

新技術紹介

小型冷凍機に用いられる磁性蓄冷材

Magnetic Regenerator Materials for Small Refrigerators

岡村正巳・橋本啓介・新井智久 (株)東芝材料部品事業部, 横浜市磯子区新杉田町 8 (☎235-8522)

M. Okamura, K. Hashimoto, and T. Arai, Material & Components Div., Toshiba Corporation,
8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8522, Japan

Magnetic regenerator materials such as Er_3Ni and HoCu_2 are reported. They have high specific heats owing to their magnetic transitions and Schottky anomalies below 10 K. When these materials were used in a small refrigerator, refrigeration at 4 K was achieved. A process for producing spherical particles of the materials by centrifugal atomization was developed. The reliability of the spherical particles was confirmed by evaluation of their mechanical properties and long-running testing in a refrigerator.

Key words: magnetic regenerator materials, Er_3Ni , HoCu_2 , specific heat, magnetic transition, Schottky anomaly, refrigerator, centrifugal atomization, mechanical property

1. はじめに

超電導は、夢の技術としてリニアモーターカーや電力貯蔵システム (SMES) など、さまざまな機器への応用が期待されている。ところが、現在、商業ベースで実用化されている超電導応用機器となると、医療用 MRI (Magnetic Resonance Imaging) など数えるほどしかない。この主な原因として、金属系超電導体の冷媒として必要な液体 He が高価な上に、取り扱いが煩雑なことを挙げることができる。液体 He を使用せずに超電導を利用するためには、転移温度の高い超電導体が必要である。十数年前の「超電導フィーバー」で酸化物超電導体が出現し、液体窒素による冷却で超電導が実現されたが、現用の金属系超電導線材に匹敵するコストパフォーマンスを示すには至っていない。

このような超電導技術のブレークスルーではなく、液体 He に代わりうる冷却技術、すなわち、液体 He を使わずに、小型冷凍機のみで通常の金属系超電導線材を直接冷却するというアプローチも考えられる。ところが、従来の冷凍機では、蓄冷材 (熱交換器である蓄冷器を構成する材料) として用いられている Pb の比熱が 10 K 以下で大幅に減少するために熱交換器が十分機能しなくなり、4 K 付近の極低温までの冷凍は実現できなかった。つまり、液体 He に代わりうる小型冷凍機は存在しなかった。

この問題を解決するため、10 K 以下の極低温領域において、磁性が関与した大きな比熱を示す Er_3Ni などの磁性

蓄冷材が開発された¹⁾。実際、この Er_3Ni を搭載することで、小型冷凍機による液体 He 温度、4 K での冷凍が実現された²⁾。

最近では、磁性蓄冷材および冷凍機の最適化が進んだ結果、小型冷凍機の性能が飛躍的に向上し、冷凍機のみで超電導コイルを直接冷却するシステムが現実のものとなった。これは、従来の液体 He による冷却を氷塊を入れたアイスボックスに例えるならば、スイッチ一つで動く電気冷蔵庫に進歩したようなものといえることができる。

本稿では、磁性蓄冷材およびその冷凍機への応用について紹介し、磁性蓄冷材という新素材が実用化に至るまでの開発経緯について述べる。

2. 磁性蓄冷材の比熱特性

2.1 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 (Gifford-McMahon) 冷凍機を例に、蓄冷材の機能について簡単に説明する。Fig. 1 に 2 段式 GM 冷凍機の概略図を示す。圧縮機で圧縮された 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。通常、1 段蓄冷器を通ったガスは 30 K 程度に、また、2 段蓄冷器を通ったガスは 10 K 程度に冷却され、それぞれの膨張室に流入する。次に、ガスは、各膨張室で膨張し冷却を行った後、蓄冷材

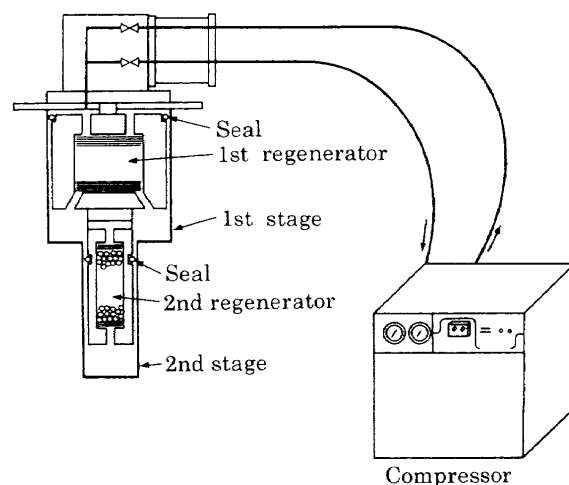


Fig. 1 Schematic diagram of a two-stage GM-cycle refrigerator.

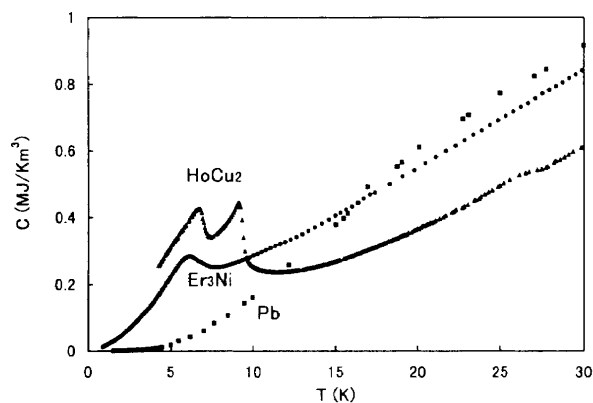


Fig. 2 Specific heats of Er_3Ni , HoCu_2 , and Pb .

料に暖められ（寒冷を蓄冷材に与え）ながら圧縮機に戻る。

従来の GM 冷凍機では、一般に、1 段蓄冷器には Cu が、2 段蓄冷器には Pb が蓄冷材として充填されている。 Pb , Cu などの比熱は、主に格子振動に起因する。その格子比熱は、デバイ近似でよく表されるように、低温域で温度の 3 乗に比例して急激に減少する。このため、10 K 以下の極低温では He ガスの寒冷を蓄えることができず、蓄冷材としての機能が不十分となる。このことが原因となり、従来の GM 冷凍機での最低到達温度は、8~10 K 程度に限られていた。

さらに低い温度を実現するためには、物質の格子振動がなくなるような極低温で比熱の大きな蓄冷材が必要である。格子振動に代わる比熱の起源として磁気相転移を考える。磁性体は、相転移の際にスピン系のエントロピー S_{mag} が大きく変化し、一般に λ 型の比熱ピークを示す。この比熱 C_{mag} とエントロピー S_{mag} との間には、

$$S_{\text{mag}} = \int \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT \quad (1)$$

という関係がある。ここで、全角運動量 J をもつスピン系を考えると、高温の常磁性状態では $(2J+1)$ 重に縮退しているため、1 mol 当たりのエントロピー S_{mag} は、気体定数 R を用いて、

$$S_{\text{mag}} = R \ln(2J+1) \quad (2)$$

となる。このように (1), (2) 式を通じて、比熱 C_{mag} は J 値による制限を受ける。

極低温小型冷凍機用の蓄冷材では、①磁気相転移温度が低く、②磁性原子の J 値が大きく、かつ③磁性原子の密度が高いことが望ましい。このような観点から、 J が比較的大きな Er や Ho などの希土類元素と Ni や Cu などの遷移金属元素からなる金属間化合物を選択し、種々の検討を行った結果、10 K 以下で大きな比熱を示す新しい蓄冷材 Er_3Ni が開発された¹⁾。Fig. 2 に Er_3Ni の比熱特性を Pb と比較して示す。なお、図中の HoCu_2 については、後で述べる。 Er_3Ni は、約 15 K 以上である Pb とほぼ同等の比熱をもちながら、10 K 以下では Pb に比べ非常に大きな比熱を有する。このことから、 Er_3Ni は、 Pb の低温比熱の不足分

を解消する蓄冷材ということができる。実際、この Er_3Ni を GM 冷凍機の 2 段目蓄冷材に用いることにより、4 K での冷凍が可能となった²⁾。

2.2 Er_3Ni

Er_3Ni では、 Ni は磁気モーメントをもたず、 Er の 4f 電子の局在磁気モーメント間の伝導電子を媒介とした間接交換相互作用 (RKKY 相互作用) により磁性が発現する。 Er_3Ni は、約 6 K に比熱のピークを有し、それ以下の温度で反強磁性状態となる³⁾。 Er_3Ni の比熱特性は、磁気転移で一般にみられる λ 型の急峻の比熱ピークとは異なり、ブロードなピークを示す。特に、磁気転移点の高温側で比熱の減少が少ないことに特長がある。詳しい解析⁴⁾によると、このブロードなピークは、磁気相転移に伴う比熱ピークの高温側に Schottky 比熱のブロードな山が重畳していることにより理解できる。

2.3 HoCu_2

Er_3Ni により磁性蓄冷材の有効性が示された後、さまざまな比熱特性をもつ磁性蓄冷材が開発された。中でも低温側で比熱の大きな蓄冷材として、 HoCu_2 が多くの冷凍機メーカーで採用されている。その比熱特性を Fig. 2 に示す。 HoCu_2 の比熱は、約 10 K 以下で Er_3Ni に比べ大きく、二つの比熱ピークを示すことに特長がある。10 K 以上の高温側では、 Er_3Ni よりも HoCu_2 の比熱は低い。その不足分は、蓄冷器内の高温側に Er_3Ni や Pb などの高温側比熱の大きな蓄冷材を HoCu_2 に積層して充填することで補うことが可能である。

HoCu_2 では、 Er_3Ni と同様に、 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いている。 HoCu_2 は、約 10 K で、常磁性状態から反強磁性状態へ転移した後、さらに約 7 K で別の磁気構造をもつ反強磁性状態へ（秩序-秩序）転移する⁵⁾。格子比熱を除いた HoCu_2 の比熱は、 Er_3Ni と同様、磁気相転移に伴う比熱と Schottky 比熱により説明することができる⁶⁾。

Er_3Ni や HoCu_2 は反強磁性体であるという共通点をもつ。極低温用冷凍機が超伝導システムに使われることを想定すると、超伝導磁石の漏れ磁場中で冷凍機が運転されることを考慮しなければならない。その場合には、磁性蓄冷材に作用する力が無視できなくなるため、強磁性体に比べ、低磁場中で磁化の小さい反強磁性体が望まれている。

3. 磁性蓄冷材の実用化技術

3.1 球状化技術

蓄冷材料を実際の冷凍機に搭載するためには、 He ガスと効率良く熱交換できる形状にしなければならない。実際、従来の蓄冷材の鉛では、直径 0.2 mm 前後の微小な球状に加工されている。ところが、 Er_3Ni などの磁性蓄冷材は金属間化合物であり、著しい脆性を示すため、機械加工は極めてむずかしい。研究初期段階の冷凍機試験では、機

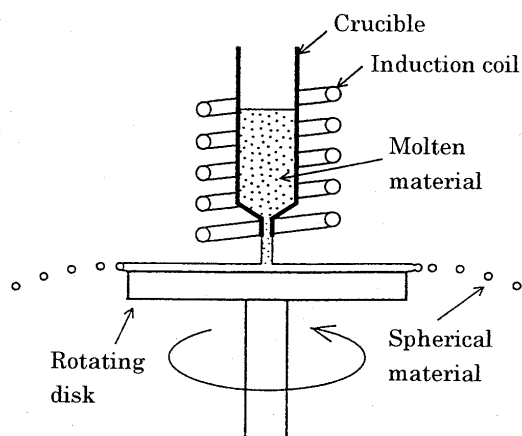


Fig. 3 Schematic diagram of centrifugal atomization.

機械的に粉碎した不定形状の磁性蓄冷材を使用したため、冷凍機運転中に砕け、発生した微粉が冷凍機のシールを傷つけるなどのトラブルがあった。そこで、アトマイズの一種である遠心噴霧法により真球度の高い粒子を作製することを試みた。

遠心噴霧法の原理を Fig. 3 に模式的に示す。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球状化する方法である。このプロセスは、急冷凝固法的一种であるため、微細な結晶組織が実現され、蓄冷材としての機械的強度の向上も期待できる。この方法では、特に、熔融金属と回転ディスクとの漏れ性が粒体の形状に大きな影響を与えるため、回転ディスクの材質や溶湯温度などの最適化が重要である。

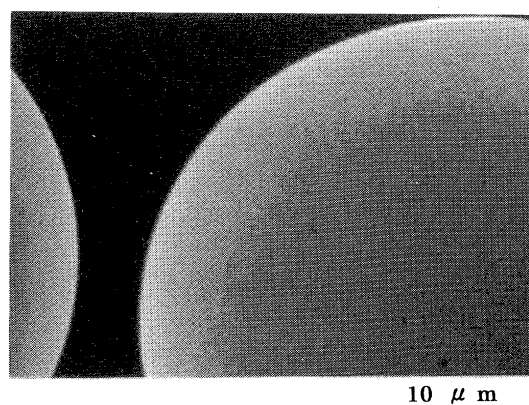
Fig. 4 に遠心噴霧法で作製した Er_3Ni 球の外観を示す。球状度が高く、表面が滑らかで金属光沢がある。

3.2 蓄冷材球状粒子の機械的特性と長期信頼性

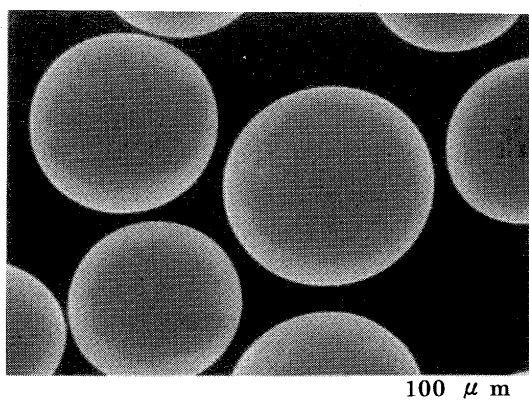
磁性蓄冷材のような新素材が実用化されるためには、信頼性の確立が不可欠である。ここでは、そのために行った機械的特性の評価と長期運転試験の結果について述べる。

蓄冷材には、蓄冷器の中に充填される際に圧縮力が作用するほか、冷凍機の運転時の振動や、リニアモーターカーのように冷凍機が組み込まれたシステムが大きな加速度で運動する場合などさまざまな力が作用する。一方、すでに述べたように、磁性蓄冷材は金属間化合物であり、典型的な脆性材料である。このようなことから、磁性蓄冷材の信頼性を確立する上で、その機械的性質を明らかにすることは重要である。ところが、実際に使われる際の形状である $\phi 0.2$ mm 前後の金属球に対する機械的特性の評価方法は一般に確立されていない。

そこで、個々の球を対象とせず、蓄冷材の球状粒子の蓄冷器を模擬した円筒形容器 (Fig. 5 参照) に充填した状態で、球状粒子の集合体に対する圧縮試験を行った⁷⁾。試料は、磁性蓄冷材の代表として Er_3Ni を用い、またその比較



(a)



(b)

Fig. 4 Spherical particles of Er_3Ni : (a) view of a group; (b) detail.

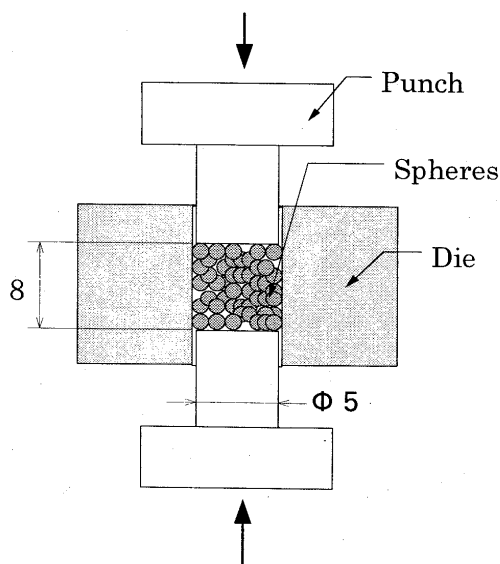
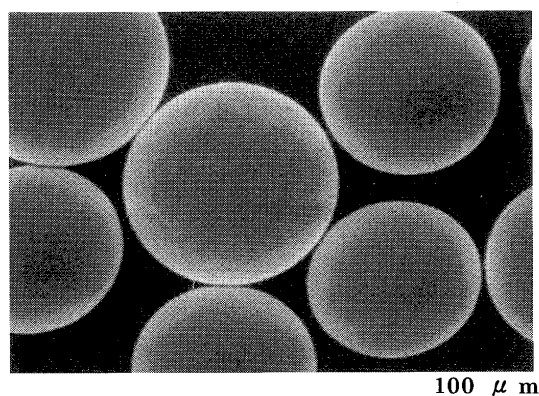


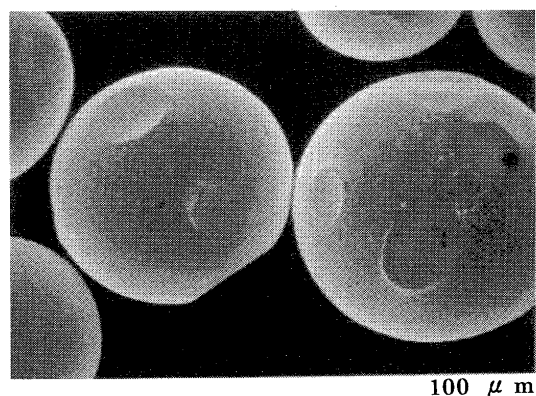
Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus for compression testing.

として、実際の冷凍器メーカーで従来から使用されている Sb-Pb 合金を用いた。Pb 合金の Sb は、Pb の機械的特性を改善するために添加されている。

20 MPa の圧縮力を加えた後の Er_3Ni 球と Sb-Pb 合金球の SEM 写真を Fig. 6 に示す。 Er_3Ni 球は変形していな



(a)



(b)

Fig. 6 Spherical particles after compression at 20 MPa: (a) Er_3Ni ; (b) Pb.

いが、Sb-Pb 合金球では、ほとんどの球の表面に球同士の接触により塑性変形した痕跡が認められる。このことから、従来の蓄冷材である Sb-Pb 合金球が塑性変形するほどの圧縮力を Er_3Ni 球に加えても、 Er_3Ni 球は、変形・破砕しないということがわかる。したがって、従来の Pb 合金系の蓄冷材が塑性変形しないような条件で磁性蓄冷材を使用する限りにおいては、磁性蓄冷材の機械的強度は問題ないと思われる。

次に、実際に信頼性を確認するため、GM 冷凍機に Er_3Ni の球状粒子を搭載し、約 7,700 時間の長期運転試験を行った。冷凍機は、試験期間を通じ安定な冷凍能力を維持していた。試験終了後の Er_3Ni 球を観察したところ、冷

凍機のシールを傷つけ冷凍性能の劣化を招くような微粉の発生は全く認められなかった。また、球表面も金属光沢を保っていた。

以上の結果から磁性蓄冷材の信頼性が確かめられた。このことにより、磁性蓄冷材に対する、新素材であるがゆえの漠然とした不安感が払拭され、その後の実用化が加速した。

4. おわりに

10 K 以下の極低温領域において、大きな比熱を示す磁性蓄冷材、 Er_3Ni , HoCu_2 を紹介した。 Er_3Ni , HoCu_2 の比熱では、磁気相転移に伴う比熱ピークに加え、Schottky 比熱が重要な役割を果たしている。このような磁性蓄冷材を用いることにより小型冷凍機による液体 He 温度、4 K での冷凍が実現された。

磁性蓄冷材の実用化のために、遠心噴霧法を用いた球状化技術を開発し、磁性蓄冷材の機械的特性の評価および長期運転試験の結果からその信頼性を確認した。

すでに、磁性蓄冷材は、医療用の超電導 MRI、磁気浮上列車、超電導素子や各種センサーの冷却などに多数実用化されている⁸⁾。また、液体 He の代わりに、磁性蓄冷材を用いた冷凍機のみで直接冷却する超電導システムも、大学などで使用される研究機器用途を皮切りに、MRI などのさまざまな分野に応用が広がりつつある。さらに、液体 He の不便さのために、これまで超電導や極低温の利用をあきらめていたようなユーザーから全く新しい応用分野が開拓される可能性も期待できる。

参考文献

- 1) M. Sahashi *et al.*: *Adv. in Cryogenic Eng.*, **35**, 1175 (1990).
- 2) T. Kuriyama *et al.*: *Proceedings 6th Int. Cryocooler Conf.*, Vol. II, p. 3 (1991).
- 3) C. Beale *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **41**, 855 (1970).
- 4) A. Takahashi *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Part 1, 1023 (1994).
- 5) Z. Smetana *et al.*: *J. Magn. Magn. Mat.*, **59**, 145 (1986).
- 6) J. Bischof *et al.*: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **114**, K229 (1989).
- 7) M. Okamura *et al.*: *Adv. in Cryogenic Eng.*, **42**, 415 (1996); 岡村正巳, 他: 低温工学, **31**, 150 (1996).
- 8) 橋本巍洲, 他: 低温工学, **31**, 131 (1996).

(1998 年 5 月 20 日受理, 1998 年 7 月 10 日採録)