化物の製造方法	1. 11. 20	01-299553	鰐川周治, 武田 徹
金属ほう化物繊維の製造方法	1. 11. 30	01-308953	小沢 清, 中谷 功

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登録番号	発 明 者 名
含クロム鋼の腐食試験液の製造法	1. 12. 12	1533467	小玉俊明, 藤井哲雄

◆短 信◆

●外国人研究員の受入れ

氏 名 Stanislaw Wojeicki
所 属 アメリカ ワシントン州立大学

テーマ 金属間化合物の燃焼合成反応とその伝播機
構に関する研究

期 間 平成2年1月3日～平成2年2月1日

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
小口 醇 小玉俊明 古川絶不 和田 仁	科学研究官 環境性能研究部 管理部企画課 第1研究グループ	1. 12. 10～1. 12. 16 1. 12. 4～1. 12. 16	タイ アメリカ	タイ大気腐食研究巡回指導 米国における科学技術フェローシ ップ説明会
古林孝夫	機能特性研究部	1. 12. 11～2. 12. 10	西ドイツ	金属表面及び界面での電子状態と 磁性に関する研究
大河内春乃	計測解析研究部	2. 1. 5～2. 1. 15	アメリカ	プラズマスペクトル分析冬季国際 会議
田中吉秋	第1研究グループ	2. 1. 7～2. 1. 18	インド	超電導国際会議
伊藤真二	計測解析研究部	2. 1. 8～2. 2. 17	フィリピン	大気腐食試験の評価に関する技術 指導

通巻 第374号

平成2年2月発行

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
TEL (03)719-2271, FAX (03)792-3337

編集兼発行人 漆 原 英 二
印 刷 株式会社 三 興 印 刷