

NO. 4

金材技研

1983

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

極低温への扉を開く磁気冷凍

—新しいメカニズムによる高効率冷凍機—

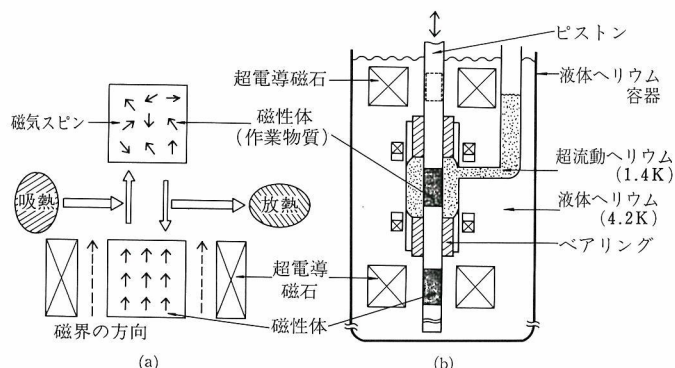
私たちの周囲には冷蔵庫、ルームクーラーのような室温近くで働くものから、 -269°C (4.2K) 以下の極低温を作るものまで、各種の冷凍機が使われている。これらのほとんどはフロンガス、空気、ヘリウムガス等の気体の圧縮、膨張を繰返す冷凍法によっている。

磁気冷凍の原理はこれとは全く異なり、図(a)に示すように磁気スピンの整列と乱れに伴う発熱、吸熱を利用している。機構的には、磁気冷凍における磁気スピンの整列、乱れが気体冷凍における圧縮、膨張に対応し、原理的に高い効率が得られる。

磁気冷凍法の発想は古くからあるが、従来の2 T程度の電磁石中に磁性体を出し入れする方法では実用的な冷凍に十分な吸熱が得られなかった。近年、超電導技術の急速な発展に伴い、10 T以上の強磁界が容易に得られるようになり、1976年、米国、NASA 研究所が強磁性体のGd (ガドリニウム) と7 Tの超電導磁石を用いて室温近傍の冷却実験に成功して以来、室温から極低温までの広い温度範囲で作動する磁気冷凍機の可能性が生れた。その後、フランス、グルノーブル低温研究所におい

て、従来の冷凍機に比較して冷凍効率が2倍以上高い磁気冷凍機が実際に試作され(図(b))、 4.2K の液体ヘリウムを 1.4K の極低温まで冷却し、超流動ヘリウムの生成に成功した。

現在、核融合炉、磁気浮上列車等を使用される各種の超電導磁石や、次世代のコンピュータとして注目を集めているジョセフソン素子の冷却に対して高性能冷凍機の開発の要望は極めて強いものがある。磁気冷凍機は従来の気体冷凍機に比較して圧縮機等が不要となるため、騒音や振動が減り、小型軽量化やコンピュータ制御ができ、更にヘリウム資源の節減につながるなど多くの優れた特徴をもっている。



図(a) 磁気冷凍機の原理 磁性体を磁界中に入れて磁気スピンをそろえると発熱が起る。その熱を媒体(液体ヘリウム)に放熱したのち、磁性体を磁界中から冷媒中(超流動ヘリウム)に取り出して、磁気スピンを乱れさせると吸熱が起るため、冷媒から熱を奪い冷凍が行われる。

図(b) 試作された磁気冷凍機の概要 超電導磁石が上下2個備えられ、その間を支持棒で固定された一対の作業物質が往復運動する。(グルノーブル低温研究所)

磁気冷凍機開発の鍵となる磁気冷凍材料

—興味深い新金属の新しい応用—

高効率の磁気冷凍機を実用化するには、適切な磁気冷凍サイクルを検討するほか、高性能の磁気冷凍作業物質の開発が要求される。当研究所では、我が国において昭和57年度より着手された科学技術振興調整費研究の一環として20 Kから1.8 Kまでの冷凍を対象に、気化したヘリウムを再液化し更に超流動ヘリウムを作る磁気冷凍機用の作業物質の開発研究を進めている。また、20 K以上室温近傍までの広い温度領域を対象にした磁気冷凍作業物質についても基礎的研究を行っている。

磁気冷凍作業物質の選択基準は、(1)磁気モーメントが大きいこと；磁気モーメントが大きいほど磁化、消磁に伴う発熱、吸熱量が大きく、この点から希土類金属、特にGdやDy(ディスプロシウム)の化合物や酸化物が有望視される。磁気冷凍材料の開発は、新金属として注目される希土類金属の新しい応用という見地からも興味深い。(2)熱伝導が良いこと；熱伝導は材質に依存するが、低温においては結晶粒界、転位、格子欠陥等結晶内に存在する欠陥が少ないほど良くなるため、極低温領域での冷凍には欠陥の少ない単結晶が望まれる。(3)比熱が小さいこと；比熱は温度とともに増加するので、20 K以上の冷凍において特に重要となる。また、極低温領域では磁気変態点近傍で生じる大きな磁気比熱を避けるために、冷凍温度範囲以下に磁気転移点をもつ材料が望ましい。

以上の観点から、20 K以下の極低温領域における磁気冷凍作業物質としては、写真に示した磁気バブルメモリー基板材料として知られている $Gd_3Ga_5O_{12}$ のほか、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 、 $Dy_3Ga_5O_{12}$ などの反強磁性Gd、Dy系ガーネットが有望と考えられる。現在、これらについて作業物質として使用し得る欠陥の少ない大型の単結晶の育成法について研究

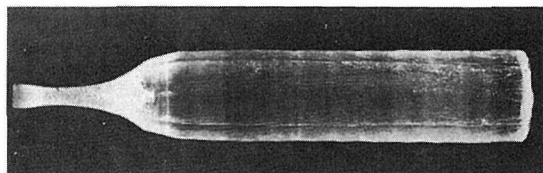


写真 磁気バブルメモリー基板用に作製された $Gd_3Ga_5O_{12}$ 単結晶(直径 25mm)

を進めている。

一方、20 K以上の温度領域では、室温に近づくにつれて格子比熱が増大し、極低温で問題となった磁気比熱の割合が小さくなるため、磁化、消磁に伴う発熱、吸熱量の最も大きい強磁性体の磁気変態が積極的に利用される。そのため、冷凍サイクルも極低温とは異なる方式のサイクルが用いられる。図には当研究所で研究された室温近傍の磁気冷凍を対象にした2、3の材料の磁気エントロピー ΔS_M の温度変化を示す。一般に、 ΔS_M が大きいほど冷凍特性が良いことから、室温近傍ではGdが最も良い特性をもっているといえる。しかし、MnやFeの合金は安価であり、特に、Fe-Zr系非晶質合金は ΔS_M の温度変化が非常にゆるやかなことから、広い温度範囲にわたって冷凍効率の低下が少ない有利さがある。しかも、20 μm 程度の薄板が得られるので、熱交換がすみやかに行われることなどから、室温近傍で使用し得る新作業物質としての可能性が見いだされた。

磁気冷凍材料に関するこれらの研究はまだ緒についたばかりであり、今後の研究によって各温度領域に適した新しい作業物質が開発され、その磁気冷凍機への実用化が進められるものと期待される。また、広い温度領域で高い冷凍効率を得るためには、最適冷凍特性を示す温度領域の異なる材料の複合化を図ることも必要となろう。

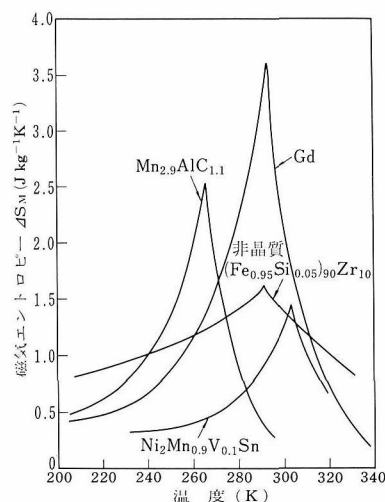


図 種々の磁気冷凍材料の磁気エントロピー ΔS_M の温度依存性

高温熱安定性に優れた TiC 被覆材料を開発

トカマク型核融合炉では、リミターなどの第一壁材料としてTiC被覆材が注目されている。基材には、優れた冷却性能を有するモリブデンが使われる。しかし、モリブデンのTiC被覆材料では、モリブデンとTiCとの界面反応及びTiC蒸着膜の欠陥構造に起因する膜質劣化がしばしば問題になる。

当研究所では、あらかじめモリブデン上にタングステン層を設け、その上に直接、又はカーボンあるいは黒鉛層を蒸着した後にTiCを積層被覆することにより、膜質劣化を著しく軽減させることができることを見出した。新しく開発したTiC被覆材料では、高真空中で2000℃までの加熱試験の結果、被覆の蒸発減量、基材との拡散劣化ともに顕著に抑制される。このような高温熱安定性に優れたTiC被覆材料は、核融合炉材料をはじめ、高真空中で使用する耐熱、耐磨耗材料として広い応用が期待される。（原子炉材料研究部）

日中共同で ニオブ新資源開拓

中国産鉄鉱石中に含まれるニオブを有効に回収し、同時に、良質の鋼を製造することによってニオブ資源の拡大をはかる日中共同研究も3年目に入り、本格的な連続操業実験の段階に至っている。

昨年度後半には、北京鋼鉄学院の林・周函教授、姜講師を迎え、新しく設置した選択酸化炉を用いて鉄中のニオブを効率よく抽出するための予備実験を行い、ニオブ回収率70%以上の成果を得た。更にその後、鉄中に共存する化学成分、反応温度等の諸条件の影響について検討を続けている。

本年度中には、基本的なプロセス条件の把握を終了する予定であり、ニオブ回収率90%以上を目指している。又、得られた含ニオブスラグのニオブ品位の向上、ニオ

ブ酸化物の溶融還元による金属ニオブ、フェロニオブの製造についても着々と研究を進めている。

（工業化研究部）

宇宙実験の準備進む

科学技術振興調整費研究の一環として5ヶ年計画で進められている「無重力環境を利用した新材料の創製に関する総合研究」が2年目を迎えた。当研究所ではこのテーマに積極的に参加し、新超電導材料の溶製、粒子分散型合金の作製、浮遊帯域溶融法による単結晶の作製、複合脱酸生成物の生成機構、二種の溶融金属の相互拡散及び凝固組織などの研究テーマを分担している。

57年度には、Cu-Vなど、溶融状態では混じり合わない合金を強制的に混合・凝固させるための超電導複合金試料作製装置、セラミック粒子を分散した複合金の強度を評価するための高温弾性強さ測定装置、大形単結晶の品質を評価するための高速X線トポグラフ装置などが完成した。

また、無重力環境下における実験で使用するための連続加熱型電気炉及び高温加圧型電気炉の試作炉も当研究所で担当しており、58年度中の完成を目指している。

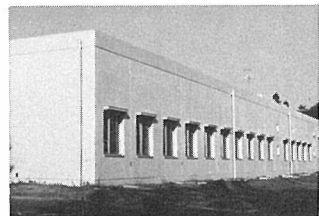
昭和58年度より新たに 開始する研究題目

- 指定研究
 - ・金属間化合物TiAl 基軽量耐熱合金に関する研究
 - ・高性能熱発電材料に関する研究
- 他省庁経費研究
 - ・各種炭化水素汚染気体計測システムの高度化に関する研究
 - ・複合材料の研究開発
- 経常研究
 - ・遷移金属化合物—水素系の物性に関する研究
 - ・磁性流体に関する研究
 - ・電子顕微鏡のデジタル画像処理に関する研究
 - ・2液相分離型材料の製造に関する研究

- ・形状記憶合金に関する研究
- ・高合金材料の機械加工性向上に関する研究
- ・粒界を制御したモリブデン及びモリブデン合金に関する研究
- ・懸濁電解による廃水処理に関する研究
- ・接合界面で発生する欠陥に関する研究
- ・圧接法におけるモンタリング技術に関する研究
- ・始終端部の電子ビーム溶接施工法に関する研究
- ・温式水中プラズマ溶接の横向姿勢への適用に関する研究
- ・表面被覆による構造材料の防食に関する研究
- ・高抵抗率腐食環境における腐食計測法の確立に関する研究
- ・破壊に及ぼす歪の局在化に関する研究
- ・非破壊試験法による欠陥及び材質変化の定量的検出に関する研究
- ・湿潤環境における疲れき裂伝ばに関する研究
- ・変動荷重下における疲れ寿命予測に関する研究
- ・長時間歪保持低サイクル疲れにおけるクリープ疲れ損傷に関する研究
- 調査研究
 - ・レア・アースの製錬と物性に関する調査

筑波支所に 構造材料実験棟完成

昭和55年度より3ヵ年計画で建設されていた構造材料実験棟が、57年末、ほぼ工事を完了し12月23日に建設省より正式に引渡された。これで筑波支所の建屋は、計6棟、延8,461㎡となった。



研 究 成 果 の 発 表

1. 国際会議（○印は発表者を示す）

金属被覆国際会議（昭和58年4月18日～4月22日，アメリカ・サンディエゴ）

発表論文 Thermal and Mechanical Properties of Vapor-plated TIC Coatings for Fusion Reactor
First Wall ○M. Okada

第23回国際分光学会議（昭和58年6月26日～7月1日，オランダ・アムステルダム）

発表論文 Analytical Conditions in Giant Pulse Laser Direct Spectrochemical Analysis of Liquid
Iron ○T. Ozaki

2. 春期学・協会口頭発表

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部
日本溶接学会電子 ビーム研究委員会	2. 1	1. 電子ビーム溶接した Mo-Nb, Mo-Zr 及び Mo-Re 合金の機械的性質	原 子 炉
日本学術振興会耐熱金 属材料 第123委員会	3. 14～3. 15	1. γ' 析出強化型 Ni 基合金相の分離計算とその応用	エネルギー
日本高圧力技術協会	3. 15～3. 16	2. Ni 基耐熱合金の合金設計	"
		1. 浸炭硬化材の疲れフラクトグラフィ	疲 れ
		2. 異方性組織を有する SB49鋼の疲れフラクトグラフィ	"
		3. 応力腐食割れのフラクトグラフィ	"
日本非破壊検査協会	3. 24～3. 25	1. ステンレス鋼オーバーレイの音速，減衰の方位依存性	材 強
		2. ステンレスオーバーレイ付厚鋼板のき裂モデルの超音波探傷への信号処理法の適用	"
		3. 欠陥による渦流コイルインピーダンス変化の合成的表現—ブローブコイルについて—	"
日 本 物 理 学 会	3. 27～3. 30	1. 無重力環境における浮遊帯域結晶成長法	物 理
金属表面技術協会	3. 28～3. 29	1. 活性化法の違いによるイオンプレーティング TiC 皮膜の特性変化	原 子 炉
日本原子力学会	3. 28～3. 31	1. Zr 系合金を利用した水素捕集器による水素同位体の供給と回収	機 能
		2. 700℃の流動ナトリウム中の 15Ni-15Cr-2 Mo-0.2Ti 鋼の腐食と下流効果	原 子 炉
		3. スパッタ TiC 皮膜中に Co-deposit された Ar ガス	"
日 本 鋳 業 会	3. 29～3. 31	1. 硫酸溶液中の CuS の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響	製 練
		2. 塩化物浴中の合成 PbS 粉末試料の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響	"
		3. 硫化物の湿式酸化に及ぼす懸濁電位の影響	"
		4. 原鋳及び浮選試料の熱電率測定	"
		5. CuS 活性化硫黄末による銅・アンモニア溶液中の銅の除去	"
		6. 四沃化チタンの連続熱分解によるチタン丸棒の製造	"
日 本 機 械 学 会	3. 31～4. 2	1. 浸炭焼入れ鋼の疲労特性に及ぼす鋼中水素の影響	疲 れ
		2. S45C, SCM435 鋼の回転曲げ腐食疲労特性	"
		3. 腐食疲労き裂先端における溶解速度の推定	"
		4. 疲労ストライエーション間隔の自動測定の試み	"
		5. 弾塑性破壊靱性の測定法	材 強
日 本 鉄 鋼 協 会	4. 1～4. 3	1. Ni-Cr-W 合金の高温低サイクル疲労強度に及ぼす高温ガス炉近似ヘリウム環境の効果	原 子 炉
		2. Ni-Cr-W 合金の高温ガス炉近似ヘリウム環境中における高温低サイクル疲労挙動に及ぼす長時間時効の効果	"
		3. 18Ni210 及び 245 kgf/mm ² 級マルエージ鋼の破壊靱性の結晶粒度依存性	強 力
		4. 超強力マルエージ鋼の水素ガス中における遅れ破壊強さ	"
		5. 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の各種時効組織と水素脆化感受性	"
		6. マルエージ鋼溶接継手の水素ガス中での脆化	"
		7. 溶銑中ニオブに対する珪素の優先除去	工 業 化
		8. 溶銑中炭素によって還元された酸化鉄ペレットの組織	"
		9. ソーダ系スラグにおけるソーダ活量とりん分配の測定	"
		10. Cr-Mo-V 鋼のクリープ破断強度及び破断延性の支配要因	ク リ ー プ
		11. 12Cr-Mo-W-V 鋼の長時間クリープ破断性質と微細組織	"
		12. NCF800H 合金の長時間クリープ破断データの評価	"

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部
日 本 鉄 鋼 協 会	4.1～4.3	13. オーステナイトステンレス鋼の化学成分と長時間外挿のための TTP 定数	ク リ ー プ
		14. ハステロイ X のクリープ中に生成する各種損傷	〃
		15. ステンレス鋼の室温低サイクル疲れ特性	疲 れ
		16. ステンレス鋼の高サイクル疲れ特性	〃
		17. 腐食疲労き裂進展に及ぼす環境の効果	〃
		18. 低伝ば速度領域における SUS304 鋼の疲れフラクトグラフィ	〃
		19. 浸炭焼入れ鋼の疲れ破壊に及ぼす鋼中水素の影響	〃
		20. マルテンサイト耐熱鋼 SUH616 の高温高サイクル疲れ強さ	〃
		21. Ni 基耐熱合金の高温低サイクル疲労寿命に及ぼす強度と延性の影響	エネルギー
		22. 普通凝固動翼用 Ni 基耐熱合金 TM-321 の高温特性	〃
日 本 金 属 学 会	4.1～4.3	1. 第3元素を添加した TiC スパッタ皮膜の性質	原 子 炉
		2. TiC をスパッタ被覆した Mo の引張挙動	〃
		3. TiC を CVD 被覆した Mo の引張挙動	〃
		4. 2次再結晶法による Mo 単結晶の機械的性質に及ぼす島状結晶の影響	〃
		5. 2次再結晶法による Mo 単結晶の機械的性質に及ぼす結晶方位の影響	〃
		6. 高強度鋼の水素ガス中き裂伝ばに及ぼす結晶粒径の影響	強 力
		7. モンテカルロ法による変態集合組織の解析	〃
		8. 高性能材料開発のための表面、界面の制御技術に関する研究	加 工
		9. ボイラ用炭素鋼板 SB49 の高温低サイクル疲労組織	材 強
		10. インコネル617 の熱処理による炭化物の組成変化	化 学
		11. 黒鉛炉原子吸光法による Ni 基耐熱合金中の微量アンチモンの定量	〃
		12. 無重力状態における Ni-TiC 系複合材料の作製実験	エネルギー
		13. 機械的混合法で製造した Ni-Al ₂ O ₃ 分散強化合金の高温強度 (I)	〃
		14. 機械的合金法で製造した Ni-Al ₂ O ₃ 分散強化合金の高温強度 (II)	〃
		15. Ti-12Mo-3Al 合金の形状記憶効果	機 能
		16. 安定な金属水素化合物と不安定な金属水素化合物	〃
		17. FeSi-FeSi ₅ 共晶合金の焼結体から生成される FeSi ₂ について	〃
		18. 「活性水素-溶融金属」反応法による各種金属超微粒子の発生速度について	〃
		19. 窒素プラズマによる金属窒化物超微粒子の製造について	〃
		20. 水晶振動子法、電気抵抗変化法併用による金属薄膜酸化の測定	〃
		21. 鉄超微粒子の焼結	〃
		22. NiTi, FeTi スパッター薄膜の水素吸蔵特性	〃
		23. 等温マルテンサイト変態における外部応力の影響	〃
		24. Fe-Ni-C マルテンサイト相中の炭素原子の低温における挙動	〃
		25. 2次再結晶法による Mo 単結晶の製造に及ぼす不純物の影響	〃
		26. 2次再結晶法による Mo 単結晶の製造に及ぼす集合組織の影響	〃
		27. Nb-Ti 基合金多芯線材の高磁界超電導特性の改善	極 低 温
		28. Ti 添加 Nb ₃ Sn 極細多芯線の超電導特性と組織	〃
		29. Nb ₃ Sn 超電導線材の低温変態に及ぼす第3元素添加効果	〃
		30. 極低温用析出型 Fe-Ni-Cr-Mn オーステナイト合金 (第4報) 強度と靱性に及ぼす冷間圧延の影響	〃
		31. 浮遊帯域法による InSb の結晶成長とそれに対する無重力条件の適用	物 理
		32. Mn と Al を添加した FeSi ₂ の熱電特性	〃
		33. 画像処理を使った 10Ni-18Co-14Mo マルエージ鋼の微細析出物の研究	〃
		34. Fe/中間層/Al ₂ O ₃ の接合の界面構造について	〃
		35. Nb-Ti 基合金多芯線材の高磁界超電導特性の改善	極 低 温
		36. Ti 添加 Nb ₃ Sn 極細多芯線の超電導特性と組織	〃
		37. Nb ₃ Sn 超電導線材の低温変態に及ぼす第3元素添加効果	〃

学・協会名	発表期日	発 表 題 目	担当研究部
日 本 金 属 学 会	4.1～4.3	38. 極低温用析出型 Fe-Ni-Cr-Mn オーステナイト合金 (第4報) 強度と靱性に及ぼす冷間圧延の影響	極 低 温
溶 接 学 会	4.5～4.7	39. B.N添加 18-8 ステンレス鋼表面へ析出した窒化ボロン 皮膜の成長機構 1. 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第3報) —溶接熱サイクルと溶接用 CCT 図との照合及びその活用— 2. 薄板の局部フラッシュの発生状況について —フラッシュ溶接に関する研究— 3. 電圧波形制御法によるフラッシュ溶接について —フラッシュ溶接に関する研究— 4. SUS304 ステンレス鋼の表面皮膜の拡散溶接での挙動	腐 食 溶 接 " "
腐 食 防 食 協 会	5.16	1. 引っかき電極法の腐食疲労及び応力腐食割れへの応用	疲 れ
低 温 工 学 協 会	5.16～5.18	1. 極細多芯 NbTiHf, NbTiTa 線の超電導特性 2. Nb-Zr/Cu-Sn-Ti 複合加工超電導線材の特性 3. Ti プロンプズマトリックス Nb ₃ Sn 極細多芯超電導線 4. 室温近傍における磁気冷凍作業物質	極 低 温 " " "
日 本 分 光 学 会	5.23～5.24	1. レーザーによる溶融金属の発光分光分析工業化	加 工
粉 体 粉 末 冶 金 協 会	5.23～5.25	1. 超合金 MA6000 用 92Ni-5W-3Mo 母合金の噴霧, 還元条件 2. 超合金 MA6000 用 Cr-Ti-Al-Ta 系母合金の機械的粉碎条件	"
日 本 材 料 学 会	5.24～5.25	1. HT80 鋼の低伝ば速度領域における腐食き裂伝ば	疲 れ
日 本 海 水 学 会	6.15～6.17	1. リチウムの抽出における吸着剤表面積対海水液量比の 影響について	化 学
日本材料学会破壊 力学シンポジウム	6.22～6.23	1. HT80 鋼の低き裂伝ば速度域における腐食き裂伝ば抵抗	疲 れ

◆ 短 信 ◆

● 人事異動

昭和58年2月1日

配 置 換 管理部付 小方 実

(筑波支所 管理課長)

昇 任 筑波支所管理課長 中村 実

(管理部庶務課長補佐)

昭和58年2月2日

併任解除 管理部技術課長 一色長敏(管理部長)

配 置 換 管理部技術課長 松田秀勝

(放射線医学総合研究所
技術部動植物管理課長)

// 放射線医学総合研究所 技術部

動植物管理課長 小方 実(管理部付)

昭和58年2月28日

退 職 稲垣道夫 (溶接研究部長)

昭和58年3月1日

併 任 溶接研究部長 中川龍一

(金属材料技術研究所長)

昭和58年3月15日付

退 職 高橋 清(管理部会計課長)

配 置 換 管理部会計課長 高橋秀正

(国立防災科学技術センター 管理部会計課長)

● 海外出張

太刀川 恭治

極低温機器材料研究グループ 総合研究官
日仏科学技術協力「超電導・極低温材料」に関
する研究打合せ, 並びに日独科学技術研究交流
に関する研究打合せのため, 昭和58年3月26日か
ら昭和58年4月4日までフランス国及び西ドイツ
国へ出張した。

通巻 第292号

編集兼発行人 越 川 隆 光

印 刷 株式会社 三 興 印 刷

東 京 都 新 宿 区 信 濃 町 12

電 話 東 京 (03)359-3811(代表)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

電 話 東 京 (03) 719-2271 (代表)

郵 便 番 号 1 5 3