最近の研究 日本 日本

# 室温磁気冷凍システム搭載に向けた 遍歴電子メタ磁性 La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> の改善

## 1. はじめに

遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる常磁性状態から強磁性状 態への磁場誘起1次磁気転移の研究は、フェルミ面近傍の 電子状態と密接に関連した現象として1962年に Wohlfarth と Rhodes によりその可能性が理論的に議論されたことから 始まる<sup>(1)</sup>.その後、Co(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub><sup>(2)</sup>、YCo<sub>2</sub><sup>(3)</sup>および LuCo<sub>2</sub><sup>(4)</sup>などのCo系化合物で遍歴電子メタ磁性転移が実験 的に観測された.現在ではMn系<sup>(5)</sup>およびFe系化合物<sup>(6)</sup>な どでも遍歴電子メタ磁性転移が報告されている.主に基礎物 性の観点から、スピン揺らぎの影響、磁気体積効果および電 子状態との関係などが盛んに議論されている<sup>(7)-(12)</sup>.

著者は、La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>化合物の遍歴電子メタ磁性転移に 起因する巨大磁気熱量効果に着目し、磁気冷凍への応用研究 に取り組んできた.本化合物は200K程度のキュリー温度  $T_{\rm C}$ で温度誘起1次磁気転移を示し、 $T_{\rm C}$ 直上では比較的低い 磁場印加により遍歴電子メタ磁性転移が誘起されて巨大磁気 熱量効果を示す(13)(14).また、本化合物に水素を吸収させて 格子を膨張させると、磁気体積効果に起因して Tc は室温以 上の 330 K 程度まで上昇する<sup>(15)(16)</sup>. そのため,水素吸収量 の制御により200~330K程度の任意の温度で遍歴電子メタ 磁性転移に起因した巨大磁気熱量効果が比較的低い印加磁場 で得られる<sup>(17)(18)</sup>.また,Laの一部をCe置換するとランタ ノイド収縮により格子定数は減少して Tc は低下する<sup>(19)</sup>. さらに, FeをMnで部分置換したLa<sub>1-z</sub>Ce<sub>z</sub> (Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>  $Si_{1-x-y}$ )<sub>13</sub>の組成を調整して $T_{C}$ を低下制御することにより、 20~200 K 程度の任意の低温でも巨大磁気熱量効果が低い印 加磁場で得られる<sup>(20)(21)</sup>. つまり, La(Fe<sub>r</sub>Si<sub>1-r</sub>)<sub>13</sub>系化合物 は室温以下の広い温度範囲において磁気冷凍への応用が期待

藤 枝 俊\*

できる. La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系化合物の遍歴電子メタ磁性および 磁気熱量効果の詳細は解説記事を参照されたい<sup>(22)-(24)</sup>.

磁気冷凍とは冷蔵庫やエアコンなどの気体冷凍に必須のフ ロン系ガスを一切必要としない磁性体の磁気熱量効果を利用 した冷凍技術である<sup>(25)-(27)</sup>. すなわち,フロン系ガスが引 き起こすオゾン層破壊や地球温暖化などの軽減に貢献する技 術であり、その実用化に向けて世界各国で活発な研究開発が 行われている.従来,室温磁気冷凍システムの研究開発では 約 290 K の Tc で 2 次磁気転移を示す Gd が用いられてきた が<sup>(27)(28)</sup>,最近ではLa(Fe<sub>r</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>系化合物を用いた研究が 多くなってきた. La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>系化合物を用いた室温磁気 冷凍システムのテストは、2004年に米国で初めて行われ た<sup>(29)</sup>.永久磁石の間を磁気冷凍用材料が回転してすり抜け る仕組みの新型磁気冷凍システムに La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>1.0</sub> を 搭載したテストで, Gd を搭載したテストを超える性能が確 認された.本国では、2006年にLa(Fe<sub>0.86</sub>Si<sub>0.14</sub>)<sub>13</sub>H<sub>1.0</sub>の球状 試料を用いたテストが行われている<sup>(30)</sup>. その後, デンマー ク<sup>(31)</sup>,スイス<sup>(32)</sup>,中国<sup>(33)</sup>およびスロベニア<sup>(34)</sup>などで次々 にテストが行われ、La( $Fe_xSi_{1-x}$ )<sub>13</sub>系化合物が磁気冷凍用材 料として有望であることが実証されつつある. このような状 況において、実用的観点から、さらに検討しなければならな い課題も顕在化してきた.

本稿では、遍歴電子メタ磁性 La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系化合物の 室温磁気冷凍システムへの搭載に向けて取り組んだ著者の 最近の研究成果を示す.まず、次節では室温磁気冷凍シス テムについて概説し、本化合物の搭載における課題につい て述べる.それらの解決に向けて、3 および4節では、均 質化熱処理による La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相の形成および水素吸収と 金属組織の関係を明らかにする.5節では、水溶液中での La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> の腐食および防食について説明する.最後に

 <sup>\*</sup> 東北大学 多元物質科学研究所;助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
 Improvements of Itinerant-electron Metamagnetic La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> for Assembling to Room-temperature Magnetic Refrigeration Systems; Shun Fujieda (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: *itinerant-electron metamagnetic transition, magnetocaloric effect, hydrogen absorption, corrosion* 2016年2月22日受理[doi:10.2320/materia.55.405]

6節でまとめを行う.

## 2. 室温磁気冷凍システムへの搭載における課題

比較的高温の室温近傍における磁気冷凍では、図1に模式 的に示す能動的畜冷(Active Magnetic Regenerator: AMR) 型のシステムが注目されている<sup>(35)(36)</sup>. AMR 型の磁気冷凍 システムでは、低温端と高温端の間に磁気冷凍用材料を充填 したベッドを配置し、その中を熱交換流体が移動する仕組み になっている.具体的には、まず、①熱交換流体が高温側に ある状態で断熱消磁して磁気冷凍用材料の温度を磁気熱量効 果により低下させる. その後, ②熱交換流体を高温側から低 温側へ移動させる.この際,熱交換流体は磁気冷凍用材料に より冷却され、低温端から吸熱する.次に、③断熱磁化をし て磁気冷凍用材料の温度を磁気熱量効果により上昇させる. 最後に、④低温側から高温側へ熱交換流体を移動させること により、磁気冷凍用材料から熱を受け取り、高温端へ排熱す る. この方式では、上述のサイクルによりベッドの高温側か ら低温側にかけて生じる温度勾配も冷凍に利用する. すなわ ち,磁気冷凍用材料を冷媒としてだけでなく,畜冷体として も活用して大きな冷却効果を得る.なお、室温磁気冷凍に関 しては他でも解説されている<sup>(36)-(38)</sup>.

高性能の室温磁気冷凍システムを実現するには、ベットに 生じる温度勾配に合わせて磁気熱量効果の発現温度を調整し た材料を配置しなければならない.従って、磁気冷凍用材料 には磁気熱量効果が大きいことに加えて、その発現温度の目 安になるキュリー温度 *T*cの制御の容易さが望まれる.ま た、図1に示した磁場印加と消磁を繰り返すサイクル動作 により磁気熱量効果が劣化しないことも必要になる.室温磁 気冷凍では、冷媒が固体であるため用いる図1の熱交換流 体として比熱や熱伝導特性に優れた水溶液が有望視されてい る.従って、高い熱交換率を得るために、磁気冷凍用材料は 優れた熱伝導特性を有し、水溶液中でも安定であることも求 められる.

等温的および断熱的に磁場Hを印加した際に生じる等温 磁気エントロピー変化 $\Delta S_{\rm m}$ および断熱温度変化 $\Delta T_{\rm ad}$ は磁 気熱量効果の大きさを表す指標である. 磁気冷凍用材料には  $\Delta S_{\rm m}$  および  $\Delta T_{\rm ad}$  の両方が大きいことが求められる. 印加磁 場  $H_{\rm appl.}$  における  $\Delta S_{\rm m}$  および  $\Delta T_{\rm ad}$  は,エントロピーS およ び温度 T を用いて,次式より求められる.

$$\Delta S_{\rm m} = S(T)_{\mu_0 H = \mu_0 H_{\rm appl.}} - S(T)_{\mu_0 H = 0}$$

$$\Delta T_{\rm ad} = T(S)_{\mu_0 H = \mu_0 H_{\rm ore}} - T(S)_{\mu_0 H = 0}$$
(1)

ここで、μ0は真空透磁率である.式(1)から明らかなよう に、潜熱を伴う1次磁気転移ではエントロピーが不連続に 変化するため、エントロピーが連続的に変化する2次磁気 転移と比較して、大きな $\Delta S_{
m m}$ および $\Delta T_{
m ad}$ 、すなわち巨大磁 気熱量効果が期待できる(23)(27).このような観点から世界各 国で研究が盛んに行われた結果,La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>系化合物以 外にも,  $Gd_5$  ( $Si_xGe_{1-x}$ ) $_4$ <sup>(39)</sup>,  $MnAs_xSb_{1-x}$ <sup>(40)</sup>および MnFeAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub><sup>(41)</sup>などにおいて室温近傍で磁場誘起1次磁気 転移に伴う巨大磁気熱量効果が報告されている。それらと比 較して、 $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_v$ は印加が容易な低磁場における磁 気熱量効果が大きい. また,水素濃度の調整により,巨大磁 気熱量効果の発現温度も室温近傍の広い範囲で任意に制御で きる<sup>(17)(18)</sup>.その他の候補材料は磁気転移に伴い結晶構造も 大きく変化するが、 $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_y$ では磁気転移に伴う結 晶構造変化はない. そのため, サイクル動作に伴う磁気転移 の繰り返しによる磁気熱量効果の劣化の懸念は低い<sup>(42)</sup>.ま た,1次磁気転移特有のヒステリシスは熱損失の原因になる が、本化合物ではLaの希土類部分置換を利用した組成調整 により巨大磁気熱量効果を保持してヒステリシス損失を大幅 に低減できる<sup>(43)(44)</sup>. さらに, La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>H<sub>y</sub>の熱伝導特 性は他の候補材料よりも優れている(45).

本化合物の基礎物性や材料物性の研究では、数グラムの試 料があれば十分であるが、室温磁気冷凍システムに搭載する には作製スケールの大型化が必要になる.しかし、キログラ ムスケールなどでの作製では、磁気熱量効果が低下し、発現 温度にも変化が生じる.また、本化合物を磁気冷凍システム に搭載すると熱交換流体の水溶液で容易に腐食する.本化合 物の室温磁気冷凍システムへの搭載の観点から、これらの課 題解決が求められる.



図1 能動的畜冷(Active Magnetic Regenerator: AMR)型の磁気冷凍システムおよび冷凍サイクルの模式図<sup>(35)(36)</sup>.

#### 3. 均質化熱処理による La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相の形成

La-Fe-Si 系状態図の縦断面を図 2 に示す<sup>(46)</sup>. 横軸には, La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>の化学式で表したFe濃度xを示す. La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>は,比較的Fe低濃度において正方晶の Ce<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>Si<sub>9</sub>型構造( $\tau_2$ )になり,比較的Fe高濃度において 立方晶のNaZn<sub>13</sub>型構造( $\tau_1$ )になる.NaZn<sub>13</sub>型の La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>は,x ≤ 0.84ではキュリー温度T<sub>c</sub>で2次磁気 転移を示し,0.86≤xではT<sub>c</sub>で温度誘起1次磁気転移を示 す<sup>(6)(10)</sup>.そして,1次のT<sub>c</sub>以上で遍歴電子メタ磁性転移に 起因して巨大磁気熱量効果を示す<sup>(13)(14)</sup>.また,Fe濃度が 高いほど大きな磁気熱量効果が生じる<sup>(13)</sup>.しかし,このよ うな組成範囲では,図2から明らかなように,比較的高温



図2 La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>の0.93≤x≤0.67の組成範囲における La-Fe-Si 系状態図の縦断面<sup>(46)</sup>. τ<sub>1</sub> および τ<sub>2</sub> は、それぞれ立方晶の NaZn<sub>13</sub> 型相および正方晶の Ce<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>Si<sub>9</sub> 型相を表す.L は液相を示す.

では  $\alpha$ Fe 相などが安定になるため、原料を溶解および凝固 した状態で NaZn<sub>13</sub>型の単相を得るのは困難であり、均質化 熱処理が必須になる.このような理由から、より大きな磁気 熱量効果の材料を大量に作製するための基礎的知見を得るた めに、NaZn<sub>13</sub>型の La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>相の形成および磁気熱量 効果におよぼす均質化熱処理の影響を調べた.

組成が La(Fe<sub>0.89</sub>Si<sub>0.11</sub>)<sub>13</sub>になるように原料をアーク溶解お よび凝固した後, NaZn<sub>13</sub>型が平衡相になる 1323 K で均質 化熱処理を異なる時間施した試料の反射電子像を図3に示  $f^{(47)}$ .熱処理前の溶解および凝固した状態において, La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>相は観察されず,黒色の  $\alpha$ Fe 相(A)と白色の LaFeSi 相(B)のデンドライト組織が形成される.25時間の 均質化熱処理後において,  $\alpha$ Fe 相および LaFeSi 相は小さく なり,それらを取り囲むようにグレーの La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相 (C)が出現する.従って,La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>相は  $\alpha$ Fe 相と LaFeSi 相の境界で形成される.均質化熱処理時間の増加に 伴い La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相の割合は増加し,300時間の熱処理後 において,La(Fe<sub>0.89</sub>Si<sub>0.11</sub>)<sub>13</sub> 化合物の単相状態に達する.

上述の試料の熱磁気曲線を図4(a)に示す<sup>(47)</sup>.熱処理前に おいて、熱磁気曲線に磁気転移は観測されないが、25時間 の均質化熱処理後では $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ 相が形成されるので、  $T_c$ での温度誘起1次磁気転移により、熱磁気曲線は急激な 温度変化を示す。均質化熱処理時間の増加に伴い $T_c$ 直下お よび直上の磁化はそれぞれ増大および減少し、 $T_c$ での磁化 の温度変化は顕著になる。また、均質化熱処理時間の増加に 伴い $T_c$ は上昇する。単相の $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ 化合物の $T_c$ は、 Fe 濃度の増加に伴い減少する<sup>(10)</sup>. つまり、均質化熱処理の 初期段階では比較的 Fe 高濃度の $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ 相が  $\alpha$ Fe 相 と LaFeSi 相の境界で形成され、その後、単相化に伴い組成 は均質化される。

磁気熱量効果の大きさを表す指標の1つである等温磁気 エントロピー変化  $\Delta S_{\rm m}$ は, Maxwellの関係より磁化 Mを用 いて次式で表される.



図3 組成が La(Fe<sub>0.89</sub>Si<sub>0.11</sub>)<sub>13</sub> になるようにアーク溶解および凝固した後,1323 K で均質化熱処理を異なる時間 t<sub>a</sub> 施した試料の反射電子像<sup>(47)</sup>.



図4 均質化熱処理を異なる時間 $t_a$ 施した試料の(a)熱磁気曲線および $(b) \mu_0 H = 1 T$ の磁場印加における等温磁気エントロピー変化 $\Delta S_m$ の温度依存性<sup>(47)</sup>.

$$\Delta S_{\rm m} = \mu_0 \int_0^{H_{\rm app.}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \tag{2}$$

強磁性状態から常磁性状態への理想的な1次磁気転移であ れば,温度上昇に伴い磁化が不連続に変化するので,式 (2)の $\partial M/\partial T$ は発散する.しかし,多くの場合,温度上昇 により核生成する常磁性相が強磁性相と共存し,核成長によ り各相の割合が連続的に変化しながら磁気転移が進行する. La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>系化合物もその例外ではない<sup>(10)(48)</sup>.つま り,現実の1次磁気転移ではバルク全体の $\partial M/\partial T$ は発散し ないので,式(2)から妥当な $\Delta S_m$ を見積もることが出来 る<sup>(49)</sup>.

永久磁石でも可能な $\mu_0 H = 1 T$ の磁場印加による $\Delta S_m$ の 温度依存性を図 4(b)に示す<sup>(47)</sup>. 25時間の均質化熱処理によ り、 $T_C$ での磁化の急激な温度変化に起因して $\Delta S_m$ は明瞭な ピークを示す.均質化熱処理時間の増加に伴い $T_C$ での磁化 の温度変化は顕著になるので、 $|\Delta S_m|$ の最大値は増大する. また、均質化熱処理時間の増加に伴い La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>相の  $T_C$ は上昇するため、 $\Delta S_m$ のピークは高温側にシフトする. つまり、磁気熱量効果の大きさだけでなく、その発現温度も 均質化熱処理の影響を受ける.従って、室温磁気冷凍システ ムへの搭載に向けて、発現温度を容易に制御するには単相の 材料作製が必須になる.



図5 均質化熱処理を異なる時間 ta 施した試料に同一条 件で水素を吸収させた前後の熱磁気曲線<sup>(50)</sup>.

## 水素吸収によるキュリー温度 *T*<sub>C</sub> の制御におよぼ す金属組織の影響

室温近傍において遍歴電子メタ磁性転移による巨大磁気熱 量効果を得るには、本化合物の水素吸収により $T_c$ を上昇制 御しなければならない.そこで、前節で述べた均質化熱処理 を異なる時間施した試料を 0.1 MPa の水素雰囲気下におい て 573 K で10時間保持して水素を吸収させた.水素吸収前 後の熱磁気曲線を図5に示す<sup>(50)</sup>.25時間の均質化熱処理で は、図3に示すように試料は相当量の aFe 相および LaFeSi 相を含むが、水素吸収によりLa(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相の $T_c$ は室温 付近まで上昇する.しかし、水素吸収前と比較して $T_c$ での 温度誘起1次磁気転移は不明瞭になる.均質化熱処理時間 が長い試料ほど、水素吸収後において $T_c$ で明瞭な温度誘起 1次磁気転移を示す.300時間の均質化熱処理により単相化 した試料では、水素吸収後においても $T_c$ で水素吸収前と同 様の明瞭な温度誘起 1次磁気転移が生じる.

図6に水素吸収前後における $\mu_0H=2$ Tの磁場印加による 等温磁気エントロピー変化の最大値  $|\Delta S_m^{max}|$ の比較を示 す<sup>(50)</sup>.25時間の均質化熱処理を施した試料の  $|\Delta S_m^{max}|$ は, 水素吸収により減少する.単相の La (Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>H<sub>y</sub>の T<sub>c</sub> は水素吸収量にほぼ比例し,例えば,約y=1.0の水素吸収 により 100 K 程度も上昇する<sup>(15)(17)</sup>.従って,水素吸収後に おいても水素吸収前と同様に明瞭な温度誘起1次磁気転移 を保持するには,試料中の水素濃度は均質でなければならな い.しかし,均質化熱処理時間が比較的短い試料では,異相 や組成の不均一性に起因して試料中の水素濃度に分布が生じ る.その結果,T<sub>c</sub>にも分布が生じるので,T<sub>c</sub>での磁化の温



図 6 均質化熱処理を異なる時間  $t_a$ 施した試料の $\mu_0 H=$ 2 T の磁場印加における等温磁気エントロピー変 化の最大値  $|\Delta S_m^{max}|$ の水素吸収前後における比 較<sup>(50)</sup>.

度変化は緩慢になるために $|\Delta S_m^{max}|$ は減少する. 均質化熱 処理時間が長い試料ほど水素吸収後における $|\Delta S_m^{max}|$ の減 少量は少なくなり,300時間の熱処理を施したほぼ単相の試 料では,水素吸収前と同程度の大きな値が水素吸収後におい ても得られる.ここで,僅かに異相が残存する100時間の均 質化熱処理を施した試料に着目して欲しい.300時間の均質 化熱処理により単相化した試料と比較すると,水素吸収前に おける $|\Delta S_m^{max}|$ は同程度であるが,水素吸収後における値 は明らかに小さい.すなわち,水素吸収前と比較して,水素 吸収後における本化合物の磁気熱量効果は異相や組成の不均 一性の悪影響を顕著に受ける.単相の材料作製は,室温でよ り大きな磁気熱量効果を得るためにも重要になる.

## 5. La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 化合物の水溶液腐食および防食

La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>の単相試料を大気中に長時間放置した蒸 留水 (Distilled Water: DW) に30日間浸漬した前後の光学顕 微鏡写真を図7に示す<sup>(51)</sup>.このように、本化合物を水溶液 へ浸漬すると容易に腐食生成物が形成し、表面は山吹色に変 化する.水溶液中には、平衡する気相の酸素分圧に依存した 濃度の酸素が溶解する.例えば、20℃の水には大気中で8.8 ppm 程度の溶存酸素が存在する<sup>(52)</sup>.このような溶存酸素が 水溶液腐食と密接に関連することが、鉄および鉄鋼などでは 広く知られている. そこで、本化合物の水溶液腐食におよぼ す溶存酸素の影響を調べるために, Ar ガスバブリングによ り溶存酸素を 0.1 ppm 以下に低減した蒸留水 (Deaerated Distilled Water: DDW)に本化合物を浸漬した. その結果, 図7に示すように浸漬後でも試料は金属光沢を示した<sup>(51)</sup>. 従って, 溶存酸素濃度の低減により, 腐食生成物の形成は抑 制される.浸漬試験後の溶液の分析を行った結果,DW中 の鉄濃度は分析限界以下であるのに対し, DDW 中の Fe 濃



図7 La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>の単相試料を,大気中に長時間 保持した蒸留水(DW)および溶存酸素濃度が0.1 ppm 以下の蒸留水(DDW)に30日間浸漬した前後 の光学顕微鏡写真およびX線回折パターン<sup>(51)</sup>.

度は 0.17 ppm であった. DW 中では,溶出した鉄イオンが 溶存酸素と反応して腐食生成物を形成するのに対し,DDW 中では溶存酸素が殆どないため腐食生成物の形成が抑制され ていることに対応する.

DW および DDW に浸漬した試料の X 線回折パターンを 図 7 に示す<sup>(51)</sup>. DW に浸漬した後も, La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相の 回折ピークが主に観測される.また,浸漬前と比較して,回 折ピークは全体的に低角側にシフトする.つまり, DW へ の浸漬により格子は膨張する.また,矢印で示したように, さらに大きい体積のLa (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 相も観察される.La は 水素と強い親和性を有するので,水溶液腐食に伴い発生した 水素を本化合物が吸収したと推察される.

図8(a)に30日間の浸漬試験前後における試料の熱磁気曲線を示す<sup>(51)</sup>. DW への浸漬により,腐食生成物の形成に起因してキュリー温度T<sub>c</sub>以下での磁化は減少する.一方,T<sub>c</sub>以上での磁化は増大し,比較的高いT<sub>c</sub>の強磁性腐食生成物の形成が示唆される.その結果,T<sub>c</sub>での磁化の変化は小さくなる.さらに,DW への浸漬により,T<sub>c</sub>での磁化の温度変化は緩慢になる.すなわち,DW への浸漬により,試料の表面近傍が単に腐食生成物になるだけでなく,その内部も影響を受ける.DDW に浸漬した試料も同様の傾向を示すが,その影響はDW に浸漬した試料よりも小さい.このような磁気的性質の変化は,水溶液腐食に伴い発生する水素を試料が不均一に吸収するためと説明される.

図 8(b) に  $|\Delta S_{m}^{max}|$ の浸漬期間依存性を示す<sup>(51)</sup>. DW への 浸漬初期において  $|\Delta S_{m}^{max}|$ は顕著に減少する. DDW に浸漬



図8 (a) La (Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>の単相試料を異なる溶存酸 素量のDW およびDDW に30日間浸漬した前後 の熱磁気曲線<sup>(50)</sup>. (b) μ<sub>0</sub>H=2Tの磁場印加にお ける等温磁気エントロピー変化の最大値 |ΔS<sub>m</sub><sup>max</sup>| の浸漬期間依存性<sup>(51)</sup>.

しても $|\Delta S_m^{max}|$ は減少するが、DWの場合と比較して減少の度合いは明らかに小さい.従って、室温磁気冷凍システムに搭載した状態で本化合物の巨大磁気熱量効果を維持するには、熱交換用の水溶液中の溶存酸素濃度を低減し、動作中も酸素の侵入を抑制する設計が有効である.

#### 6. おわりに

本稿では, まず, La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系化合物の作製スケール の大型化に伴う磁気熱量効果の低下や発現温度の変化の問題 を克服するために、単相の材料作製が重要であることを述べ た. また、本稿の作製条件では単相を得るために 1323 K で 300時間の均質化熱処理を必要とするが、図3から明らかな ように凝固組織を微細化すれば、熱処理温度の低下および熱 処理時間の短縮が可能になる. このような観点から、メルト スパン<sup>(53)</sup>やストリップキャスト<sup>(54)</sup>などによる急冷および添 加元素<sup>(55)</sup>による凝固組織の微細化の検討が行われている. さらに、微細粒子を原料にした焼結反応法による本化合物の 作製なども試みられている(56).また、本稿では、熱交換流 体として水溶液を用いた場合の本化合物の腐食を抑制するに は,溶存酸素の低減が有効であることも示した.上述の方法 以外にも,例えば,FeのCrでの部分置換(57),Cuイオンの 打ち込みによる表面改質<sup>(58)</sup>, Cuのメッキ<sup>(59)</sup>などによる防 食が試みられている. さらに、本化合物に有効な防錆剤の検 討も行われている(32).水溶液腐食による本化合物の磁気熱 量効果の顕著な低下と関連して,複数の防食方法を活用する ことが重要になる.

最近,米国のAstronautics 社で La  $(Fe_xSi_{1-x})_{13}H_y$ を搭載 した室温磁気冷凍システムで,世界最高の 3000 W を超える 冷凍能力が確認された<sup>(60)</sup>.本稿で述べたような多角的研究 により,室温磁気冷凍システムにおいて本化合物の巨大磁気 熱量効果を十分に活用できれば,さらなる性能の向上も期待 される.

本稿は、本学会の第11回村上奨励賞(2014年)の受賞講演 をまとめたものである.研究成果は深道和明先生をはじめ、 藤田麻哉先生、鈴木茂先生および諸先生方の御指導および御 協力のもとに得られた.また、マツダ財団、稲盛財団、イン テリジェント・コスモス学術振興財団および日本証券学財団 の援助を受けた.ここに深く感謝の意を表す.

## 文 献

- $(\ 1\ )\$  E. P. Wohlfarth and P. Rhodes: Philos. Mag., 7(1962) , 1817.
- (2) K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura and M. Ohashi: J. Phys. Soc. Jpn., 29 (1970), 323.
- (3) T. Goto, K. Fukamichi, T. Sakakibara and H. Komatsu: Solid State Commun., 72(1989), 945.
- (4) T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H. Komatsu and K. Fukamichi: J. Magn. Magn. Mater., 90&91(1990), 700.
- (5) K. Koyama, T. Goto, T. Kanomata and R. Note: Phys. Rev. B, **62**(2000), 986.
- (6) A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi: J. Appl. Phys., 85 (1999), 4756.
- (7) H. Yamada: Phys. Rev., B 47(1993), 11211.
- (8) K. Fukamichi, T. Yokoyama, H. Saito, T. Goto and H. Yamada: Phys. Rev. B, 64(2001), 134401.
- (9) T. Goto, K. Fukamichi and H. Yamada: Physica B, **300**(2001), 167.
- (10) A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi, H. Mitamura and T. Goto: Phys. Rev. B, 65 (2002), 014410.
- (11) A. Fujita, K. Fukamichi, J. –T. Wang and Y. Kawazoe: Phys. Rev. B, 68(2003), 104431.
- (12) A. Fujita, K. Fukamichi, M. Yamada and T. Goto: Phys. Rev. B, 73(2006), 104420.
- (13) S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: Appl. Phys. Lett., 81 (2002), 1276.
- (14) S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita and K. Fukamichi: J. Magn. Magn. Mater., 272–276 (2004), 2365.
- (15) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki and Y. Iijima: Appl. Phys. Lett., 79(2001), 653.
- (16) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamaguchi and K. Ohoyama: J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008), 074722.
- (17) A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi: Phys. Rev. B, 67 (2003), 104416.
- (18) S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: Sci. Tech. Adv. Mater., 4(2003), 339.
- (19) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, N. Hirano and S. Nagaya: J. Alloys Compd., 408-412 (2006), 1165.
- (20) S. Fujieda, N. Kawamoto, A. Fujita and K. Fukamichi: Mate. Trans., 47 (2006), 482.
- (21) S. Fujieda, A. Fujita, N. Kawamoto and K. Fukamichi: Appl. Phys. Lett., 89(2006), 062504.
- (22) 藤田麻哉,藤枝 俊,深道和明:まてりあ,41(2002),296.
- (23) 深道和明:まてりあ, 45(2006), 347.
- (24) 藤枝 俊,藤田麻哉,深道和明:まてりあ,47(2008),10.
- (25)長谷田泰一郎,橋本巍洲:夢の磁気冷凍技術,未踏加工技術

協会, (1983).

- (26) 橋本巍洲:磁気冷凍と磁性材料の応用,工業調査会,(1987).
- (27) A. M. Tishin and Y. I. Spichkin: The Magnetocaloric Effect and Its Applications, Institute of Physics Publishing, (2003).
- (28) K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky: Int. J. Refrigeration, 31 (2008), 945.
- (29) C. Zimm, A. Boeder, J. Chell, A. Sternberg, A. Fujita, S. Fujieda and K. Fukamichi: Int. J. Refrigeration, 29(2006), 1302.
- (30) A. Fujita, S. Koiwai, S. Fujieda, K. Fukamichi, T. Kobayashi, H. Tsuji, S. Kaji and A. T. Saito: J. J. Appl. Phys., 46 (2007), L154.
- (31) K. Engelbrecht, C. R. H. Bahl and K. K. Nielsen: Int. J. Refrigeration, 34(2011), 1132.
- (32) M. Balli, O. Sari, L. Zamni, C. Mahmed and J. Forchelet: Mater. Sci. Eng. B, 177 (2012), 629.
- (33) J. Wang, G. Diguet, G. Lin and J. Chen: Adv. Mater. Res., 631– 632 (2013), 322.
- (34) J. Tušek, A. Kitanovski, U. Tomc, C. Favero and A. Poredoš: Int. J. Refrigeration, 37 (2014), 117.
- (35) A. J. DeGregoria: Adv. Cryog. Eng., 37(1992), 867.
- (36) 沼澤健則:低温工学, 32(1997), 192.
- (37) 齋藤明子, 小林忠彦, 辻 秀之: まぐね, 7(2006), 308.
- (38) 中込秀樹:まぐね, 11(2006),541.
- (39) V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr.: Phys. Rev. Lett., 78(1997), 4494.
- (40) H. Wada and Y. Tanabe: Appl. Phys. Lett., 79(2001), 3302.
- (41) O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: Nature, 415 (2002), 150.
- (42) K. Fukamichi, A. Fujita and S. Fujieda: J. Alloys Compd., 408– 412 (2006), 307.
- (43) S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: IEEE Trans. Magn., 41(2005), 2787.
- (44) S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi: J. Magn. Magn. Mater., 321(2009), 3567.
- (45) S. Fujieda, Y. Hasegawa, A. Fujita and K. Fukamichi: J. Appl. Phys., 95 (2004), 2429.
- (46) K. Niitsu, S. Fujieda, A. Fujita and R. Kainuma: J. Alloys Compd., 578(2013), 220.

- (47) S. Fujieda, K. Fukamichi and S. Suzuki: J. Alloys Compd., 566 (2013), 196.
- (48) A. Fujita, T. Kondo, M. Kano and H. Yako: Appl. Phys. Lett., 102(2013), 041913.
- (49) K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, E. Brück, H. G. M. Duijn and E. M. Levin: Phys. Rev. Lett., 85 (2000), 4190.
- (50) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi and S. Suzuki: IEEE Trans. Magn., 47 (2011), 2459.
- (51) S. Fujieda, K. Fukamichi and S. Suzuki: J. Alloys Compd., 600 (2014), 67.
- (52) G. A. Truesdale, A. L. Downing and G. F. Lowden: J. Appl. Chem., 5(1955), 53.
- (53) A. Yan, K. H. Müller and O. Gutfleisch: J. Appl. Phys., 97 (2005), 036102.
- (54) S. Hirosawa, H. Tomizawa and K. Bekki: IEEE Trans. Magn., 42(2006), 3608.
- (55) K. Niitsu and R. Kainuma: Key Eng. Mater., 508(2012), 172.
- (56) M. Katter, V. Zellmann, G. W. Reppel and K. Uestuener: IEEE Trans. Magn., 44(2008), 3044.
- (57) M. Zhang, W. Sun, Y. Long, C. Qiu and R. Ye: J. Rare Earths, 31 (2013), 69.
- $(58)\;\; E.$  Zhang, Y. Chen and Y. Tang: J. Rare Earths,  $\mathbf{30}(2012)$  , 269.
- (59) J. Lyubina, U. Hannemann, L. F. Cohen and M. P. Ryan: Adv. Energy Mater., 2(2012), 1323.
- (60) S. Jacobs, J. Auringer, A. Boeder, J. Chell, L. Komorowski, J. Leonard, S. Russek and C. Zimm: Int. J. Refrigeration, 37 (2014), 84.

工学博士

専門分野:磁性材料,機能性微粒子

2004年4月

2008月4月

2009年4月

機能制御に従事.

日本学術振興会特別研究員(PD)

東北大学 多元物質科学研究所 助教

東北大学 産学官連携研究員

◎新規の磁性材料の開発および合金・酸化物微粒子の

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*



藤枝 俊