

(論文)

パウダー・イン・チューブ法によるTa添加Nb₃Sn高磁場用超電導線材の開発

Development of (Nb, Ta)₃Sn Superconducting Wires for High Field Magnet Through Ta-Sn Powder in Tube Process



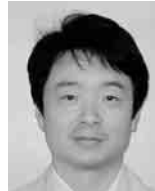
財津享司*
Kyoji ZAITSU



加藤弘之*
Hiroyuki KATO



宮崎隆好*(工博)
Dr. Takayoshi MIYAZAKI



長谷隆司*(工博)
Dr. Takashi HASE



濱田 衛*(工博)
Dr. Mamoru HAMADA

The commercial scale development and the critical current density (J_c) improvement of (Nb, Ta)₃Sn superconducting wires through a Ta-Sn powder in tube process were carried out. In the commercial scale wire, the practicably necessary properties (RRR, 0.2% yield strength) were equivalent to a bronze method wire. The J_c and n -value were uniform along the wire and higher than the bronze method wire. In addition, we achieved overall J_c of 110A/mm² (21T, 4.2K) by optimizing the core composition of the wire and heat treatment.

まえがき = NMR(核磁気共鳴, Nuclear Magnetic Resonance) 分析では, スペクトルの分解能がマグネットの発生する磁場に比例し, S/N 比は磁場の 1.5 乗に比例して向上するため, 高磁場を発生できる超電導マグネットの要望が強い¹⁾。一般に, NMR マグネットが発生する磁場と水素原子核の共鳴周波数は比例関係にある。このことから, NMR マグネットが発生する磁場はこの共鳴周波数を用いて表現されることが一般的であり, 23.5T の磁場が共鳴周波数 1GHz に相当する。現在, 独立行政法人物質・材料研究機構(National Institute for Material Science, 以下, NIMS) に設置, 運転されている 930MHz マグネットの最内層コイルには Cu-16mass%Sn-0.5mass%Ti 合金を使用したブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材が使用されている²⁾。ブロンズ法とは, Cu-Sn-Ti 合金に多数の穴を設け, そこに Nb 棒を差し込み, 減面加工を行った後に熱処理を施して (Nb, Ti)₃Sn 超電導線材を得る方法である。ブロンズ法では Cu-Sn-Ti 合金が減面加工中に加工硬化するために頻繁な焼鈍が必要である。しかし, 加工中の断線などのトラブルは比較的少なく安定して製造できる。また, 超電導特性のパラッキも小さく, 高品質の線材が安定して得られるため, 10T を超える磁場の応用においては広く使用されている。

ブロンズ法において, (Nb, Ti)₃Sn 相生成熱処理の際に Sn および Ti がブロンズマトリクスから Nb フィラメントに拡散する。このブロンズ中の Sn 濃度は (Nb, Ti)₃Sn 相の結晶粒径, 生成量, 化学組成などに大きな影響を及ぼし, Sn 濃度の増加とともに超電導特性が向上することが明らかとなっている³⁾。

しかし, ブロンズ法では, Cu 中への Sn の固溶限界が 15.8mass% であることから, 上記の Cu-16mass%Sn-0.5

mass%Ti 合金では, ブロンズマトリクス中に Cu-Sn 系あるいは Cu-Sn-Ti 系金属間化合物の第二相粒子が多数存在することになる。ブロンズ法において, さらなる超電導特性の向上のために Sn 濃度を 16mass% 以上に増加させていった場合, 第二相粒子が高密度化・粗大化する。これにより, ブロンズマトリクス部分の加工硬化が促進され, かつ第二相粒子が硬く加工されないために Nb フィラメントに押込まれ健全なフィラメントが得られず, 断線を引起すこととなり, 製造が次第に困難となる。このような背景から, 高磁場で使用される Nb₃Sn 線材としてブロンズを用いない製法の線材が提案されている。

1. パウダー・イン・チューブ法による Ta 添加 Nb₃Sn 線材

前述の高磁場用 Nb₃Sn 線材の製法として, パウダー・イン・チューブ法による Ta 添加 Nb₃Sn 線材 (TS-PIT 法 (Nb, Ta)₃Sn 線材, (Nb, Ta)₃Sn wire through a Ta-Sn Powder In Tube process) に着目した。本製法は太刀川ら⁴⁾により提案され, Ta と Sn の粉末を溶融拡散熱処理し, Ta-Sn 化合物を得た後, それを粉碎したものを Nb-Ta 合金シースに充填して, 減面加工するものである。同製法による (Nb, Ta)₃Sn 線材は, 理論上の Sn 添加限界がなく, ブロンズ法のような Sn の固溶限による加工不具合が発生しないため, 良質な Nb₃Sn 相が生成し, 20T 以上の高磁場領域で非常に高い超電導特性が得られている。

この TS-PIT 法 (Nb, Ta)₃Sn 線材の実用化を考えた場合, 高磁場領域での高い超電導特性だけではなく, 線材全長にわたる特性の均一性, 残留抵抗比 (RRR, Residual Resistance Ratio), 機械的性質 (0.2% 耐力) がブロンズ

*技術開発本部 電子技術研究所

法線材並であることが必要である。

RRR とは、銅部の室温での電気抵抗と超電導体の臨界温度直上における銅部の電気抵抗の比であり、銅部の純度の指標である。超電導線材には、じょう乱により超電導体が常電導状態に転移した際に電流をバイパスして常電導状態が急速に伝播することを防ぎ、かつ超電導体を再冷却して超電導状態に復帰させることを目的に安定化材として銅部材が付与されている。RRR が高いほど電気 / 熱伝導性が優れ、安定性が増すことになる。したがって、RRR は超電導線材に求められる特性となっている。

また、マグネット励磁時の電磁力によるひずみで特性が劣化することを防ぐため、Nb₃Sn 系超電導線材は機械的特性の改善も必要となる。超電導線材の機械的性質の評価基準としては、温度 4.2K における 0.2% 耐力が用いられている。

以上の観点に基づき、TS-PIT 法 (Nb, Ta)_xSn 線材の実用性と超電導特性向上の両面について研究開発を実施した。

2. 線材製作方法および実験方法

以下のように TS-PIT 法 (Nb, Ta)_xSn 線材のサンプル (4 種) を製作した。

まず、サンプル A では長尺線材を製作し、各種特性 (臨界電流密度、特性の均一性、RRR、0.2% 耐力) を調べた。その後、ブロンズ法線材のそれぞれの特性と比較することにより TS-PIT 法 (Nb, Ta)_xSn 線材の実用可能性を検討した。

次に、サンプル B ~ D は、サンプル B を基本組成として、サンプル C は Sn 比率を増加させ、サンプル D は Cu 比率を増加させて製作した。これは、1GHzNMR マグネット製作に向けた臨界電流密度向上を図る上で、線材の組成が臨界電流密度特性を左右すると考えられるためである。

2.1 線材製作方法

Ta および Sn 粉末をモル比 6 : 5 の割合で混合した後、真空中で 950 °C、10 時間の溶融拡散熱処理を施し、得られた Ta-Sn 化合物を粉碎した (図 1)。これに、Sn および少量の Cu を添加したものをコア粉末とした。コア粉末を Nb-7.5mass % Ta シースに充填し、無酸素銅ピレット

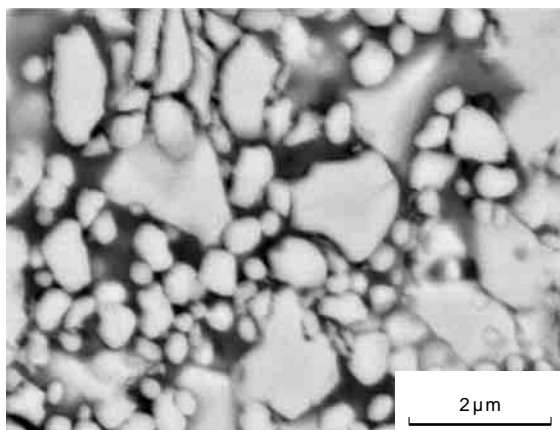


図 1 粉碎後の Ta-Sn 粉末
Fig. 1 Ta-Sn powder after crushing

表 1 TS-PIT 法線材の諸元
Table 1 Specification for TS-PIT processed wire

Sample	A	B	C	D
Number of filament	54	19	19	19
Cu ratio	1.0	0.9		
Wire size (Dimension)	1.65 × 2.70mm (Rectangular)	1.5mm, 1.0mm (Round)		
Molar ratio of composition Nb : Sn : Cu (in sheath and core)	5.5 : 1 : 0.15	5.2 : 1 : 0.13	4.3 : 1 : 0.13	5.3 : 1 : 0.37
Heat treatment	650 , 250h	650 , 250h	650 , 250h 675 , 220h 720 , 100h	675 , 220h

に挿入した後に静水圧押し、ダイス伸線により TS-PIT 法単芯線材を得た。このとき、{シース中 Nb} : {コア中 Sn} : {コア中 Cu} のモル比がサンプル A は 5.5 : 1 : 0.15、サンプル B は 5.2 : 1 : 0.13、サンプル C は 4.3 : 1 : 0.13、サンプル D は 5.3 : 1 : 0.37 となるように組成を調整した (表 1)。

2.2 実験方法

2.2.1 実用規模長尺線材

サンプル A は、Cu マトリクス中に上記単芯線材 54 本を配置し、銅比 1.0 の多芯線材を 1.65 × 2.70mm の平角形状に加工した (図 2)。ここで銅比とは、非銅部に対する銅部の体積比であり、超電導線材の安定化に必要な銅の存在割合を示したものである。この多芯線材は超電導マグネット化が可能な条長が得られる実用規模サイズ (重量 54kg) で製作している。製作線材の 500m 部から 50m 間隔で超電導特性測定試料の採取を実施し、線径 1mm の単芯線材と共に真空中 650 °C、250 時間の (Nb, Ta)_xSn 生成熱処理を行った。多芯線材については、全 11 試料を温度 4.2K、外部磁場 18.5T において四端子法にて非銅部臨界電流密度 (以下、nonCu Jc, 単位 : A/mm²) と n 値を測定し、線材長手方向の特性分布を評価した。nonCu Jc はサンプルに直流電流を通電した際に発生する電界が 10 μV/m となった電流値を臨界電流 (以下、Ic, 単位 : A) とし、その Ic を非銅部面積で除して得られる値とした。 n 値は、発生電界が 10 μV/m と 100 μV/m における Ic を Ic₁ および Ic₂ とする時、 $1/\log(Ic_2/Ic_1)$ で定義される値とした。その後、11 サンプルの nonCu Jc および n 値から平均値と標準偏差を求め、さらに標準偏差を平均値で除した変動係数 (COV, Coefficient of Variation) を算出した。変動係数は実質的なデータのバラツキの大きさが評価でき、長尺多芯線材の特性均一性の指標に用いた。単芯線材については、生成した (Nb, Ta)_xSn 相の SEM (走査型電子顕微鏡, Scanning Electron Microscope) 観察および EDX 分析 (エネルギー分散型 X 線分析, Energy Dispersive X-ray Spectrometer) を実施した。

また、ブロンズ法 (Nb, Ti)_xSn 線材と同様の方法で熱処理後多芯線材の RRR と温度 4.2K における 0.2% 耐力を調査した。

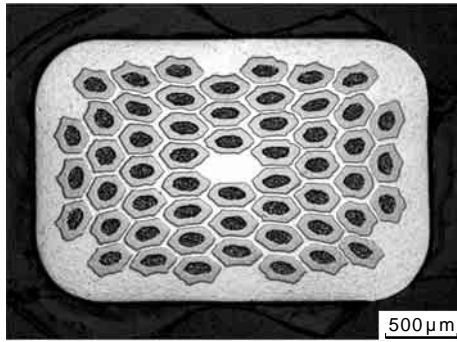


図 2 54 芯実用規模線材の断面
Fig. 2 Cross-section of 54-filament commercial size wire

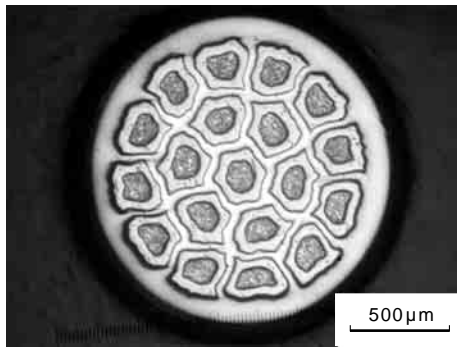


図 3 19 芯線材の断面
Fig. 3 Cross-section of 19-filament wire

2.2.2 短尺線材

サンプル B, C, D のそれぞれ単芯線材 19 本を銅マトリクス中に配置し、銅比 0.9 の短尺多芯線材を作製し、直径 1.0mm, 1.5mm に加工した (図 3)。

(Nb, Ta)₃Sn 生成熱処理は真空中でそれぞれ、B: 650 , 250 時間, C: 650 , 250 時間, 675 , 220 時間, 720 , 100 時間, D: 675 , 220 時間を施した。その後、NIMS の強磁場共用ステーションにある 40T ハイブリッドマグネットを用い、四端子法にて温度 4.2K における I_c を測定した。I_c は、100 μV/m の電界が発生したときの電流値とした。全断面臨界電流密度 (overall J_c) は、I_c を線材全断面積で除して求めた。さらに、サンプル B, C については SEM を用いてフィラメント破面中の (Nb, Ta)₃Sn 相の結晶粒観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 実用規模線材の実証

まず、サンプル A の単芯線材の熱処理後断面 (陽極酸化後光学顕微鏡像, 反射電子像) を図 4 に、EDX 半定量成分分析結果を図 5 に示す。650 , 250 時間の熱処理により生成した (Nb, Ta)₃Sn 層の厚みは 100 μm 程度であり、非常に厚い (Nb, Ta)₃Sn 相が生成していた。EDX 分析の結果、反応相部のコアから 35 ~ 90 μm の領域 (~) では均一な組成の (Nb, Ta)₃Sn 相が生成していた。なお、コアから 20 μm の位置 (I) ではコア中 Cu がシースへ多く拡散しており、その Cu の濃度は 19at% であった。

サンプル A の実規模線材 500m 部から 50m 間隔で採取した超電導特性測定試料の nonCu J_c および n 値の分布を図 6 に示す。全 11 試料の nonCu J_c の平均値は 295A/

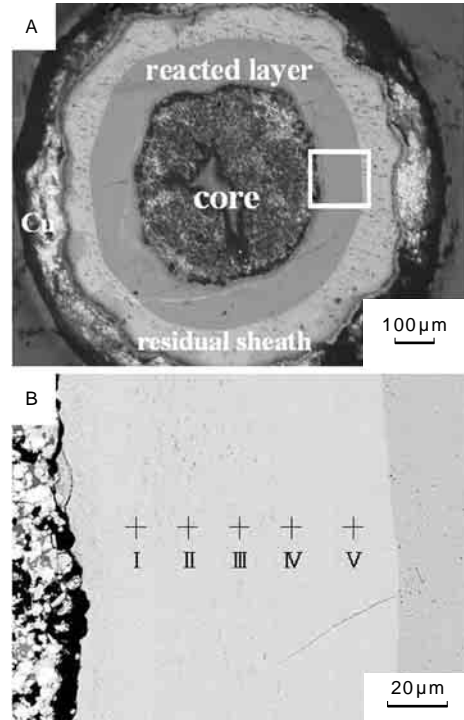


図 4 650 , 250 時間熱処理後の単芯線材の断面 (サンプル A)
A: 陽極酸化後の光学顕微鏡像
B: 反射電子像
Fig. 4 Cross-section of mono filamentary wire after heat treatment: 650 , 250 hours (sample A)
A: light microscope image after anodic oxidation
B: BSE image

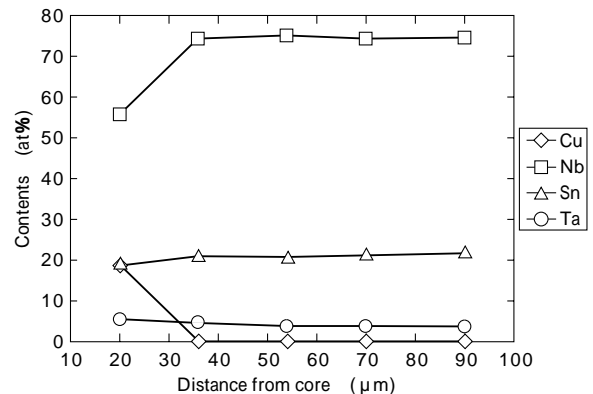


図 5 (Nb, Ta)₃Sn 相の EDX 分析結果
Fig. 5 EDX analysis results of (Nb, Ta)₃Sn reacted layer

mm², 標準偏差 10A/mm², n 値の平均値 45.5, 標準偏差 1.2 であった。変動係数は, nonCu J_c, n 値それぞれ 3.4, 2.6% と小さく、長尺にわたって特性が安定していることを示している。

930MHz マグネットに使用されている Cu-16mass%Sn-0.5mass%Ti ブロンズを用いたブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材に同条件の熱処理を施した場合の 4.2K, 18.5T における nonCu J_c, n 値は、それぞれ 194A/mm², 35 であった。TS-PIT 法 (Nb, Ti)₃Sn 線材は nonCu J_c, n 値ともにブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材を大きく上回る特性を示している。

熱処理した後のサンプルの断面を図 7 に示す。(Nb, Ta)₃Sn 生成反応が起こっている領域は、Nb-7.5mass%Ta シース厚みの半分程度の領域であることがわかる。この

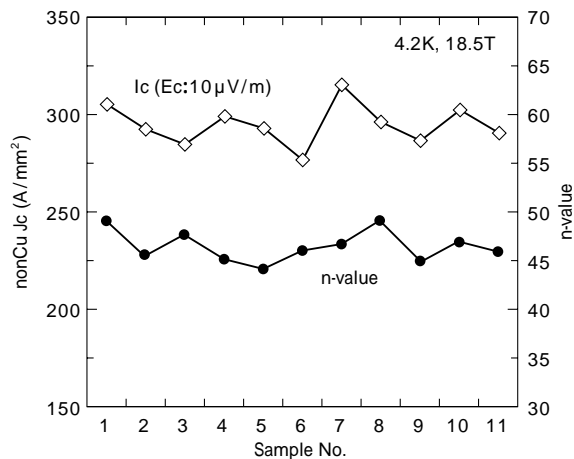


図6 4.2K, 18.5Tにおける nonCuJc と n 値の分布 (サンプル A)
Fig. 6 Distribution of nonCu Jc and n-value on 4.2K, 18.5T (sample A)

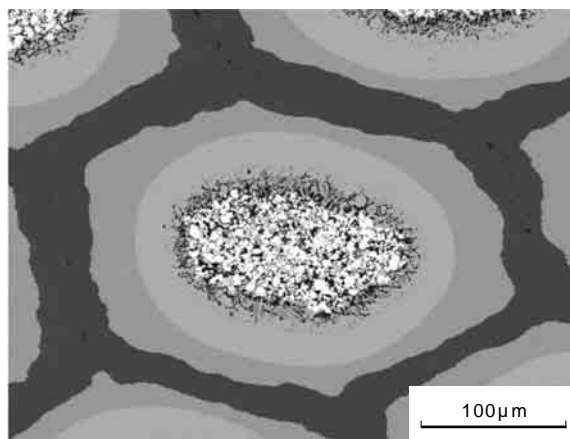


図7 熱処理後のフィラメント断面 (サンプル A)
Fig. 7 Cross-section of filament after heat treatment (sample A)

線材のRRRおよび温度4.2Kにおける0.2%耐力は、それぞれ289, 168MPaであった。通常のプロンズ法(Nb, Ti)₃Sn線材では、それぞれ100~300, 150~180MPa程度である⁵⁾。したがって、TS-PIT法(Nb, Ta)₃Sn線材はRRRおよび機械的性質(0.2%耐力)の両面においてプロンズ法(Nb, Ti)₃Sn線材と同等の値が得られていることが確認できた。

RRRは、図7に示すとおり、熱処理後においてもフィラメント周囲の安定化銅部までSnが到達しない程度の領域にSnの拡散が留まっていることから、安定化銅がSnに汚染されないためと考えられる。また、TS-PIT法(Nb, Ta)₃Sn線材のコア部分は粉体であり機械的性質(0.2%耐力)を期待することができないが、プロンズ法(Nb, Ta)₃Sn線材と同等の値が得られている。これは、未反応シース部が上記の安定化銅汚染を防ぐバリア材としてだけでなく補強部材としての機能を持合せているためと解釈できる。

以上より、TS-PIT法(Nb, Ta)₃Sn線材でプロンズ法線材を上回るJc, n値が長手方向全長にわたって得られ、実用上必要な特性(RRR, 0.2%耐力)もプロンズ法線材並の値が得られることを実規模線材製作で実証した。

3.2 短尺線材による overall Jc 特性の向上

1GHzNMRマグネット製作を考えた場合、23.5Tにおける overall Jc が100A/mm²以上必要とされている。前

述の930MHzNMRマグネットは1.8K以下の加圧超流動ヘリウムに浸漬された状態で運転されている。プロンズ法(Nb, Ti)₃Sn線材のJcの磁場依存性は、4.2Kから2K以下の低温へ変化することにより、約2T高磁場側に移動することが知られている⁶⁾。冷却により、TS-PIT法(Nb, Ta)₃Sn線材においても同様に、高磁場側へJcの磁場依存性が移動するとすると、4.2K, 21.5Tにおける overall Jc が100A/mm²以上の特性が確保できれば、1GHzNMRマグネットの製作可能性が大幅に高まることとなる。以下に熱処理および線材の組成の調整によるJc特性向上を試みた結果を示す。

サンプルB,Cを650, 250時間の熱処理を施した後の19T以上の磁場領域における overall Jcを図8に示す。全磁場領域において、サンプルBよりもサンプルCの overall Jcの値が大きくなっていることがわかる。両者の違いは構成材料であるNbとSnの比であり、サンプルCの方はSn比率が大きい。図9にSEMを用いてフィラ

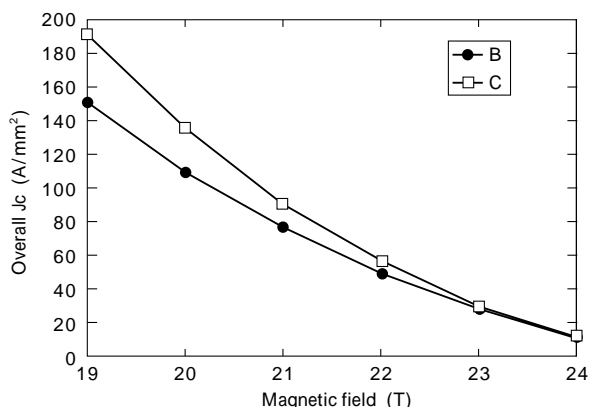


図8 サンプルB,Cの overall Jc の磁場依存性
Fig. 8 Magnetic field dependence of overall Jc for sample B, C

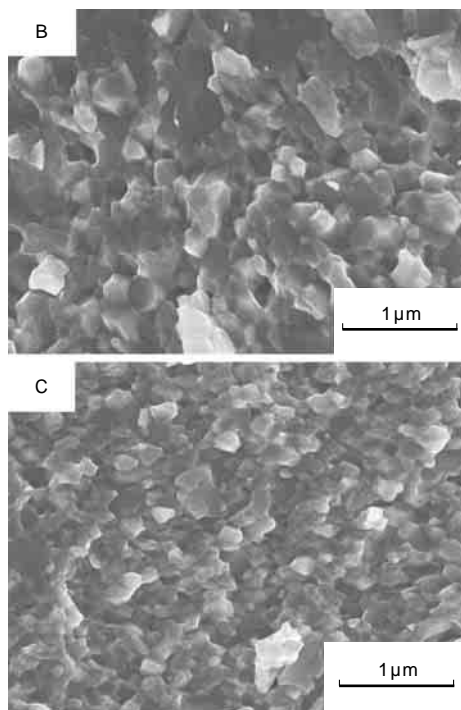


図9 フィラメント破面中反応層の断面のSEM像
Fig. 9 SEM image of the cross-section of reacted layer in a broken filament

メントの破面観察を行った結果を示す。それぞれの写真から計測した(Nb, Ta)₃Sn 結晶粒径の平均は, B:209nm, C:129nm であった。一般に Nb₃Sn 線材の磁束のピン止め点は結晶粒界と考えられている。したがって, 特性向上の要因は Sn 比率の増加により, 同熱処理条件下で生成する(Nb, Ta)₃Sn 層中の結晶粒が微細化したことで単位体積あたりに存在する結晶粒界が増加したためと考えられる。

サンプルCを650, 250時間, 675, 220時間, 720, 100時間の熱処理を施した後の20T以上の磁場領域における overall Jc を図10に示す。3種類の熱処理条件のうちでは675, 220時間の場合に最も高い値が得られた。それぞれの条件における(Nb, Ta)₃Sn 結晶粒を観察するため, SEMを用いてフィラメントの破面観察を行った。図11に示すように, (Nb, Ta)₃Sn 生成熱処理温度の高温化に伴い, 結晶粒のサイズは大きくなっており, 低温での熱処理からそれぞれ129, 150, 260nmであった。また, 17T以上の高磁場領域においては電流密度(Jc)と磁場(B)の間に以下の関係式が成り立つ⁷⁾。

$$Jc^{1/2}B^{1/4} = A^{-1}(BC_2 - B)$$

ここに,

BC_2 : 上部臨界磁場

A: Ginsburg-Landau 定数

A: 定数

得られた Jc - B 特性を上記式に基づいてプロットすると図12のようになる。これより上部臨界磁場を求めたところ, 650, 675, 720 熱処理における上部臨界磁場はそれぞれ, 25.8, 26.3, 26.3Tであった。675, 220時間の熱処理条件では, 720 熱処理材よりも微細な結晶粒組織であるため磁束のピン止め点として作用する結晶粒界が多く存在し, かつ熱処理温度が650よりも高温化したことで(Nb, Ta)₃Sn 相の組成が化学量論組成に近づき BC_2 が向上したと予想され, 両者の影響により, 高い overall Jc が得られたと考えられる。

サンプルDに対しては, サンプルCで最も高特性が得られた675, 220時間の熱処理を施した。サンプルDの組成は, NbとSnのモル比がBと同等であり, Snに

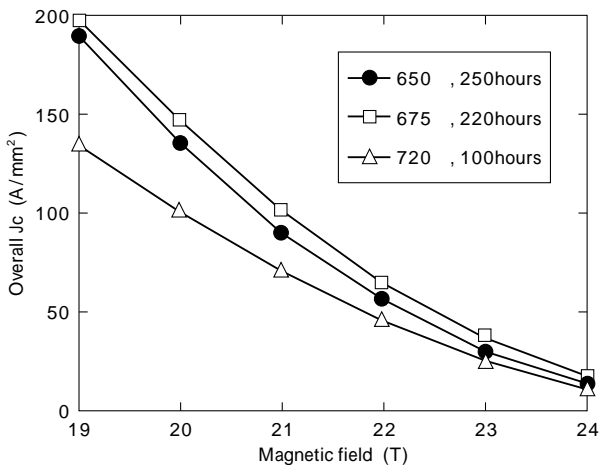


図10 異なる熱処理を施したサンプルCの overall Jc の磁場依存性
Fig.10 Magnetic field dependence of overall Jc for sample C with different heat treatment

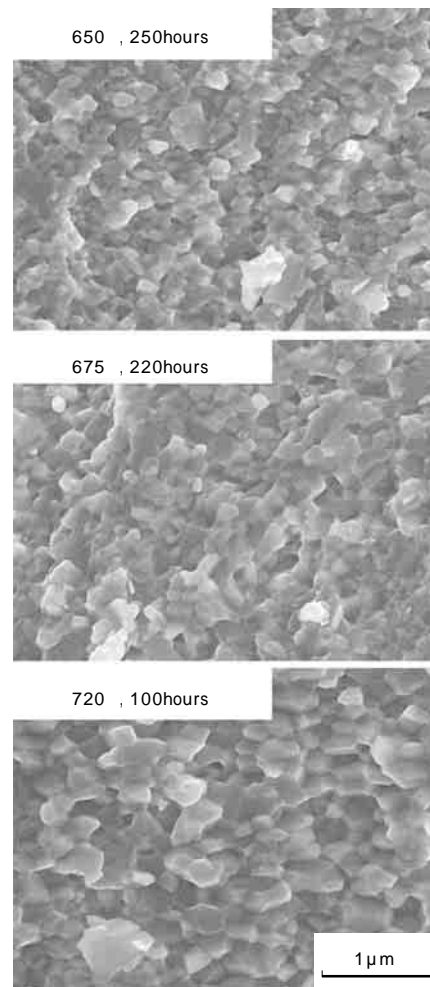


図11 フィラメント破面中反応層の断面のSEM像
Fig.11 SEM image of cross-section of reacted layer in broken filament

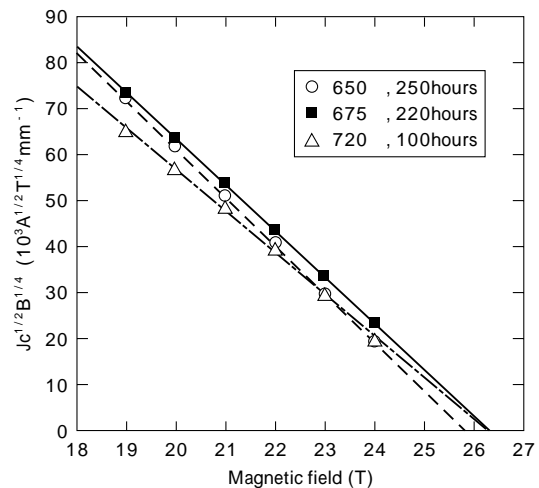


図12 上部臨界磁場の推定 (サンプルC)
Fig.12 Presumption of upper critical magnetic field (sample C)

に対する Cu のモル比率を高めている。一般に, Cu が存在しない場合, 900 付近まで加熱しなければ Nb₃Sn の生成反応は起こらない。ブロンズ法線材が代表的であるが, 実用 Nb₃Sn 線材においては必ず Cu を含む構成となっている。Cu が存在することにより Nb₃Sn 生成反応の起こる温度は 900 付近から 600 程度まで低下する。コイル化するには線材間の短絡を防止するために, ブロンズ法 (Nb, Ti)₃Sn 線材ではガラス繊維を用いた絶縁

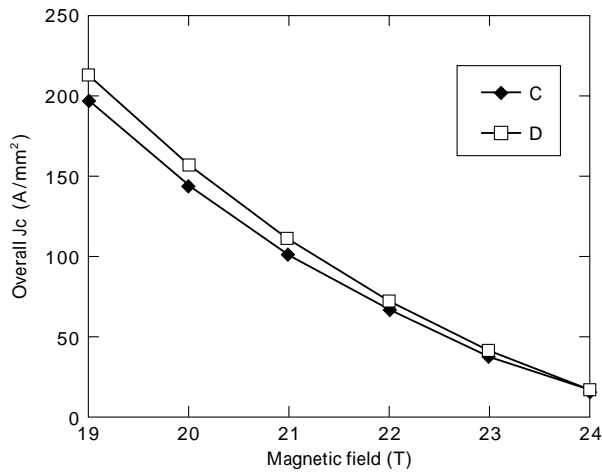


図13 サンプルC, D の overall Jc の磁場依存性
Fig.13 Magnetic field dependence of overall Jc for sample C, D

被覆を施しており、そのガラス被覆材の耐熱温度が720程度である。したがって、熱処理温度は720以下とする必要があり、実用上の Nb_3Sn 生成反応に際してはCuが不可欠なものとなっているのである。本研究においても、このような視点から微量のCuを添加している。20T以上の磁場領域におけるoverall Jcを同じ熱処理を行ったサンプルCと共に図13に示す。Cu添加量の多いサンプルDにおいて高い J_c が得られたのはCu量の増加により $(Nb, Ta)_3Sn$ 生成反応が促進されたためと推察される。サンプルDの4.2Kにおける21, 22Tでの J_c はそれぞれ110, 72A/mm²であった。この J_c の磁場依存性曲線から4.2K, 21.5Tでの J_c は90 A/mm²と推測される。

以上より、1GHzNMRマグネットの製作に求められる4.2K, 21.5Tでのoverall Jc 100A/mm²には及ばないが、今後熱処理条件および線材の組成の最適化によりTS-PIT法 $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材の特性向上が期待できる。

4. まとめ

本研究開発で得られた結論を以下にまとめた。

- 1) 54芯500mの実用規模TS-PIT法 $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材から50m間隔で超電導特性測定試料を採取し、nonCu J_c および n 値を評価したところ、それぞれ平均値295A/mm²、標準偏差10A/mm²、平均値45.5、標準偏差1.2であった。標準偏差を平均値で除した変動係数は、それぞれ3.4, 2.6%であり、非常に小さな値が得られ、長尺にわたって特性が安定していた。
- 2) 実用上重要なRRRおよび4.2Kにおける0.2%耐力を評価したところ、それぞれ289, 168MPaであった。通常

のブロンズ法 $(Nb, Ti)_3Sn$ 線材では、それぞれ100~300, 150~180MPa程度であることから、TS-PIT法 $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材ではRRRおよび機械的性質の両面ともブロンズ法 $(Nb, Ti)_3Sn$ 線材と同等の値が得られる。

3) 650, 250時間の熱処理を施した場合、シース中のNbに対するコア中のSnの比率が高い方が、微細な $(Nb, Ta)_3Sn$ 結晶粒組織が得られ、高磁場領域でのoverall Jcが高い。

4) Nb : Sn : Cu (in core) のモル比が4.3 : 1 : 0.13の線材に、650, 250時間, 675, 220時間, 720, 100時間の熱処理を行った場合、高磁場領域でのoverall Jcは675, 220時間の条件が最も高い。

5) コア中のCuを増加させることで高磁場側でのoverall Jc特性の向上が得られ、Nb : Sn : Cu (in core) のモル比が5.3 : 1 : 0.37の線材に対し、675, 220時間の熱処理を行った場合、温度4.2K、磁場21, 22Tにおいてoverall Jc = 110, 72A/mm²が得られた。 J_c の磁場依存性曲線から4.2K, 21.5Tでの J_c は90 A/mm²と推測される。これは、1GHzNMRマグネットの製作に求められる4.2K, 21.5Tでのoverall Jc 100A/mm²には及ばないが、今後熱処理条件および線材の組成の最適化によりTS-PIT法 $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材の特性向上が期待できる。

むすび= 次世代の高磁場用 Nb_3Sn 線材として、Ta-Sn粉末を用いたTS-PIT法 $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材の実用規模線材の各種特性評価、熱処理条件および組成による高磁場領域での特性評価を行い、長尺線材での高い特性安定性と高磁場領域での高い J_c 特性が得られた。本結果からTS-PIT法 $(Nb, Ta)_3Sn$ 線材は1GHzNMRマグネット製作への有望な線材であることが確認できた。今後の超高磁場応用の分野において、本線材を用いた超電導マグネット開発が実施されることが期待される。

参考文献

- 1) 前田秀明ほか：低温工学, Vol.37, No.1(2002) p.2.
- 2) T. Kiyoshi et al. : IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol.15 (2005) p.1330.
- 3) 宮崎隆好ほか：低温工学, Vol.39, No.9(2004) p.415.
- 4) K. Tachikawa et al. : IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol.9(1999) p.2500.
- 5) 宮崎隆好ほか：低温工学, Vol.35, No.3(2000) p.20.
- 6) 吉川正敏ほか：低温工学, Vol.39, No.12(2004) p.625.
- 7) E.J.Kramer : Journal of Applied Physics, Vol.44, No.3(1973) p.1360.