

# 低温冷凍機用磁性材料としての希土類窒化物の物性評価1 ~ 比熱・熱伝導度 ~

Magnetic properties of rare earth nitrides as magnetic material for cryogenic refrigerator I  
-- specific heat and thermal conductivity --

<sup>A</sup>阪大院工, <sup>B</sup>阪大産研, <sup>C</sup>物材機構

西尾 祥平<sup>A</sup>, 中川 貴<sup>A</sup>, 荒川 貴行<sup>A</sup>, 富岡 直人<sup>A</sup>, 山本 孝夫<sup>A</sup>, 新原 皓一<sup>B</sup>, 楠瀬 尚史<sup>B</sup>, 沼澤 健則<sup>C</sup>, 神谷 宏治<sup>C</sup>  
Shohei Nishio<sup>A</sup>, Takashi Nakagawa<sup>A</sup>, Takayuki Arakawa<sup>A</sup>, Naoto Tomioka<sup>A</sup>, Takao Yamamoto<sup>A</sup>, Koichi Niihara<sup>B</sup>,  
Takafumi Kusunose<sup>B</sup>, Takenori Numazawa<sup>C</sup>, Koji Kamiya<sup>C</sup>

<sup>A</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>B</sup>ISIR, Osaka University, <sup>C</sup>National Institute for Materials Science

E-mail : s-nishio@mit.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. 緒言

近年、超伝導技術の発達や宇宙衛星の赤外線レーザーの冷却など、低温生成技術の応用範囲が広がっている。そして将来、水素エネルギー社会が到来した場合には、液体水素の製造にも利用可能である。現在、主に用いられている気体冷媒冷凍法の問題点として、窒素液化温度以下のような低温では、冷凍効率が低下し、経済性が低下してしまうことが挙げられる。一方、磁気冷凍法は、冷媒となる磁性体を断熱消磁したときの磁気エントロピー変化 $\Delta S$ を直接熱量変化 $\Delta Q$ に変換する磁気熱量効果を用いる方法であるため、低温での高い冷凍効率が期待される。この方法を水素液化に適用するには、水素液化温度以上の温度で大きな $\Delta S$ をもつ磁性体の開発が必要である。我々のこれまでの研究から、強磁性体である希土類窒化物 (GdN, TbN, DyN, HoN, ErN) の磁気転移点は窒素液化温度以下であり、磁気転移点付近で大きな磁気熱量効果をもつことが分かっている<sup>[1]</sup>。さらに、希土類窒化物は水素との反応性が極めて低いことが分かっている<sup>[2]</sup>。低温冷凍機で使用する温度範囲における比熱および熱伝導度は、磁性材料としての性能および冷凍効率を向上させるために用いる蓄冷材としての性能を評価する上で重要な指標である。これらの希土類窒化物の磁場中における低温での比熱および熱伝導度についてはこれまで報告されていない。そこで、TbN, DyN, HoN, ErNの低温での比熱および熱伝導度を測定することにより、これらの物質の低温冷凍機用磁性材料としての特性を評価した。

## 2. 実験

希土類金属 (Tb, Dy, Ho, Er、純度各99.9%) を大阪大学産業科学研究所のO<sub>2</sub>-Dr.HIPを用いて圧力130 MPa、N<sub>2</sub>雰囲気、焼成温度1873 Kで2時間保持した。なお、試料の形状は、X線回折測定用が5×5×1 mm、比熱測定用が2×2×0.1 mm、熱伝導度測定用が2×2×15 mmである。焼成後、X線回折測定は、試料をAr雰囲気中のグローブボックス内で粉末状にしてSiグリースと混合し、RINT Ultima<sup>+</sup>を用いて行った。測定条件は、発散スリット1.00°、スキャンスピード3.00°/min、サンプリング幅0.02°、回折角2 $\theta$ を20°~120°とした。比熱測定は、試料を約1 mgの小片に碎き、物質材料研究機構のMagLab HCを用いて行った。測

定条件は、TbNが磁場0および5 Tで温度2 ~ 65 K、DyNが磁場0, 1, 3, 5 Tで温度3 ~ 45 K、HoNが磁場0および5 Tで温度3 ~ 40 K、ErNが磁場0および5 Tで温度2 ~ 25 Kとした。熱伝導度測定は、物質材料研究機構のVTI (Variable Temperature Insert) を用いて行った。測定条件は、HoNが磁場0および5 Tで温度10 ~ 100 K、ErNが磁場0 Tで温度6 ~ 70 Kとした。

## 3. 結果・考察

X線回折測定より、TbN, DyN, HoN, ErNが単相で生成されたことを確認した。比熱測定より、これらの窒化物の無磁場中での比熱は、磁気転移点付近で非常に大きな値を示した。また、磁場を印加すると比熱のピークは高温側にシフトすることが分かった。熱伝導度測定より、HoN, ErNの無磁場中での熱伝導度は、低温域で高い熱伝導度を持つステンレスと同程度であった。また、5 Tの磁場中で測定したHoNの熱伝導度は無磁場中とほぼ変わらない値を示した。これより、希土類窒化物は磁場中でも高い熱伝導度を維持すると考えられる。よって、これらの結果から、希土類窒化物は低温冷凍機用磁性材料として優れた性能を持つことが分かった。

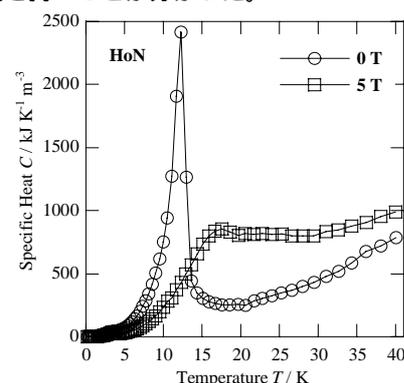


Fig. Dependence of Specific Heat  $C$  of HoN on Temperature

## 参考文献

- [1] 中川貴他, 第69回秋季低温工学・超伝導学会講演概要集, pp. 55.
- [2] 荒川貴行他, 第69回秋季低温工学・超伝導学会講演概要集, pp. 57.