

磁気冷凍システムを室温付近で動作させる 磁気冷凍作業物質の探索

Magnetic refrigerant material which works in the refrigerator around room temperature

金沢大学理工研究域 准教授 大橋 政司

Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Masashi Ohashi

1. 序論

磁気冷凍は、磁気熱量効果を示す磁性材料を冷媒として用いる冷却技術である。磁場増加⇔減少のサイクルによって強磁性・常磁性相転移を起こし、そこで生じる吸熱反応・発熱反応による熱エネルギーを利用して冷凍する（図1参照）。現在の冷蔵庫やエアコンはCO₂やフロン等、温室効果ガスを冷媒とするヒートポンプ方式で冷却するが、これに代わる技術として実用化が期待できる。

システムの動作温度は磁気冷媒の強磁性転移温度 T_c で、冷凍能力は磁気エントロピーの変化量 ΔS_m の大きさで決まる。本研究開発は家庭用エアコンや自動車エンジンの冷却装置等を想定し、磁気冷凍システムに置き換えるために必要な磁気冷媒の開発に取り組むものである。

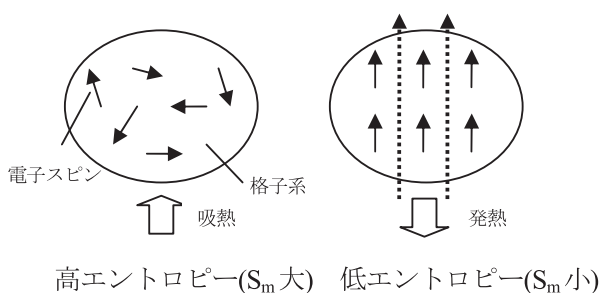


図1 磁気冷凍技術の模式図

2. 研究開発内容

磁気冷凍の冷凍能力は、冷媒となる磁性材料の特性で決まる。具体的には① ΔS_m の大きさ（図1参照）と、②動作温度（ T_c =磁気転移温度）の2点である。一般に、大きな ΔS_m を持つ磁性材料は T_c がかなり低い（-100℃以下が多い）。

高温（ $T_c \geq$ 室温付近）では格子振動の寄与が ΔS_m を抑制する為である。しかし一般的な空調設備に磁気冷凍技術を用いるためには、①高い ΔS_m （目安は2Tの磁場変化時に20J/kg℃以上）を、② T_c ~室温付近で実現する必要がある。本研究では、 ΔS_m や T_c 等の各種特性が物質の構成元素が持つ磁気モーメントや構造パラメーター（モーメント間の距離・結晶サイズ等）により定まる点に注目した。具体的には、強磁性体にホウ素（B）や炭素（C）等の軽元素添加や圧力の負荷を行い、結晶サイズを制御した試料合成を試みた。

3. 実験方法

これまで知られている磁気冷凍用の磁性物質としては、(Hf,Ta)Fe₂、(Nb,Mo)Fe、(Nb,Mo)Fe₂、La(Fe,Si)₁₃等が挙げられる。本研究では、そのうちLa(Fe,Si)₁₃注目した。この物質は強磁性体で、NaZn₁₃型の立方晶結晶構造を持つ。 T_c 付近は上記物質群の中でも比較的高い方（~-100℃）に属し、その付近で大きな ΔS_m が観測されている。室温磁気冷凍に応用させるためには、 ΔS_m を保持したまま T_c を室温近傍まで上昇させることが必要である。本研究では、La(Fe_xSi_{1-x})₁₃にホウ素Bを充填させて T_c が上昇するかを検証していく事にした。

試料を作成する装置にはアーク炉を用いた。まず幾つかの x についてLa(Fe_xSi_{1-x})₁₃試料を作成した。次にそれぞれの試料にホウ素を配合し再溶解した。次に、粉末X線回折実験により、生成した磁性材料がNaZn₁₃型結晶構造を有す

る化合物であるかを調べた。

Tcの見積もりには交流帯磁率測定装置を用いた。この装置はGM冷凍機の中に自作のコイルが仕込まれており、コイル内に試料を入れて温度変化させる事で、磁化率に対応する電気信号の温度変化を観測できる。また、 ΔS_m の導出には、金沢大学極低温研究室所有の磁化測定装置MPMSを用いた。この装置は室温から2Kまでの幅広い温度領域において、磁化の絶対値を高精度で測定できるものである。

4. 実験結果

$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{B}_y$ 試料を作成するにあたり、まず基となる試料を作成した。 $y=0$ とし、 $x=0.75\sim 0.90$ となるように複数種の試料原材料La、Fe、Siを秤量した。それらをアーク溶解によって均一に溶かし、試料を作成した。これらの試料について予備実験を行った後、 $y=0.1\sim 2.0$ となるような複数種のBを秤量し、アーク炉にて再溶解を行った。これら全ての試料は、X線回折パターンにより立方晶の結晶構造を持つ事が分かった。また、それぞれの試料について格子定数が見積もられた。

次に、磁気熱量効果の大きさを見積もるため、得られた試料それぞれについて精密な磁化測定を行った。得られた結果から磁気エントロピー ΔS_m を算出した。 ΔS_m を温度の関数としてプロットした例を図2~4に示す。

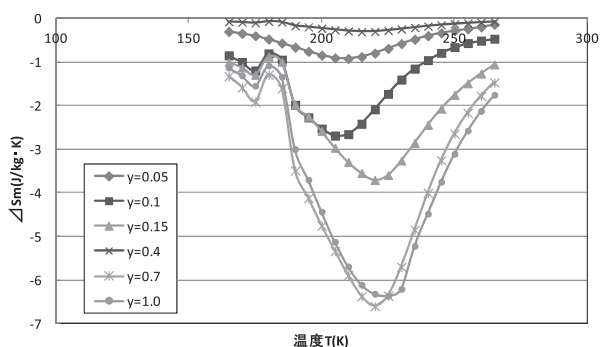


図2 $\text{La}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}\text{B}_y$ における ΔS_m

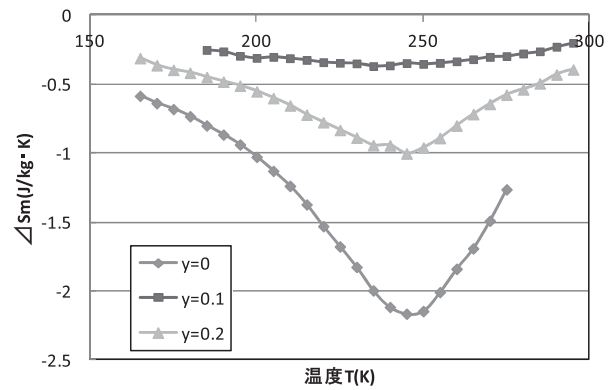


図3 $\text{La}(\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_{13}\text{B}_y$ における ΔS_m

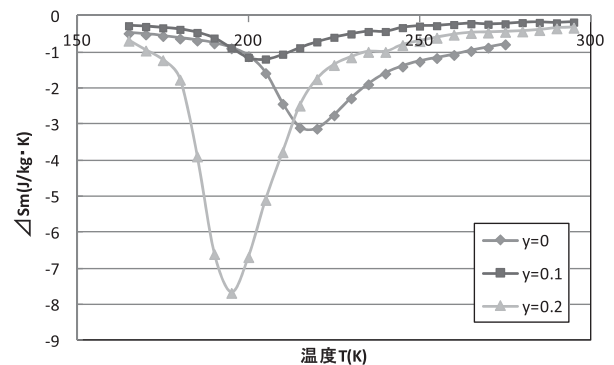


図4 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{B}_y$ における ΔS_m

5 考察

図5は、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{B}_y$ におけるX線回折実験の解析結果から、それぞれの格子定数aをホウ素添加量に対してプロットしたものである。Bの増加に伴い格子定数が増加していることがわかる。つまり、体積が増加すると格子定数も増加するということが分かる。

しかし、いくつかの格子定数は、値が小さく出ている。これは試料が不均一に混ざり、完全な $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{B}_y$ ができていない、または、違う物質になりつつある事が推察される。

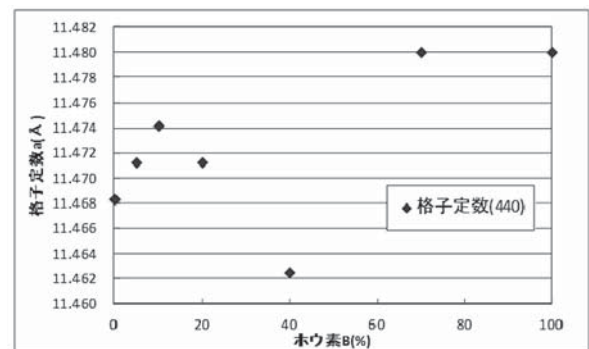


図5 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$ へのホウ素添加量と格子定数a(440)の関係

一方、各試料の T_c と B の関係は図6のよう
 になった。 $x=0.9, y=0, 0.1, 0.2$ の試料では、
 転移温度が2つ出ている。これは試料合成時に
 何らかの不純物相が生成し、その磁気転移が出
 たと考えられる。また、図からわかるように、
 $x=0.85, x=0.90$ ともに、 $y=0.1, 0.2$ と充填量
 を増加させても転移温度は下降している。その理
 由としては、 B を充填する際に上手く混ざり合
 わず均一な試料にならなかったことが考えられ
 る。もうひとつは、単純に体積を増加させるだ
 けでは転移温度は上がらず、 B を充填したこと
 によって LaFe_{13} 系磁性材料の特性が低下した
 可能性もある。

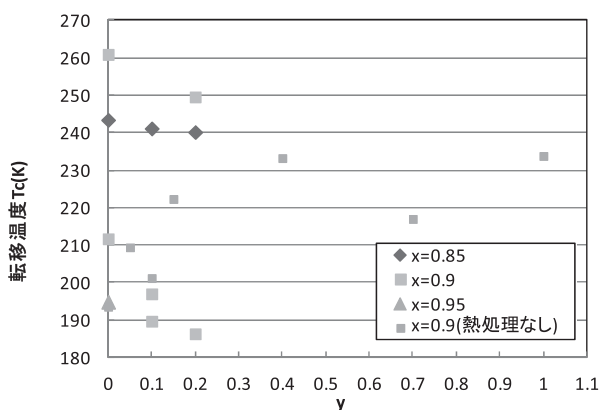


図6 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{B}_y$ の転移温度 T_c

図2~4で示した各試料における ΔS_m の最大
 値、 $\Delta S_{m\text{max}}$ の関係は、図7のようになった。 B
 を加えると、 $|\Delta S_{m\text{max}}|$ はいったん減少した後、
 増加する傾向がみられる。この現象はどの試料
 でも変わらない。また、熱処理なしの試料
 ($y=0.7, 1.0$) では、もとの試料よりも $|\Delta S_{m\text{max}}|$
 が大きな値をとって磁気熱量効果は上昇すると
 考えられる。 $y=1.0$ の試料については、転移温
 度も上昇しているが、室温付近までの上昇はみ
 られないので、今後 B を加えて検証していく
 必要がある。

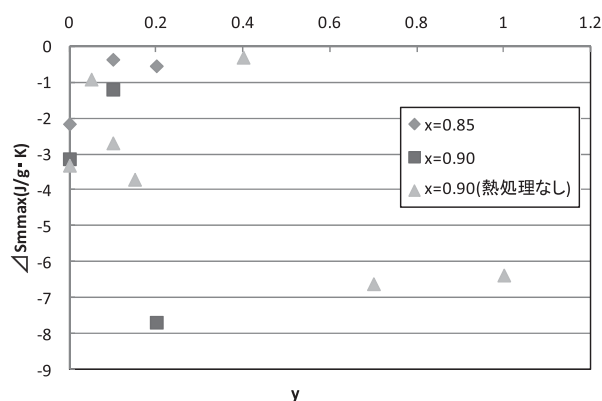


図7 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{B}_y$ と $\Delta S_{m\text{max}}$

6 まとめと今後の展望

本研究では、磁気相転移時における ΔS_m が
 非常に大きい LaFe_{13} 系磁性材料に着目した。
 特に、 B を充填した試料を合成し、磁気測定を
 通して磁気冷凍材料としての特性を示す物理
 量、 T_c や ΔS_m の導出を行った。また、結晶構
 造解析を通して、格子パラメーターと T_c 、
 ΔS_m との関係を調べた。以下に本研究から得ら
 れた成果を述べる。

- (i) 試料の合成条件や熱処理の工程を変えるこ
 とで良質な試料を合成できた。 B を充填し
 た試料においても元の $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ と同じ
 結晶構造を保ち、強磁性転移を起こす事を
 明らかにした。
- (ii) 本研究の測定範囲内においては、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$
 に B を充填すると T_c が低下した。推測
 するに、 B の充填に伴って、例えば、 Fe_2B
 相のような B を含む化合物が異相として
 存在するという問題が考えられる。つまり、
 Fe と B との化合物の生成は、 LaFe_{13} 系磁
 性材料の特性を低下させる要因になる。一
 方、 ΔS_m は B の充填により上昇した。
- (iii) $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ に B を充填すると、格子定数
 の増加がみられた。これは、当初の予想通
 りもとの磁性材料に B 等を加えること
 による体積の増加に伴い、格子定数の増加が
 みられたということである。

さらに転移温度を上昇させるために、 LaFe_{13}
 系磁性材の特性を低下させない熔解法や悪影響
 の少ない物質を見つけることが今後の課題であ
 る。今回は、 B の添加パターンが少なかったの

で、今後は B の添加量を変化させていき転移温度や磁気熱量効果の大きさを示す磁気エントロピー変化を調べる必要がある。

謝辞

本研究は、公益財団法人京都技術科学センターの研究開発助成により行われた。ご協力感謝いたします。

研究成果発表

- 1) 磁気冷凍システム用希土類磁気冷媒, 出願人・国立大学法人金沢大学, 発明者・大橋政司, 特開 2012-067329
- 2) Masashi Ohashi, Nobuyuki Tanaka, Ippei Horiba, Tatsuya Ishii, Itinerant-electron metamagnetism of magnetocaloric material and their borides, ICAUMS2012, 奈良, 日本, August 2-5, 2012