

希土類窒化物の HIP 法による合成と磁気特性の評価

(阪大院工) 平山 悠介、土屋 貴史、木下 卓也、富岡 直人、清野 智史、山本 孝夫
(東工大理工)中川 貴、(阪大産研)楠瀬 尚史、(物材機構)神谷 宏治、沼澤 健則

【緒言】

近年、MRI やリニアモーターカーなど、我々の身近なところでの超伝導磁石の利用が増えてきている。超伝導磁石は一般に 4K 程度まで冷やす必要があり、極低温冷凍機が使用されている。極低温域で効率よく冷凍機を動作させるには、冷熱を溜める蓄冷材が必要である。この蓄冷材として磁性材料が用いられている。磁性体は、磁気転位温度で大きな磁気比熱をもつため、4 ~ 20K 付近で磁気転位する Er-Ni 系金属間化合物などが現在蓄冷材として実用化されている。しかし、これらの金属間化合物の磁気比熱はまだ十分に高いとは言えず、効率のよい冷凍機の開発にはより大きな比熱をもつ材料が求められている。特に冷媒である He の比熱が極大となる 8K 付近に比熱のピークがある磁性体が望まれている。無磁場中では HoN と ErN はそれぞれ 12K と 4K 付近に大きな磁気比熱が観測される。特に HoN の比熱の極大値は 2.5MJ/Km^3 にも達し、従来この温度付近で最大の比熱を示す ErNi のおよそ 2.5 倍も大きい。そこで、HoN と ErN の固溶体を合成し、比熱測定から蓄冷材としての評価を行った。また、磁気転位温度付近では大きな磁気エントロピー変化が観測されることから、磁場中での比熱測定も行い、Ho-Er 二元窒化物の磁気冷媒としての特性も評価した。

【実験】

$\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$ 合金 ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 、形状 $5 \times 5 \times 1\text{mm}$ 、 $2 \times 2 \times 15\text{mm}$ 、 $2 \times 2 \times 0.1\text{mm}$)を出発物質とし、 O_2 -Dr.HIP を用いて試料を合成した。熱処理条件を探索後、窒素ガス雰囲気、130MPa、1873K で 2 時間の条件で良好な成形体の窒化物試料を得た。合成試料の X 線回折測定により相同定を行った。磁化は SQUID 磁化計を用いて、磁場 0 ~ 5T、温度は 5 ~ 100K で測定した。比熱は、MagLab HC を用いて、印加磁場 0 および 5T、温度 2 ~ 40K で測定した。熱伝導度測定には VTI(Variable Temperature Insert) を用い、印加磁場 0T、測定温度 10 ~ 70K の条件で測定した。

【結果】

X 線回折によれば合成した $\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$ は NaCl 相の単相であることが分かった。磁化測定より、いずれの組成においても、強磁性体であることを確認した。さらに、Maxwell の式を用いて S を算出した。比熱測定より、無磁場中での比熱は 1 元窒化物と同様に磁気転移温度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した(図)。算出した T のピーク値は現在磁気冷凍冷媒として有望視されている希土類含有金属間化合物と同程度の温度域でそれに匹敵する値となった。測定された熱伝導度は、低温域で蓄冷材として利用されている金属と比較しても遜色ない熱伝導度をもった。

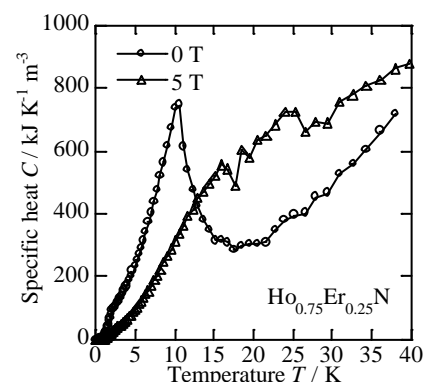


図 $\text{Ho}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{N}$ の比熱の温度依存

ひらやまゆうすけ、つちやたかし、きのしたたくや、とみおかなおと、せいのさとし、やまもとたかお、ながわたくし、くすのせたかふみ、ぬまざわたけのり、かみやこうじ