

高性能磁性蓄冷材 HoCu₂

HoCu₂ High-Performance Magnetic Regenerator Material

岡村 正巳
OKAMURA Masami

大谷 安見
OOTANI Yasumi

斉藤 明子
SAITO Akiko

低温領域の比熱特性に優れた、反強磁性体の蓄冷材ホロミウム銅2 (HoCu₂)を開発した。この材料は、10K以下の極低温域で2回の磁気転移に伴う二つの大きな比熱ピークを示す。また、反強磁性体であるため磁場から受ける力が小さく、MRI(磁気共鳴診断装置)などの超電導磁石システムへの応用に適する。

HoCu₂と、10～15Kの温度領域の比熱特性に優れたエルビウム3ニッケル(Er₃Ni)とを積層させた蓄冷器により、4.2Kにおける2段階GM(Gifford-McMahon)冷凍機の能力が30%向上した。このような磁性蓄冷材を用いることにより、超電導磁石システムの高性能化が進み、新しい分野への応用が期待される。

We have developed a new antiferromagnetic regenerator material, holmium copper 2 (HoCu₂). HoCu₂ has a larger specific heat than erbium 3 nickel (Er₃Ni) below 10K. This specific heat features two large peaks owing to two magnetic transitions. Antiferromagnetic material is suitable for use in a superconducting magnet system because the force affecting the material in a magnetic field is weak.

A layered structural regenerator of HoCu₂ and Er₃Ni having a larger specific heat than HoCu₂ between 10 and 15K improved the refrigeration capacity of a two-stage Gifford-McMahon (GM) refrigerator by 30% at 4.2K. It is anticipated that these magnetic regenerator materials will improve the performance of superconducting magnet systems as well as being used in expanded fields of application.

1 まえがき

超電導磁石は、医療用のMRIなどで実用化されており、更に磁気浮上列車や超電導電力貯蔵装置(SMES)への応用が期待されている。主な超電導磁石は、液体ヘリウム(He)の沸点である4.2K(約-269)の極低温に冷却されなければならない。液体Heは高価なうえに、取扱いには煩雑で高度な技術を必要とする。そこで、液体Heの蒸発量を減らすため、更には液体Heに代わる冷却手段として高性能な小型冷凍機が求められている。

従来の小型冷凍機では、蓄冷器を構成する蓄冷材として鉛(Pb)を使用していた。そのPbの比熱が温度の低下とともに急激に減少するため、従来の冷凍温度は10K程度に限られていた。このため、当社では15K以下で磁気相転移に伴う大きな比熱を示す磁性蓄冷材Er₃Niを開発し⁽¹⁾⁽²⁾、世界で初めて2段階のGM冷凍機による4Kでの冷凍を実現した⁽³⁾⁽⁴⁾。

その後、様々な比熱特性を持つ磁性蓄冷材が開発され⁽⁵⁾、冷凍機の性能も向上したため、超電導システムへの応用が検討された。超電導磁石の近傍で冷凍機が運転される場合には、超電導磁石からの磁場が磁性蓄冷材に及ぼす影響を考慮しなければならない。

ここでは、磁場からの影響の少ない蓄冷材として反強磁性体が望ましいことを明らかにし、比熱特性にも優れた反強磁性蓄冷材HoCu₂を見いだしたことについて述べる。更に、

HoCu₂とEr₃Niを組み合わせた多層構造の蓄冷器を用いたことにより冷凍機の性能が大幅に向上したことを述べる。

2 磁性蓄冷材と小型冷凍機

小型冷凍機として広く普及しているGM冷凍機を例に、蓄冷材の機能について簡単に述べる。2段階GM冷凍機の概略を図1に示す。磁性蓄冷材は2段階目の蓄冷器に充填(じゅ

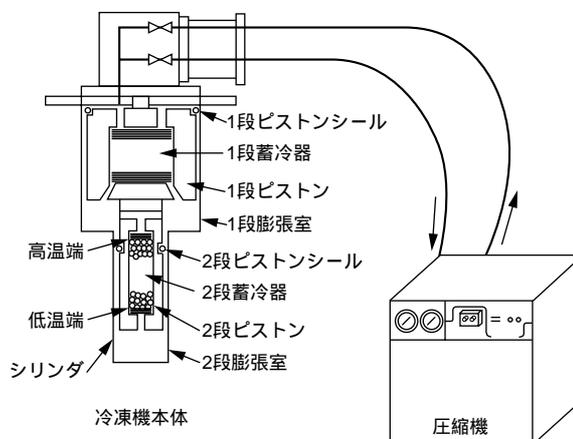


図1. 2段階GM冷凍機の構造 2段階蓄冷器の中に、磁性蓄冷材が使用されている。

Structure of two-stage GM refrigerator

うてん)されている。圧縮されたHeガスは、蓄冷器の高温側から入り蓄冷材と熱交換しながら冷やされる。次に、ガスは各膨張室で膨張し冷却した後、寒冷を蓄冷材に与えながら圧縮機に戻る。したがって、蓄冷材には、寒冷を十分蓄えられるような大きな比熱が必要である。

代表的な磁性蓄冷材の比熱特性を従来の蓄冷材である鉛と比較して図2に示す。磁性蓄冷材は、いずれも15 K以下で磁気相転移に伴う大きな比熱ピークを示す。

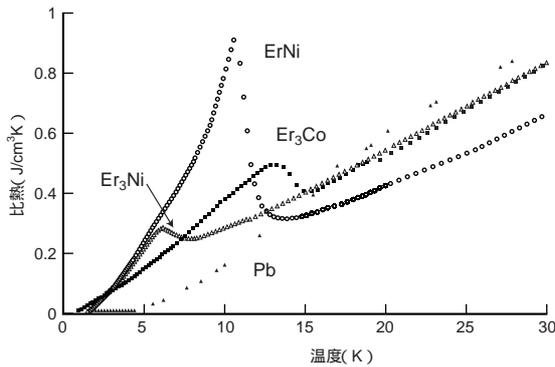


図2 . 各種磁性蓄冷材の比熱の温度依存性 磁性蓄冷材 Er₃Ni, ErNi, 及び Er₃Co は, 15 K 以下に大きな比熱ピークを持つ。
Temperature dependence of specific heat of various magnetic regenerator materials

3 磁性蓄冷材への磁場の影響

磁性蓄冷材を用いた冷凍機が超電導磁石に搭載される場合には、超電導磁石からの漏れ磁場が蓄冷材に作用する。比熱特性そのものは、磁場により変化を受けるが、蓄冷効率にはほとんど影響がないと考えられている⁽⁶⁾。そこで、ここでは、蓄冷材が磁場から受ける力について検討する。

一般に、磁性体は磁場中で磁化の大きさと磁場勾配に比例した力を受ける。Er₃Ni, ErNi, 及び Er₃Co それぞれの5 Kにおける磁化曲線を図3に示す。ErNi, 及び Er₃Co の磁化は低い磁場で鋭い立ち上がりを見せるが、Er₃Ni の磁化はなだらかに立ち上がる。実用上問題となるような1 T以下の磁場で、Er₃Ni の磁化は、ErNi や Er₃Co と比べ際だって小さい。このような差異は、ErNi 及び Er₃Co が強磁性体であるのに対し、Er₃Ni が反強磁性体であることに起因する。

次に、蓄冷材が受ける力が最大となる条件、すなわち、磁場と磁場勾配が平行になる条件で、Er₃Ni, ErNi, 及び Er₃Co について磁場から受ける力を計算した結果を図4に示す⁽⁷⁾。ここで、蓄冷材の動作温度は5 K、蓄冷材の周辺磁場は0.1 Tとした。

ErNi 及び Er₃Co は、Er₃Ni に比較して、約10倍程度大きな力を磁場から受ける。実際の超電導磁石システムでは、

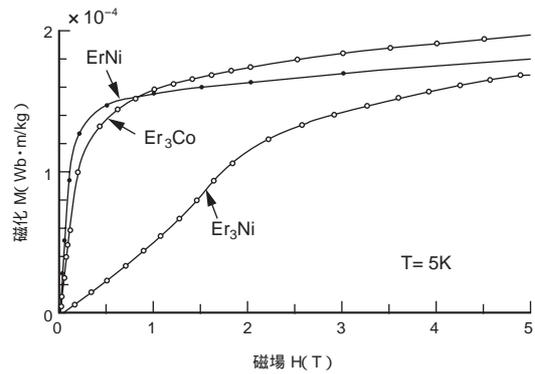


図3 . Er₃Ni, ErNi, 及び Er₃Co の 5 K における磁化曲線 Er₃Ni の磁化は、ErNi 及び Er₃Co に比べ小さい。
Magnetization curves of Er₃Ni, ErNi, and Er₃Co at T= 5 K

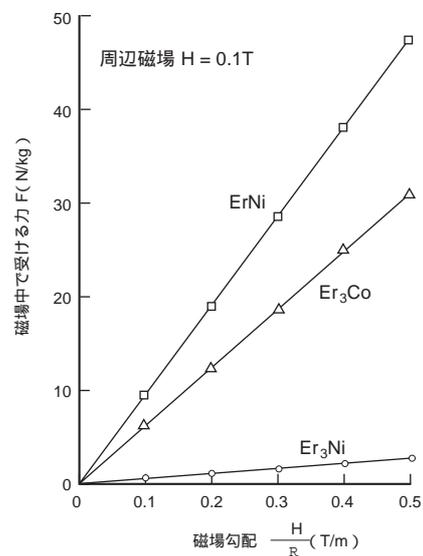


図4 . Er₃Ni, ErNi, 及び Er₃Co が磁場中で受ける力と磁場勾配の関係 Er₃Ni が磁場中で受ける力は、ErNi 及び Er₃Co に比べ小さい。
Forces of Er₃Ni, ErNi, and Er₃Co in magnetic field as function of magnetic field gradient

磁場勾配や動作温度の空間分布を考慮しなければならないが、ErNi 及び Er₃Co では、自重と同程度の外力を受ける可能性が考えられる。このことは、高精度な部品が駆動する冷凍機では無視できない大きさとなる。

以上のことから、超電導磁石システムのように大きな磁場が作用するような環境では、Er₃Ni などの反強磁性体の蓄冷材が望ましい。

4 反強磁性蓄冷材 HoCu₂

希土類元素を含む数多くの金属間化合物の中から、10 K以下の極低温領域で反強磁性体に転移する物質を抽出し比熱特性を調査した結果、新しい磁性蓄冷材 HoCu₂ を見いだした。その比熱特性を Er₃Ni と比較して図5に示す。

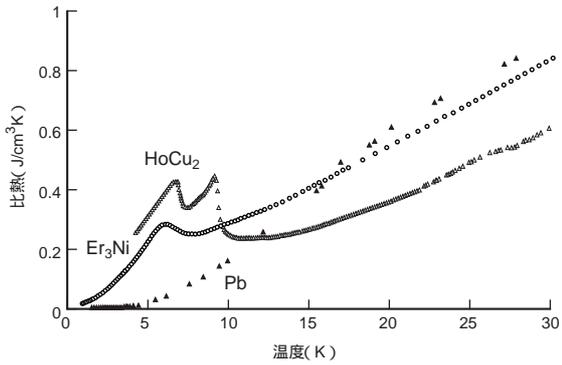


図5．HoCu₂の比熱の温度依存性 HoCu₂の比熱は、低温側でEr₃Niの比熱より大きい。

Temperature dependence of specific heat of HoCu₂

HoCu₂の比熱は、約10 K以下でEr₃Niに比べ大きく、二つの比熱ピークを示すことに特徴がある。一方、10 K以上の高温側では、HoCu₂の比熱の方がEr₃Niより低い。ただし、その不足分は、蓄冷器内の温度分布に対応させ、HoCu₂の高温側にEr₃NiやPbなどの蓄冷材を積層することで補うことが可能である。

HoCu₂では、Cuは磁気モーメントを持たず、Hoの4f電子の局在磁気モーメント間に伝導電子を媒介とした間接交換相互作用が働き、磁性が発現している。HoCu₂は、約10 Kで常磁性状態から反強磁性状態へ転移した後、更に約7 Kで別の磁気構造を持つ反強磁性状態へ(磁性の秩序状態を保ったままで)転移する⁽⁸⁾。このような2回の磁気転移が二つの比熱ピークに対応している。この二つの比熱ピークが部分的に重なり幅広くなり、比較的広い温度領域で優れた比熱特性が実現している。

HoCu₃の5 Kにおける磁化曲線をEr₃Niとともに図6に示す。HoCu₂の磁化はEr₃Niより小さく、したがって、磁場中で受ける力も、より小さいことが予想される。

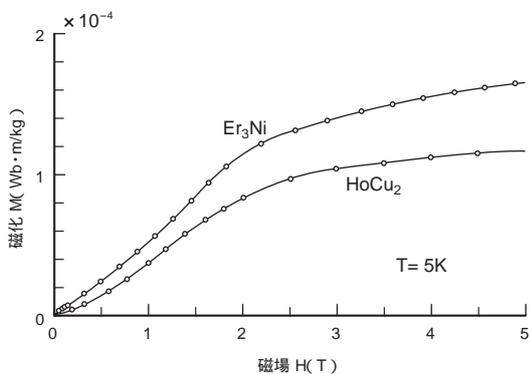


図6．HoCu₂の5 Kにおける磁化曲線 HoCu₂の磁化は、Er₃Niに比べ小さい。

Magnetization curve of HoCu₂ at T= 5K

5 HoCu₂の冷凍機評価

実際の冷凍機で使用される磁性蓄冷材は、直径0.2 mm程度の微小な球状粒子に加工されている。これは、Heガスと蓄冷材の間での熱交換が効率良く行われるとともに、蓄冷器の中に安定に充填され長期的な信頼性を実現するために必要である。

HoCu₂は、遠心噴霧法を用いて球状化することができる。遠心噴霧法は、溶解した金属を高速で回転するディスク上に滴下し、遠心力で溶湯を飛散させ、溶湯自身の表面張力を利用して球状化する方法である。この方法では、特に、熔融金属と回転ディスクとのぬれ性、及び熔融金属の粘性などが粒子形状に大きな影響を与えるため、回転ディスクの材質、形状、溶湯温度など、多くの因子の最適化が重要である。

遠心噴霧法により球状化した、直径0.18 ~ 0.25 mmのHoCu₂球を図7に示す。真球度が高く、表面も滑らかである。

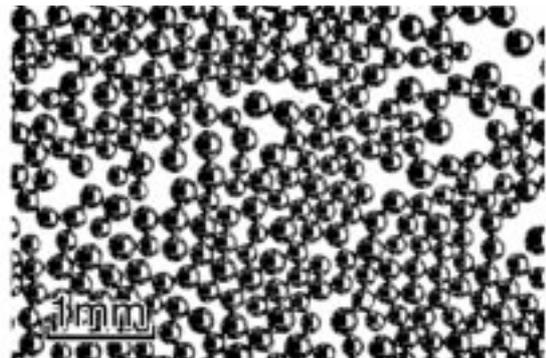


図7．HoCu₂球 HoCu₂球は、真球に近く、滑らかな表面状態を示している。

HoCu₂ spheres

このようなHoCu₂球を2段GM冷凍機の2段目蓄冷器に搭載し冷凍機能力を評価した。蓄冷器には、HoCu₂のほかに、Er₃Ni及びPbを積層して用いた。これは、約10 K以下の低温ではHoCu₂の比熱がもっとも大きく、約10 ~ 15 Kの中間領域ではEr₃Ni、15 K以上の高温側ではPbの比熱が大きいという特徴を生かした構成である。蓄冷器へは、低温側から、HoCu₂、Er₃Ni、Pbをおおよそ20 : 5 : 7(重量比)で充填した(蓄冷器A)。比較のために、HoCu₂を用いずEr₃NiとPbだけをおおよそ20 : 12で充填した蓄冷器(B)も用意した。なお、コンプレッサへの入力電力は、5kW、運転周波数は72 rpmである。

2段目ステージの温度を変化させたときの冷凍能力を図8に示す。HoCu₂を使用した蓄冷器Aの場合、4.2 Kにおける冷凍能力は、920 mWであり、HoCu₂を使用しない蓄冷器B

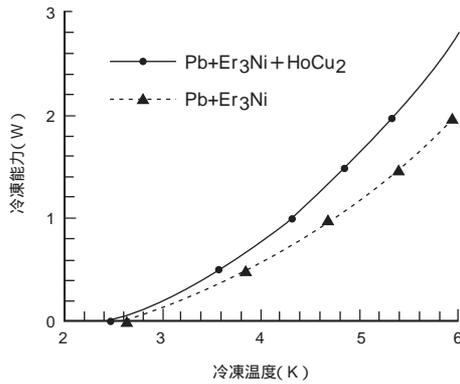


図8 . HoCu₂を用いたGM冷凍機の冷凍能力 HoCu₂を用いることにより冷凍機の能力が大幅に向上する。
Refrigeration power of GM refrigerator with HoCu₂

の710 mWより30%高い結果が得られた。このように低温領域で比熱が大きいHoCu₂を蓄冷器の低温側に充填した多層構造により、冷凍能力が向上することを実際の冷凍機で確認した。

6 あとがき

低温領域の比熱特性に優れた反強磁性蓄冷材HoCu₂を開発した。この材料は、10 K以下の極低温域で2回の磁気転移に伴う二つの大きな比熱ピークを示す。また、反強磁性体であるため磁場から受ける力が小さく、超電導磁石システムへの応用に適する。

HoCu₂とEr₃Niとを積層させた蓄冷器を用いることにより、4.2 Kにおける2段GM冷凍機の能力が、HoCu₂を用いない場合に比べ30%向上した。このような磁性蓄冷材を用いた冷凍機は、既に実用化が進み、超電導磁石システムがよりいっそう使いやすくなることに貢献している。

今後、超電導技術が新しい分野へ拡大し、より身近なものになることが期待される。

文 献

- (1) Sahashi, M., et al. New Magnetic Material R₃T Systems with Extremely Large Heat Capacities Used as Heat Regenerators. Adv. in Cryogenic Eng. 35, 1990, p.1, 175-1, 182.
- (2) 東海陽一, 他. 磁性蓄冷材料. 東芝レビュー. 47, 2, 1992, p.124-128.
- (3) Kuriyama, T., et al. "Two-stage GM Refrigerator with Er₃Ni Regenerator for Helium Liquefaction". Proceedings, 6th Int. Cryocooler Conf. 2. 1991, p.3-14.
- (4) 中込秀樹, 他. 高効率蓄冷器を用いた小型ヘリウム冷凍機. 東芝レビュー. 46, 5, 1991, p.431-434.
- (5) 岡村正巳, 他. 極低温冷凍機用磁性蓄冷材のシリーズ化とその応用. 東芝レビュー. 49, 12, 1994, p.891-894.
- (6) Tokai, Y., et al. Magnetic Field Influence on Er₃Ni Specific Heat. Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1992, p.3, 332-3, 335.
- (7) 斉藤明子, 他. 磁性蓄冷材へ磁場が及ぼす影響の考察および反強磁性蓄冷材Ho₂A1の提案. 低温工学. 31, 4, 1996, p.182-189.
- (8) Bischof, J., et al. The Specific Heat of HoCu₂ in Magnetic Field. Phys. Stat. Sol. (a). 114, 1989, p.K229.



岡村 正巳 OKAMURA Masami

ディスプレイ・部品材料社 材料部品事業部 開発技術部主務。
磁性蓄冷材の開発に従事。電気学会, 低温工学協会会員。
Material & Components Div.



大谷 安見 OOTANI Yasumi

電力システム社 電力・産業システム技術開発センター 超電導・量子応用技術担当。超電導機器, 小型極低温冷凍機の開発に従事。低温工学協会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



斉藤 明子 SAITO Akiko, D.Eng

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー研究主務, 工博。磁性材料の研究・開発に従事。日本物理学会会員。
Power supply materials and devices Lab.