

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals

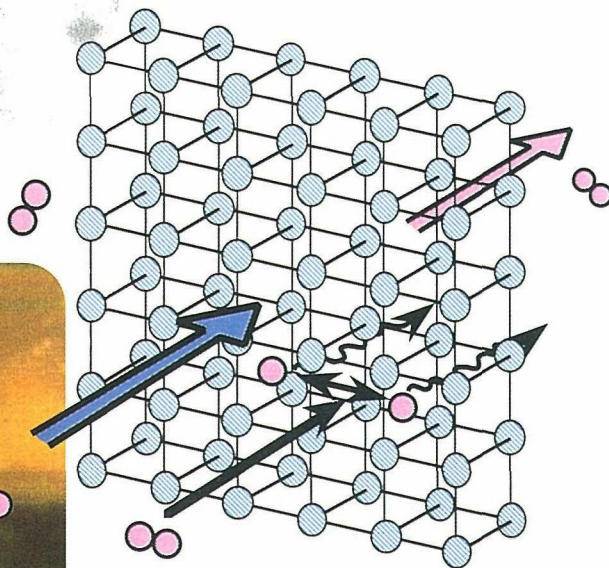
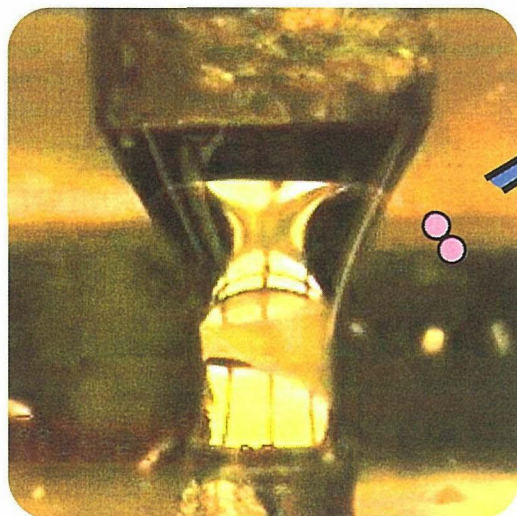
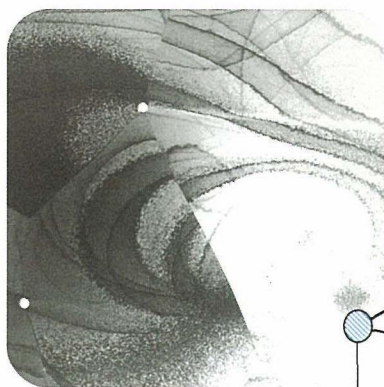
研究最先端

- 定常磁場の世界記録を更新
- 1 GHz 級 NMRマグネット用Bi系酸化物超伝導コイルの開発
— 23.4 T の磁場発生と超伝導接続技術の開発 —

NASAとの共同研究

- 宇宙での超低温発生を目指して
— NASAとの共同研究がスタート —

えぬりむ

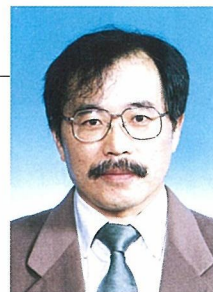
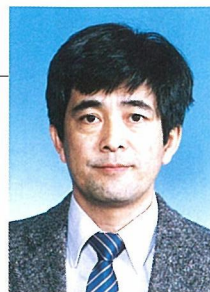


2

2000 FEBRUARY

研究最先端

定常磁場の世界記録を更新



強磁場ステーション

浅野 稔久 佐藤 明男

強磁場ステーションでは、1999年9月28日、ハイブリッドマグネットで37.3 T（テスラ）の磁場発生に成功しました。これは、定常磁場としてはもっとも高い磁場です。電気代の心配がなければ、いくらでも長い時間この磁場を発生し続けることができます。これまでの記録はやはり本施設で1995年に記録した36.5 Tでした。4年ぶりの世界記録更新です。

ハイブリッドマグネットは先端的超伝導材料の開発に不可欠のものです。超伝導機器を設計するためには、超伝導線の素性をまず把握する必要があります。超伝導線の超伝導状態は臨界特性により制限され、高い磁場では超伝導状態が壊れるからです。超伝導マグネットを使って線材の特性を測定する場合は、測れる磁場の範囲が超伝導マグネットの性能に制約されます。世界最高クラスを狙う高磁界のマグネットを開発するともなると、超伝導特性を計測しようにも、これを測れる超伝導マグネットがありません。鶏と卵の関係です。超伝導マグネットだけでは先進的な材料開発はできないのです。一方、水冷銅マグネットには超伝導線のような臨界特性による縛りはありませんが、こちらは電気抵抗がありますから、高い磁場を発生するためには膨大な電力を消費します。この電力をできるだけ低く抑えるために考え出されたのが、超伝導マグネットの内側に水冷銅マグネットを組み込んだハイブリッドマグネットです。

強磁場ステーションのハイブリッドマグネットは、第一期のマルチコアプロジェクトで開発されました。マグネットの超伝導部分は、室温有効内径40 cmの空

間に15 Tまでの磁場を発生する能力を持っています。強磁場ステーションのマグネット群はすべてカエルの愛称で呼ばれていますが、この超伝導マグネットは強磁場ステーションのご本尊ともいえる存在で、その偉容から“Gama”と呼ばれています。

このボア空間に水冷銅マグネットを組み込み、超伝導マグネットによる磁場をバックアップとして37 Tを超える磁場を発生します。水冷銅マグネットで強い磁場を出すためには、水冷銅マグネットに大電流を流すプラント規模の電力設備と、マグネットで発生する熱を速やかに除き去るための強力な冷却水設備が不可欠です。強磁場ステーションは、定格15 MWの直流電源と、同規模の冷却水循環装置を備えた世界でも有数の施設です。

水冷銅マグネットは、限られた電源容量の中でできるだけ高い磁場を出すため、その素材は、導電率ができるだけ高く、かつ電磁応力に耐えられるだけの強度を備えたものでなければなりません。水冷銅マグネットにはポリヘリックス型とビッター型があります。ポリヘリックス型は銅の多重円筒からなり、冷却水は円筒の間を流れます。ビッター型は積層円盤から構成されています。円盤には多数の冷却用の孔があけられています。前者は構造強度が高く、後者は修理・補修が比較的容易であるという特徴を持っています。当所、強磁場ステーションではポリヘリックス型を中心に水冷マグネットを整備してきました。実際、前回の世界記録はこのポリヘリックス型で達成されています。しかし、ポリヘリックス型では、マグネット自体の強度は強いものの、30 T

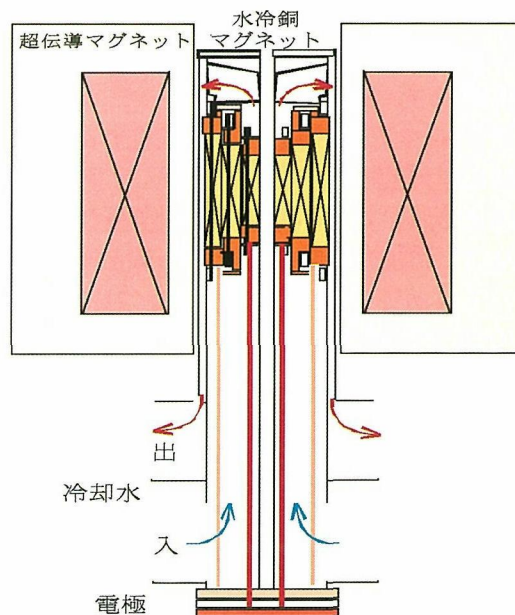
を超える高磁場では、マグネット端部の電極との接合部分の構造・強度に弱点をもち、この問題をなかなかクリアできませんでした。今回開発された水冷銅マグネットはビッター型で、内層、中層、外層と三つのブロックからなり、最内層と中層には、当所で開発された高強度・高導電率の銅銀合金が使われました。さらに、電気抵抗によるジュール発熱を有効に除去するため冷却流路の設計を重視し、コンピュータによるシミュレーションで冷却孔の形状・配置の最適パラメータを求めました。

強磁場ステーションは強磁場研究の中核施設として昨年度から国内外の研究者に開放されています。強磁場施設の使命はできるだけ高い磁場を供給することですが、最高磁場を常に提供することには無理があります。それは、水冷銅マグネットは励磁の度に、強い電磁応力を受けて多少なりとも劣化するからです。したがって、水冷銅マグネットは消耗品と考えるべきです。しかし、きわめて高価なものですから、代替品を簡単には用意できません。このため、これまで研究者に一般的に提供する磁場は、消耗を抑えるため、30 T までに制限してきました。一方、今回開発された 内径 32 mm のビッター型マグネットでは、今回の最高磁場を発生した後でもブロック間抵抗などから推測する限り、マグネットに劣化が見られませんでした。また、磁場発生中の冷却水の温度も従来のものより低く抑えられています。このことから今回開発したマグネットは設計どおりの十分な強度と冷却性能を持っていることが確認されました。ビッター型マグネットでは、たとえば一部分が損傷しても、補修が比較的容易です。これらのことも考慮すると、一般研究者に対しても、35 T 程度までは安定して磁場供給できると考えています。

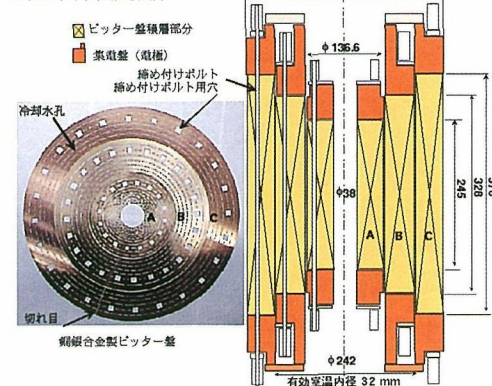
先進的な超伝導材料開発の分野では、高温超伝導体や、 Nb_3Al などの材料開発の

研究が精力的に進められています。今まではそのすぐれた高磁場特性も 30 T 以上の磁場では実際に評価できず、低磁場のデータからの推定式で評価されてきました。今回の新マグネットの完成により、先端超伝導材料の高磁場特性が具体的に精度よく計測できるようになりました。また、他の強磁場科学の分野でも、実際に利用できる磁場の範囲が 5 T も増えることで、研究対象を探求する範囲が大きく広がることでしょう。超伝導研究、強磁場科学の進展にきわめて大きいインパクトを与えることは間違いありません。

ハイブリッドマグネット模式図



水冷銅マグネット断面模式図



強磁場ステーション
木吉 司

1GHz 級 NMR マグネット用 Bi 系酸化物超伝導コイルの開発

— 23.4 T の磁場発生と超伝導接続技術の開発 —

金材技研では現在 1GHz 級 NMR マグネットの開発が進められています。これはプロトンの共鳴周波数 1GHz に相当する 23.5 T という磁場を高分解能核磁気共鳴 (NMR) 計測に必要な空間的均一性と時間的安定性で発生することを目標にしています。NMR 装置は発生する磁場の増加とともに感度と分解能が飛躍的に向上するため、タンパク質の立体構造解明等の分野でより強磁場を発生する NMR マグネットが切望されており、世界各国で開発が行われています。

超伝導マグネットでは 23.5 T という磁場はまだ発生されていません。現在の強磁場超伝導マグネットには当所で開発された Ti 添加 Nb₃Sn 線材が一般に使用されていますが、当所で記録した 21.7 T が最高の値で、これ以上の大幅な発生磁場の増加は困難です。これに対してやはり当所で発見された Bi 系酸化物超伝導材料は液体ヘリウム温度では 30T の磁場中でも実用的な電流が超伝導状態で流せることから、強磁場発生用コイルとしての応用が期待されています。当所の 1GHz 級 NMR マグネットの場合、900MHz に相当する 21.1 T を NbTi と Nb₃Sn 線材のコイルで発生し、残りの 2.4 T を Bi 系酸化物コイルが発生することで開発を進めています。

マグネットとしてはやはり磁場を発生することが重要です。研究を開始した当時は外径 50 mm のコイルから始めましたが、現在は写真 1 の左側に置かれた外径 158mm、巻線高さ 220 mm のコイルまで製作しています。これは Bi-2212 線材を使用した 20 個のダブルパンケーキを積層したコ

イルで、強磁場ステーションに設置された大型超伝導マグネットの内層コイルとして組み込まれ、18 T の磁場中で 21.4 T の中心磁場を発生しています。昨年の秋から既に 20 回以上に渡って 21 T までの磁場を発生しており、Bi-2212 超伝導コイルが強磁場発生用内層コイルとして実用に耐えることを世界に先駆けて実証いたしました。また写真 1 の右側にある外径 48 mm の Bi-221 2ダブルパンケーキコイルを内



写真1 製作した Bi-2212 ダブルパンケーキコイル。左のコイルは強磁場ステーションの大型超伝導マグネットの内層コイルとして現在も活躍中。右のコイルを内側に組み込むことで、23.4 T の中心磁場を発生した。

側に入れることで、23.4 T の中心磁場を発生しました。これは超伝導マグネット単独では世界最高の磁場で、NbTi、Nb₃SnおよびBi-2212 線材のコイルを組み合わせることで、目標とする 23.5 T を発生できることをほぼ実証いたしました。これらのコイルの製作は（株）日立製作所および日立電線（株）と共同で行いました。

NMR マグネットとしては磁場の大きさだけでなく、その質（空間的均一性および時間的安定性）も重要です。現在の NMR マグネットで必要とされる時間的安定性は励磁電源では満足できないほど高いために永久電流モードで運転されています。これは抵抗がないために回路に半永久的に電流が流れることを利用した超伝導マグネット特有の運転方法で極めて安定な磁場の発生が可能です。ただしこのためには回路全体が超伝導となる必要があります。回路は NbTi、Nb₃Sn および Bi 系酸化物という異なる超伝導線材から作製されたコイルと、励磁電源から回路に電流を流す時は常伝導、電源を切り離して永久電流モードで運転する時は超伝導となる永久電流スイッチから構成されており、それぞれの要素を超伝導で接続する必要があります。これまで Bi 系線材を他の超伝導線材と超伝導接続することは不可能と考えられていましたが、このたび（株）神戸製鋼所と共同で写真 2 に示した Bi-2212 多芯線材と NbTi 線材の超伝導接続に成功いたしました。Bi-2212 と NbTi のフィラメントは大気に露出した

い状態で第 3 の合金系超伝導材料を介して接続されています。Nb₃Sn と NbTi の超伝導接続技術は既に確立していますので、NbTi を介することですべての線材間の超伝導接続が可能になります。また現在使用されている NbTi 線材の永久電流スイッチもそのまま使用できます。

Bi 系酸化物線材は Nb₃Sn や NbTi 線材と比較して、微少な抵抗が低い電流から発生していることが見出されています。これは線材の不均一性に由来するものと考えられており、永久電流モード運転で磁場の強さと安定性の条件を同時に満足するための最大の問題点となっています。しかしながらこの点についても線材の製造方法の改良とともに徐々に改善されています。このたびの超伝導接続の開発により、Bi-2212 線材の永久電流モードの運転が原理的に可能となりました。23.5 T の磁場中で必要な安定性を満足するという目標に向かって今後も研究を行っていきます。

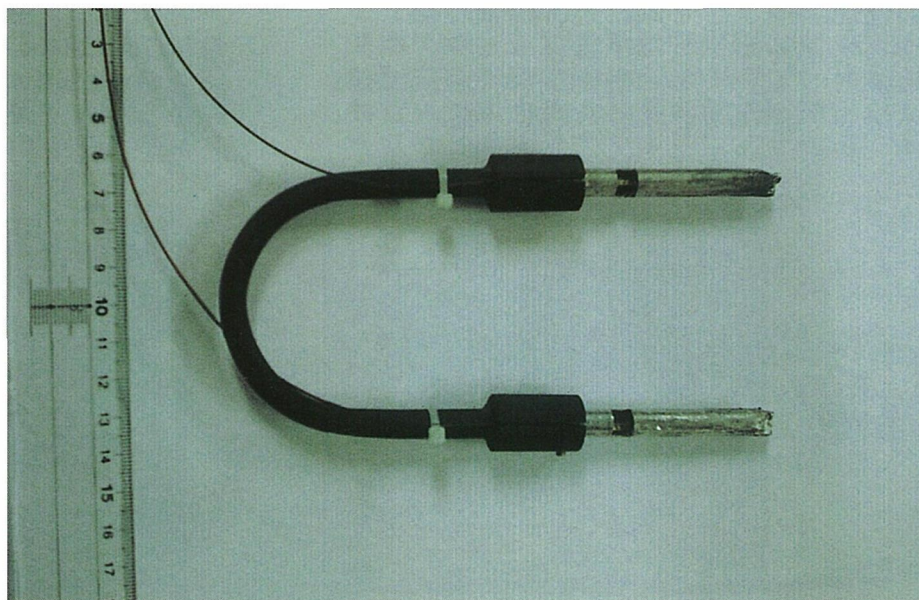


写真2 Bi-2212 とNbTi線材の超伝導接続。U字管の内側にBi-2212線材が入っており、それぞれの出口の部分でNbTi線材と超伝導接続されている。外に出ている2本の線はNbTi線材

宇宙での超低温発生を目指して

— NASAとの共同研究がスタート —



強磁場ステーション
沼澤 健則

宇宙空間の観測や地球環境のモニターなどに、赤外線センサーを搭載した宇宙衛星は今日、不可欠なものとなっています。赤外線センサーは低温になるほどS/N比が改善され、より高分解能な情報が検出できるため、センサーの性能アップには冷却技術が欠かせません。宇宙空間の温度は約3 Kですから冷却は容易ではないかと考えられがちですが、真空である宇宙空間へ熱を排出するには輻射を利用する以外に方法がなく、実際には大変な苦労が必要となります。現在、4 K以下の冷却には液体ヘリウムが用いられていますが、衛星の中に液体ヘリウムを納め、これを宇宙空間で徐々に放出させることで寒冷を発生させる方法が一般的です。しかし、この方法ではセンサーの寿命が残っているにもかかわらず、液体ヘリウムが無くなった時点で装置の使用が困難となり、通常は2, 3年の連続使用しかできません。NASAはこの問題を解決するため、そしてより低い超低温によってセンサーの性能を向上させるため、磁気冷凍という、磁性体を使った宇宙用冷凍機の開発を検討しています。宇宙空間で超低温磁気冷凍機を作動させるためには様々な技

術的課題がありますが、その性能を左右するのは磁性体とマグネットです。

ある種の磁性体は磁場をかけたり、除去するときに発熱あるいは吸熱する現象を示します。これは磁気熱量効果と呼ばれており、気体の圧縮・膨張に代えて磁性体の磁化・消磁を用いて冷凍サイクルを構成することが可能です。このような磁気冷凍法を用いると4 K以下の極低温や1 K以下の超低温を効率よく発生させることが可能になります。我々はこれまでに1.4 K磁気冷凍システムの開発に成功しています。そこで、さらに1 K以下の発生を目指して、DGGG $[(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}]$ ガーネット磁性体を開発し、その特性を調べたところ従来の磁気冷凍物質を大きく上回る優れた磁気熱量効果が確認されました。

DGGG磁性体の比熱特性を図1に示します。 $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($x=1$) は約0.37 Kで典型的な λ 型反強磁性転移を示します。一方、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($x=0$) は0.9 Kを中心にブロードで大きな比熱を持ちます。この比熱特性は $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ に特有なもので、Gd元素の三角格子配列によるフラストレーションによるものと説明されています。4 K以下

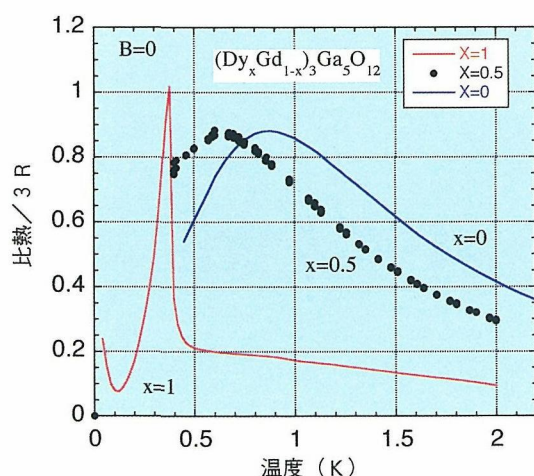


図1 $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の比熱特性

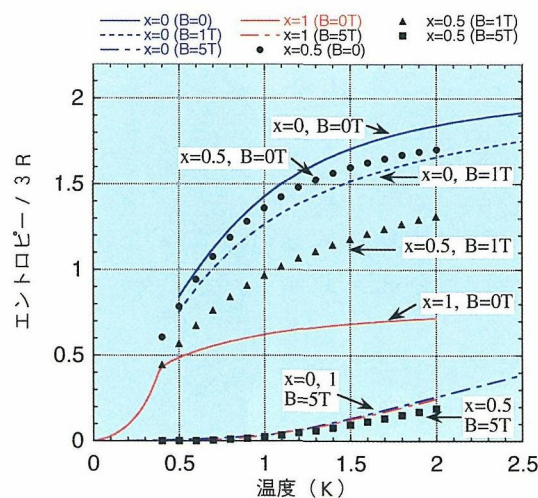


図2 $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ のエントロピー特性

ではほとんどの物質の比熱が減少するため、このように大きな比熱は高熱容量体として重要な特性です。そこで我々は $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の大きな比熱を維持しつつ Dy 元素による磁気相互作用の増大をはかるため、Gd の一部を Dy で置換した DGGG に着目しました。図1に示すように、50%置換した結果 ($x=0.5$) は、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の比熱特性を維持しつつ、ピーク温度が低下することがわかります。さらに、磁気熱量効果の特性を調べるために、磁場中比熱測定をもとにエントロピーを求めた結果を図2に示します。零磁場のエントロピーは $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ との間で大きく異なり、後者がはるかに大きな値を持ちます。これは、 $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ においては結晶場の影響により Dy 元素の自由度がほとんど残されていないのに対し、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ は上述した特異性により高エントロピー状態を保持しているためです。一方、磁場をかけると磁性体の磁気スピンのためエントロピーは減少します。5 T の磁場では x による差がほとんど見られません。これは、どの磁性体においても磁気スピンのほとんどが整列し、エントロピー変化が飽和していることを示しています。磁気熱量効果は磁場をかけたときのエントロピーと零磁場のときのエントロピーとの差に比例します。従って、零磁場のときに大きなエントロピーをもつ $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の方が十分に強い磁場のもとでは大きな磁気熱量効果をもちます。しかし、宇宙衛星内の限られた条件下ではマ

グネットの小型化が必須であり、できるだけ弱い磁場で磁気熱量効果を発現させる必要があります。この場合には磁性相互作用の大きな Dy 元素を含む方が有利となります。DGGG ($x=0.5$) についてみると、零磁場のときには $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($x=0$) と同様に大きなエントロピーを保持していますが、1 T の磁場をかけた場合、エントロピーは $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ よりも大きく減少しています。図3には磁場をかけたときの磁気熱量効果による吸熱量を示します。DGGG ($x=0.5$) は1 T のとき $x=0$ に対して2倍以上の大きな磁気熱量効果を発現し、またその値は $x=1$ の5 T に匹敵することがわかります。

このように我々が開発した DGGG は限られた磁場で大きな磁気熱量効果を発揮し、かつ化学的に安定であるため、NASA/Goddard Space Flight Center において注目され、共同研究により磁性体の実装・冷却試験を開始しました。図4には、超低温磁気冷凍機の構成概念図を示します。現状では1つの磁性体で高温排熱温度6 K から低温冷却温度0.05 K を直接発生できません。そこで温度領域に応じて磁性体を組み合わせる多段方式が必要となります。DGGG を使用することにより作動温度の拡大が可能となり、磁性体の段数を減らすことができるようになります。DGGG は高温側に使用される予定ですが、低温側の磁性体についても NASA と共同で開発を進めています。我々の開発した磁性体が宇宙で超低温を発生する日は、そう遠い未来ではありません。

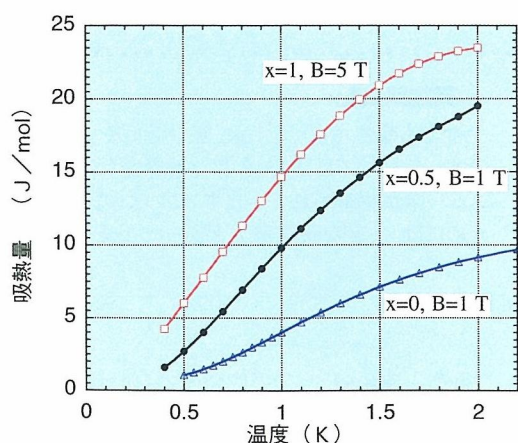


図3 $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の磁気熱量効果による吸熱量

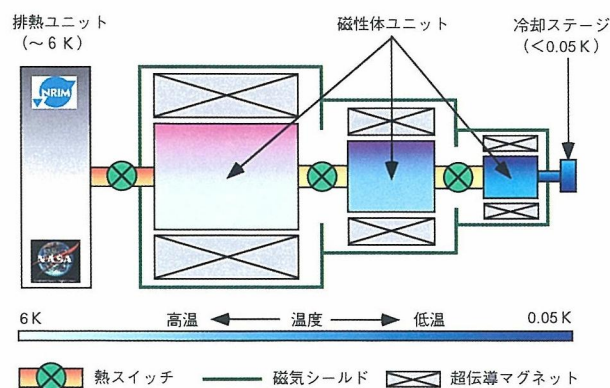


図4 超低温磁気冷凍機の構成概念図

特許速報

●登録
(国内)

発明の名称：減速集束イオンビーム堆積装置
登録日：平成11年7月2日
登録番号：特許第2945952号
発明者氏名：知京豊裕、小口信行

概要：本発明は、基板上への微結晶の選択的成長やデバイスの微細加工等に有用な、新しい減速集束イオンビーム堆積装置に関するものである。本発明により、従来よりはるかに高精度で、より小さな結晶の成長を可能とする。また、本発明による集束された低速イオンビームは、さらに各種の低速イオンビームを用いる応用系への利用が可能であって、電気信号系の技術は減速機構を駆動する回路の原型となり、減速機構と組み合わせた集束イオンビームは、原理および構造が簡単であるので、安価であり、しかも応用範囲が広い。このため、他の装置と組み合わせた堆積やエッチング等、多目的に利用されることが期待される。

発明の名称：ビスマス固溶アンチモン酸
登録日：平成11年7月2日
登録番号：特許第2945975号
発明者氏名：小澤清、目義雄、打越哲郎、天野宗幸

概要：本発明は、水蒸気や水素ガスのセンサー、あるいは水素燃料電池等の固体電解質として有用なビスマス固溶アンチモン酸に関するものである。本発明により、たとえば室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の高いプロトン伝導度を有する新しい無機プロトン伝導体としてのビスマス固溶アンチモン酸が提供される。合成は湿式法で容易に行うことができ、形状も粉末または膜等として得ることが可能である。また、出発原料物質として、比較的安価な金属アンチモンを用いることもできるため、製造コストを抑えることが可能である。

発明の名称：単斜晶ジルコニア緻密焼結体とその製造方法
登録日：平成11年7月16日
登録番号：特許第2952349号
発明者氏名：打越哲郎、小澤清、目義雄、平賀啓二郎

概要：本発明は、高機能性材料として有用な、ナノサイズ(<100nm)の微細組織を有する緻密な単斜晶ジルコニア緻密焼結体とその製造方法に関するものである。本発明により、高機能性あるいは高構造的セラミックスとして最も有望な材料の一つであるジルコニアの、他の安定化元素を含まない単斜晶の緻密焼結体を、単斜晶と正方晶の変態点以下の温度での焼結によって製造することが可能となる。焼結体内部においては粉体の凝集を原因とするボアが存在しない状態での単斜晶緻密焼結体が容易に製造可能となり、その結果、単斜晶ジルコニアの緻密焼結体を安価にしかも大量に製造することが可能となる。

お知らせ

平成11年度金属材料技術研究所研究発表会

—環境負荷の小さい高効率エネルギー変換材料を目指して—

日時：平成12年2月24日(木)
13時～17時

参加費：無料

受付：当日受付（事前連絡は不要です）

場所：金属材料技術研究所 第1会議室

表紙説明

Nb₃Al前駆体の透過電子顕微鏡写真(上) 金属の格子を利用した水素の透過精製(中) 過冷却融液からの低温相結晶生成(下)

■編集後記

今年も暖冬ようですが、寒い時はやはり寒いものです。今月号では定常磁場の世界記録を更新等のニュースが掲載されています。このような成果を得るためには、大変な研究努力があったことと思います。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第495号 平成12年2月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷 株式会社