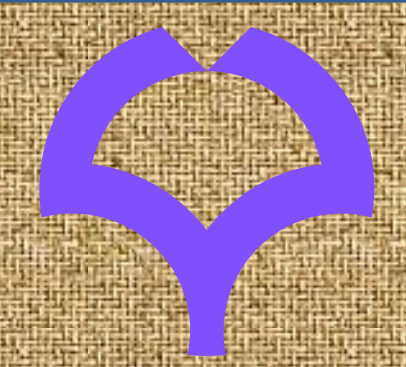


極低温冷凍機用材料としての希土類窒化物の実用化



OSAKA
UNIVERSITY

阪大工：山本孝夫、中川貴、平山悠介、宮後勇太

背景・目的

リニアモーターカー、MRIなどに用いられる超電導マグネットの冷却や、天然ガス、 H_2 、 He ガスの液化（大量輸送・貯蔵、分離）など**低温冷凍機を必要としている分野は多岐にわたる。**

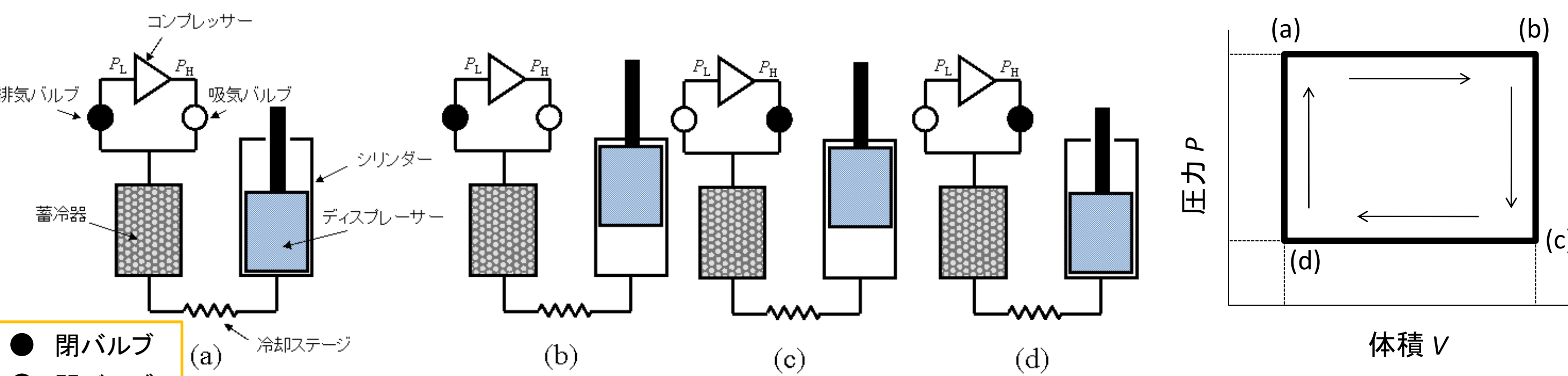
冷凍機の冷凍効率はその冷凍機に用いられる材料によって大きく変化する。

低温冷凍機に用いる材料の開発が求められている。

GM(Gifford-McMahon)冷凍機

極低温生成に最も広く使用され、システム内に蓄冷器を持つ蓄冷式冷凍機

【冷凍サイクル】



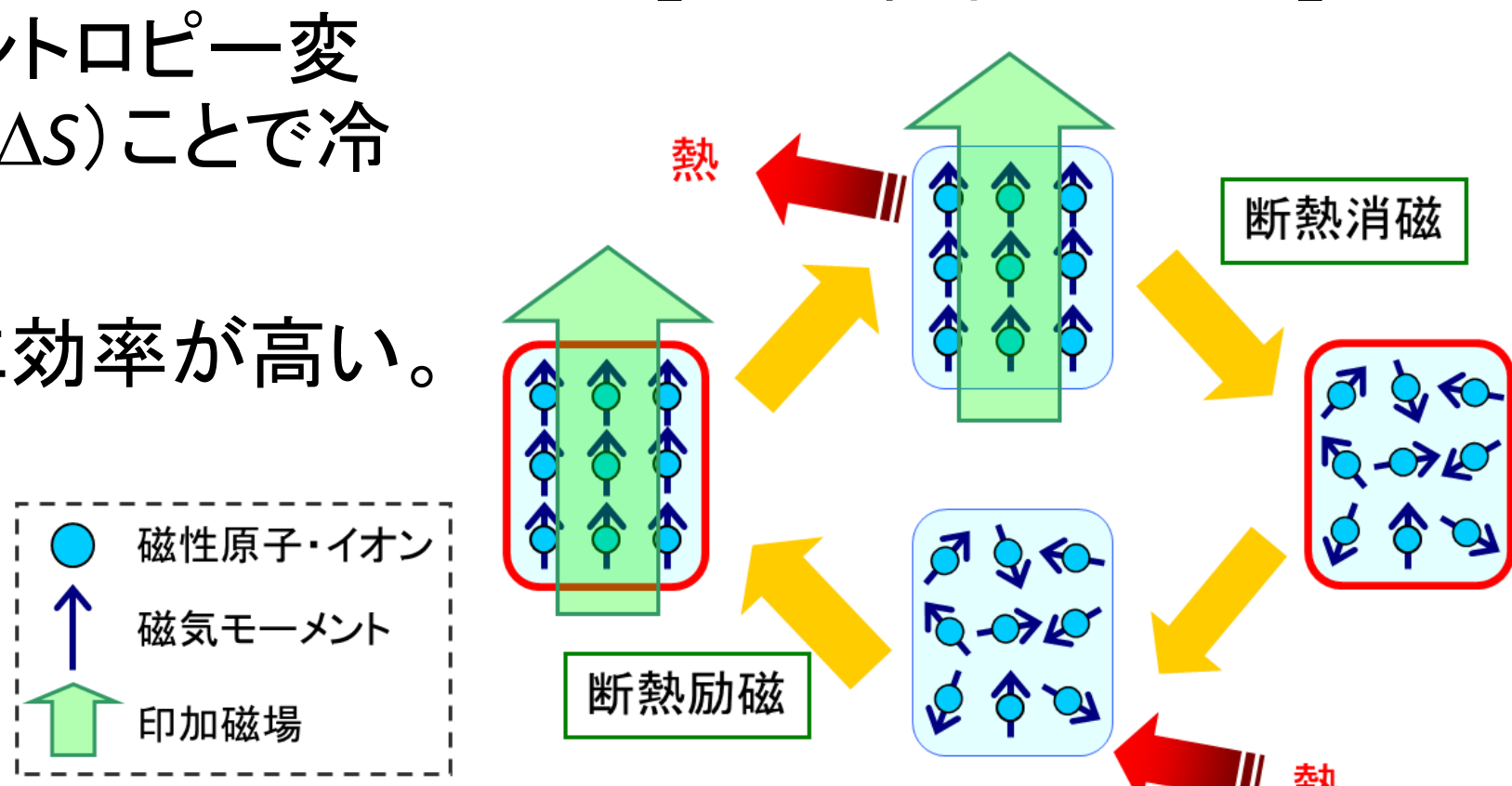
高効率化するためには、蓄冷材として**大きな比熱 c** を持つ材料が必要。

磁気冷凍機

磁気熱量効果を用いて冷却する新しい冷凍機

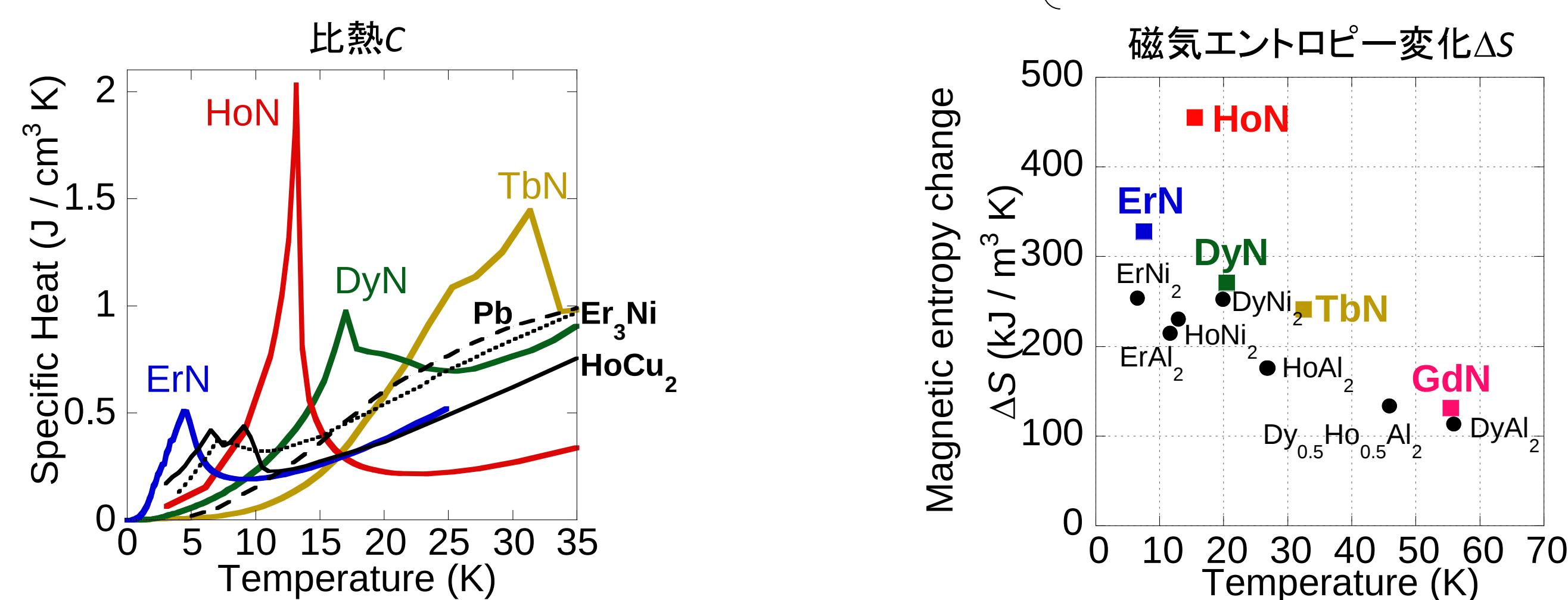
- 外部磁場を消磁した時の磁気エントロピー変化 ΔS を直接熱に変換する($\Delta Q = T\Delta S$)ことで冷却を行う。
- 可逆過程であるために、原理的に効率が高い。
- 実用化はまだされておらず、システム開発と同様に材料開発が望まれる。

【磁気冷凍サイクル】



対象とする温度付近で**大きな磁気エントロピー ΔS** を示す磁性材料が必要。

これまで77K以下でキュリー点を持つ希土類窒化物の物性(大きな比熱 c と磁気エントロピー変化 ΔS)を報告してきた。



冷凍機実装試験に適した**球状試料**が得られず、物性からの可能性の指摘に止まっていた。

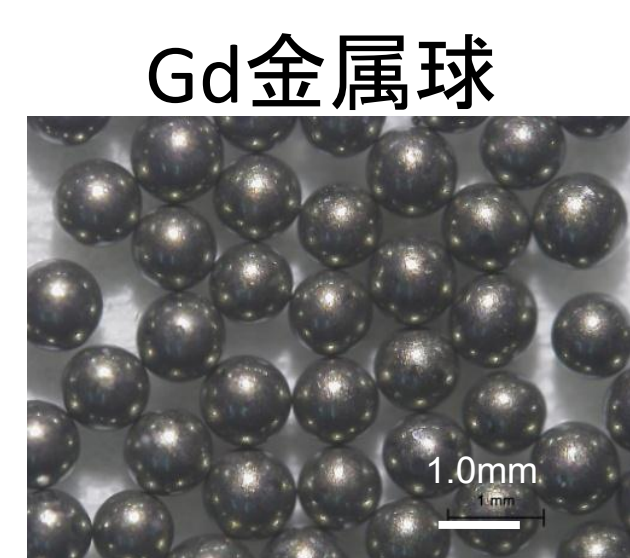
目的

- 磁気冷凍材料および磁性蓄冷材として有望なGdN, HoNを**球状で合成**する。
- GM冷凍機を用いてHoN球材料の**蓄冷材としての冷凍能力**を評価する。
- 磁気冷凍機を用いてGdN球材料の**磁気冷凍材料としての性能**を評価する。

① 試料合成

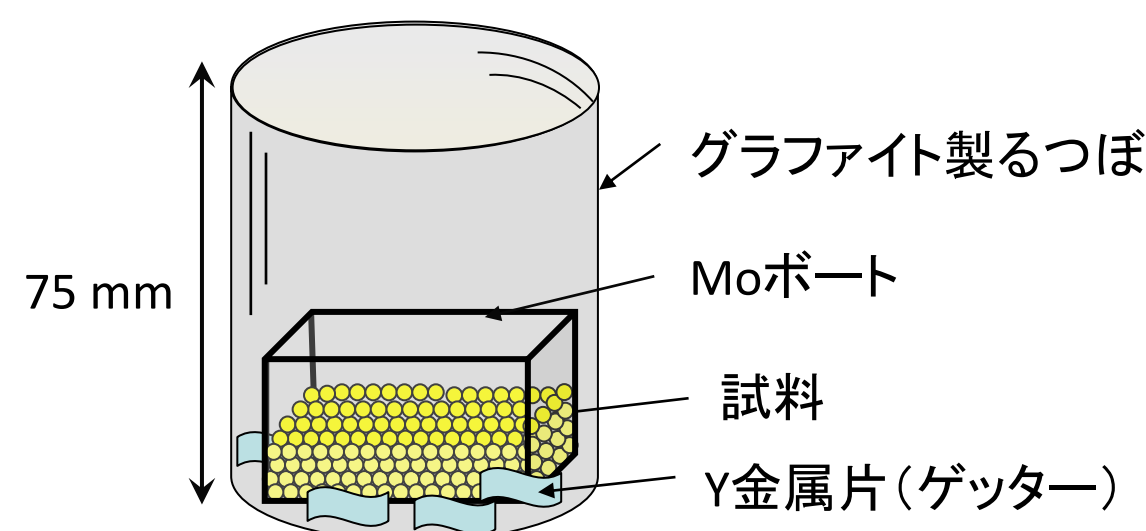
HIP (Hot Isostatic Pressing) 法を用い希土類金属球を直接窒化させることで球状希土類窒化物を得る。(特願2008-224093)

出発材料 { Gd球 (ϕ : 0.85 ~ 1.08 mm, 99.9 %)
 Ho球 (ϕ : 0.71 ~ 0.85 mm, 99.9 %)

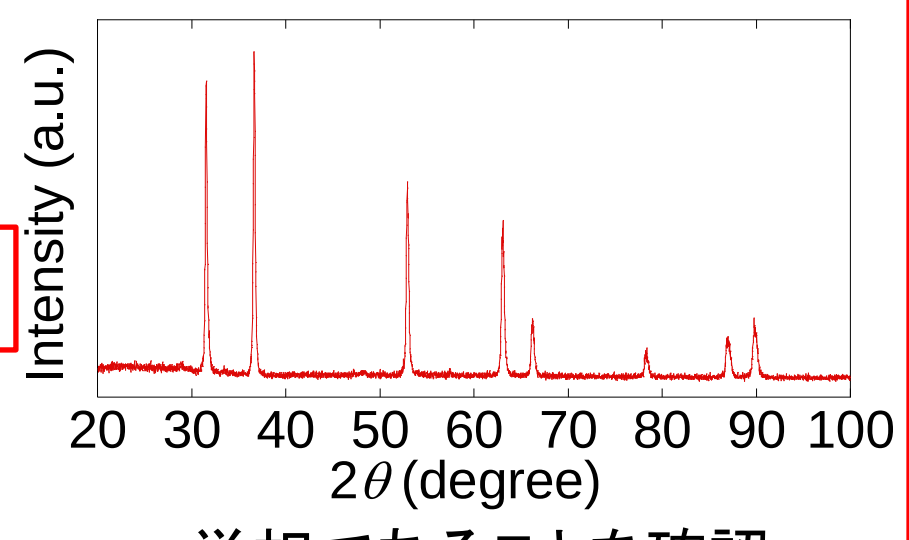


窒素高圧下(到達圧力200 MPa)
到達温度 1873 K
2時間保持

試料合成時の試料配置図



XRD測定結果



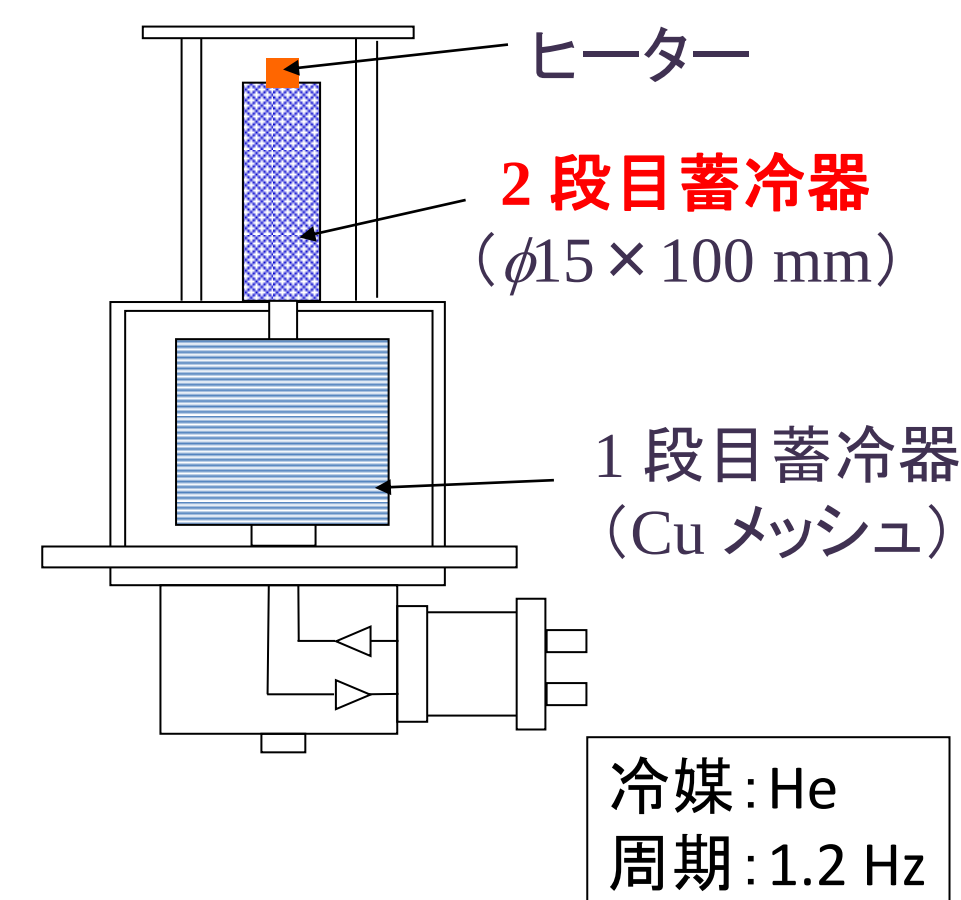
単相であることを確認

② GM(Gifford-McMahon)冷凍機

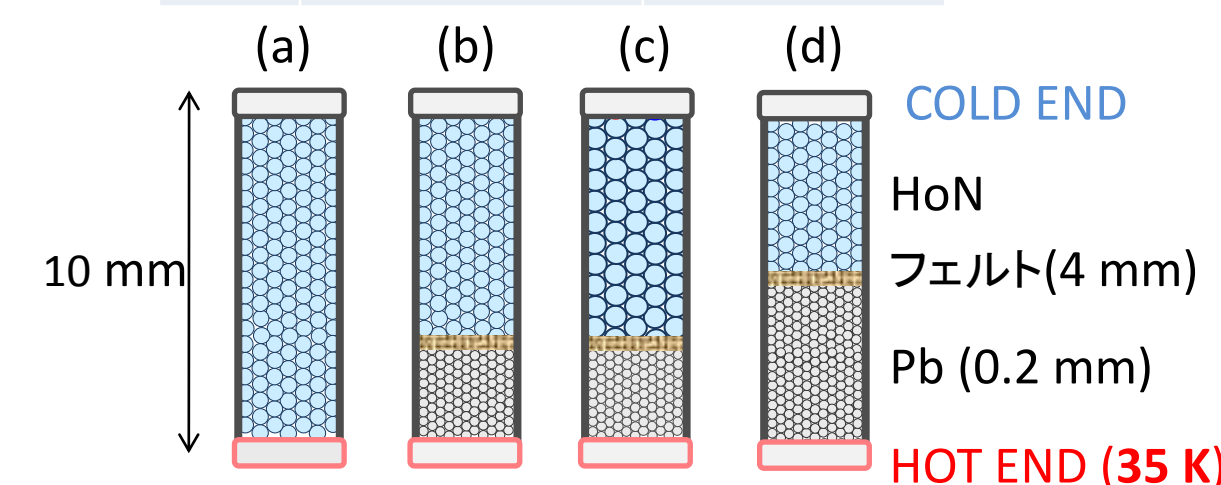
2 段式GM冷凍機の写真



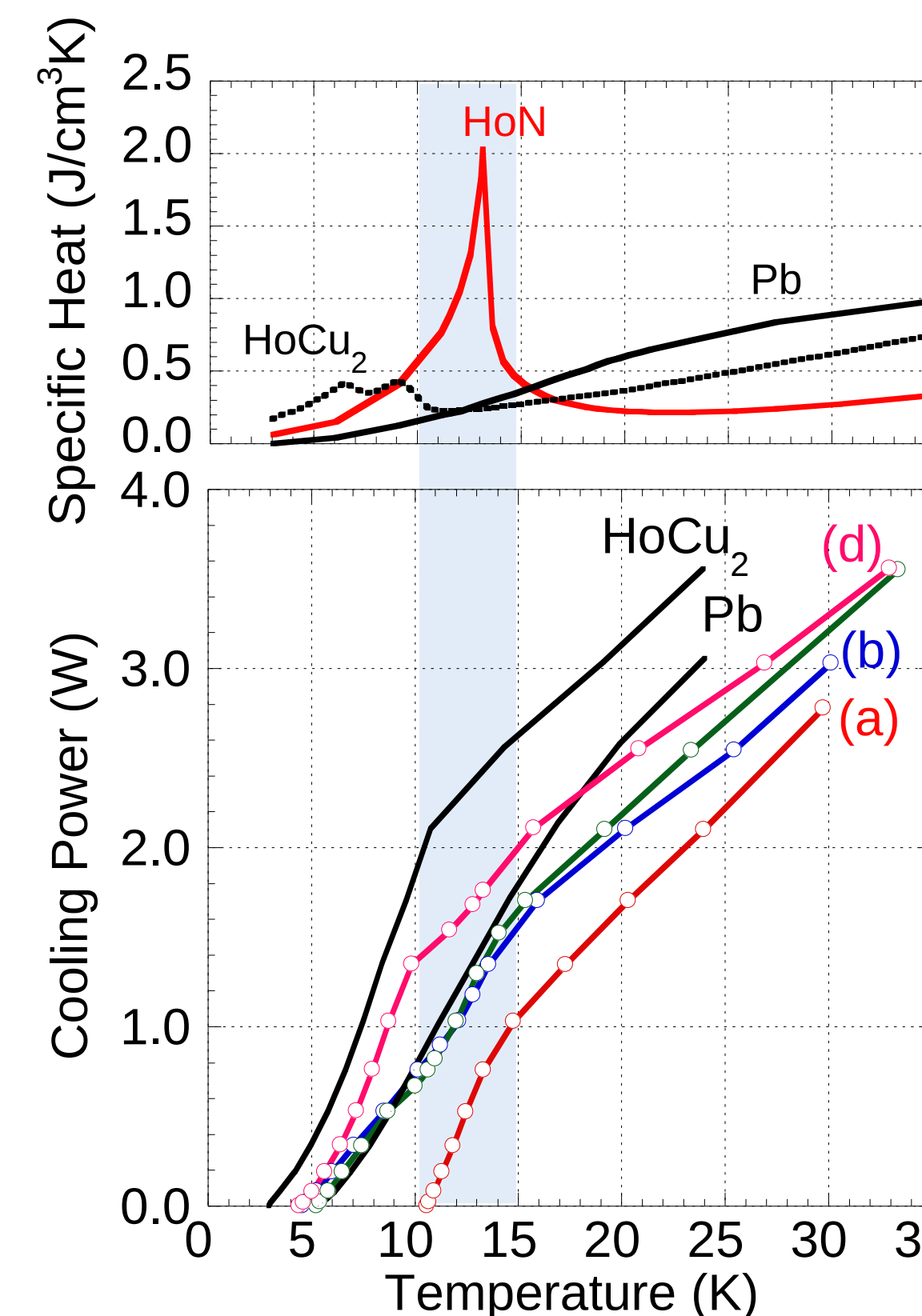
2 段目蓄冷器の模式図



条件	HoN 粒径 (mm)	HoN の割合 (体積比 %)
(a)	0.71 ~ 0.85	100
(b)	0.71 ~ 0.85	85
(c)	0.85 ~ 1.08	85
(d)	0.71 ~ 0.85	50



HoNの冷凍能力(昇温させながら、ヒーターとの熱平衡に至ったときの発熱量(W))の評価



- 高温側へのPbの充填率(<50%)を高くすることで、最低到達温度、冷凍能力共に高くなった。
- HoNの粒径が小さい方が冷凍能力が高い。
- Pb50%、HoN50%の条件が最も冷凍能力が高くなり、Pbのみの場合に比べ最大約1.8倍@10Kの冷凍能力を実現できた。

しかしながら、比熱が大きく上回っている10~15 Kにおいても、 $HoCu_2$ の冷凍能力には及ばない。

HoNの粒径が大きいくことで1.2 Hzの短い周期の間における材料内部への熱侵入が浅く、材料表面でしか冷熱が蓄えられていない可能性が考えられる。

一般に用いられる蓄冷材のサイズである0.20~0.40 mmの大きさのHoN球を合成することが今後のHoN材料の実用化へ重要なステップになる。

③水素液化用磁気冷凍機

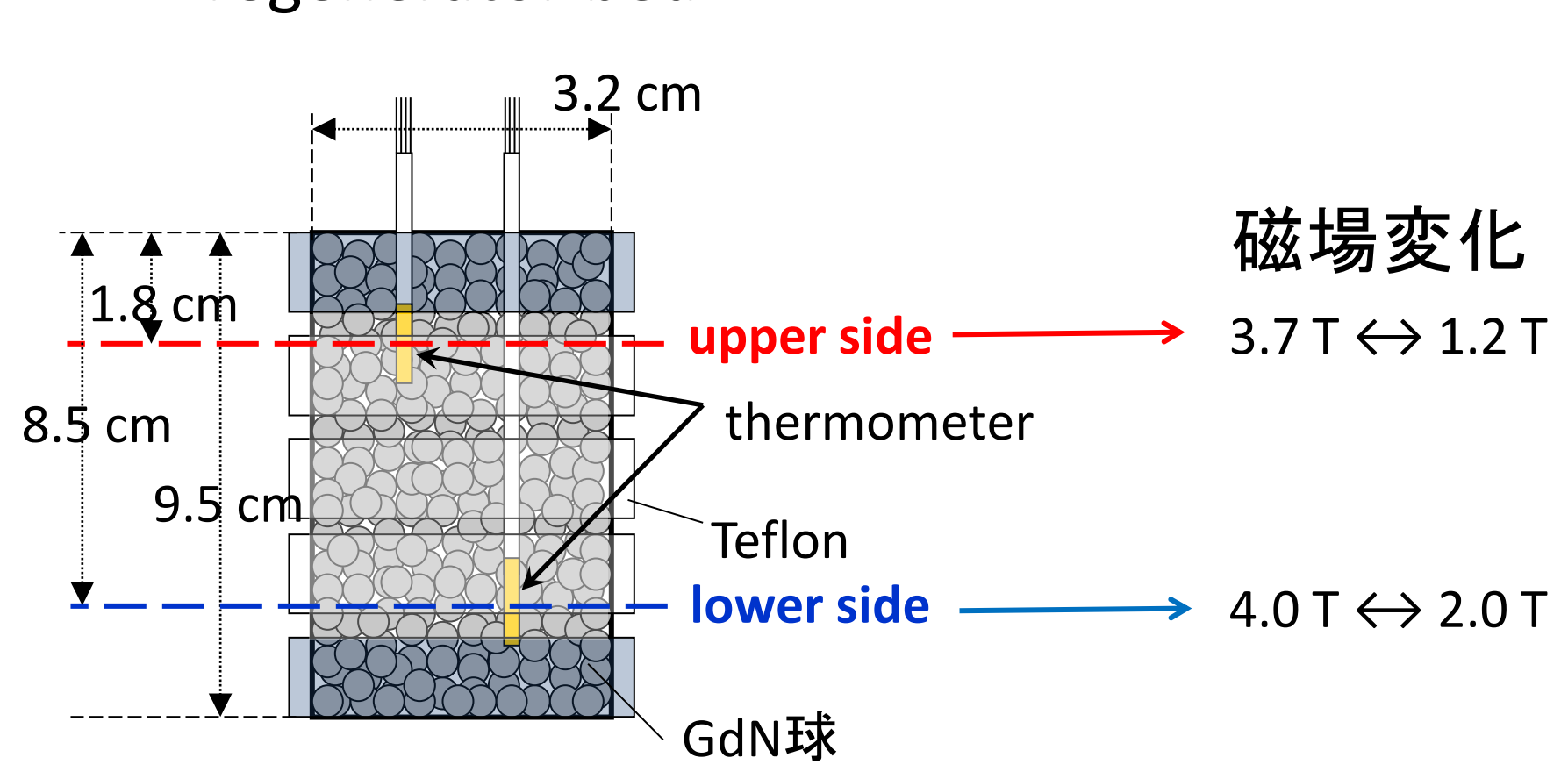
磁気冷凍機を用いてGdN球材料の**性能**を評価する。

磁気冷凍機@NIMS

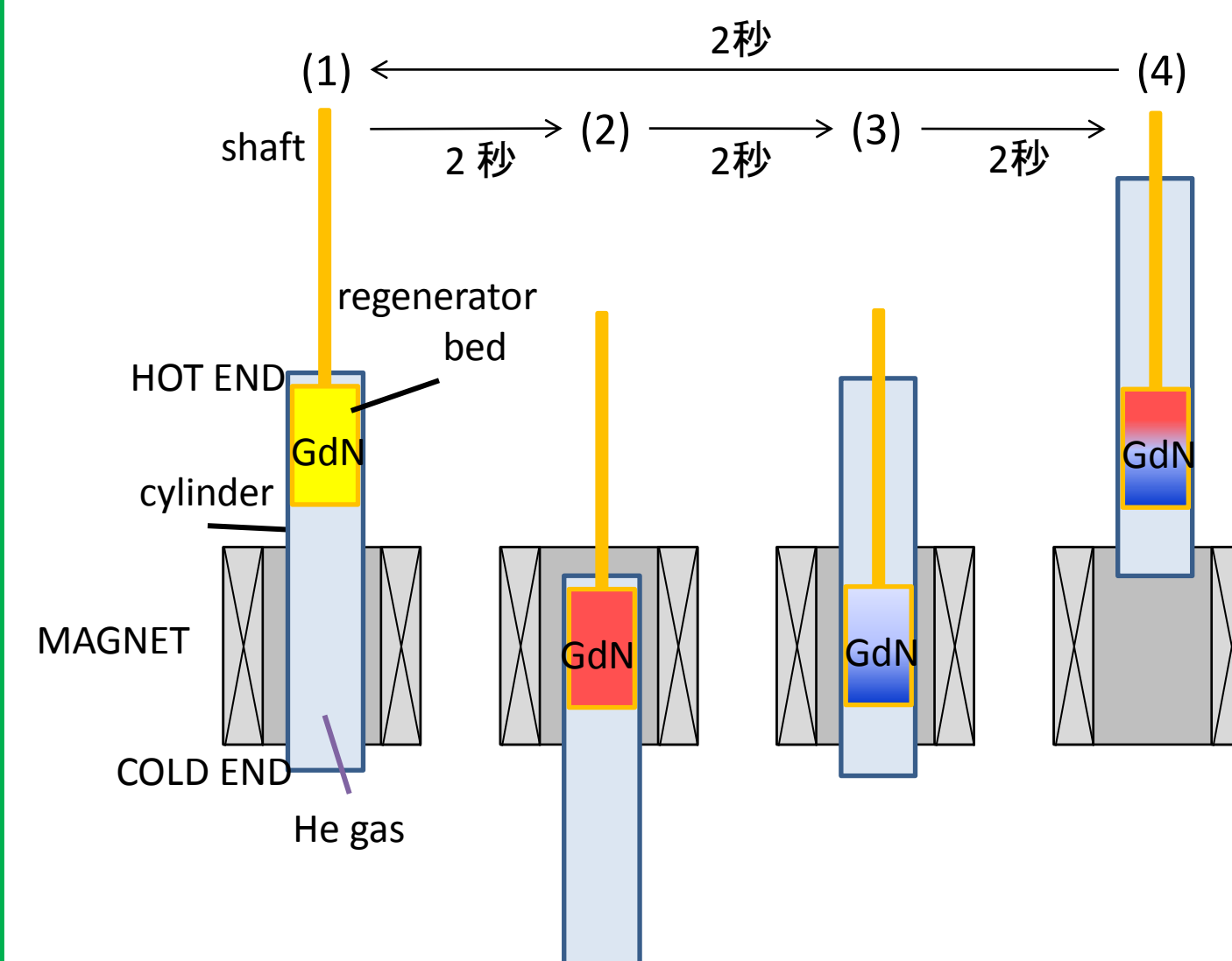


高さ: 約3.5m

regenerator bed



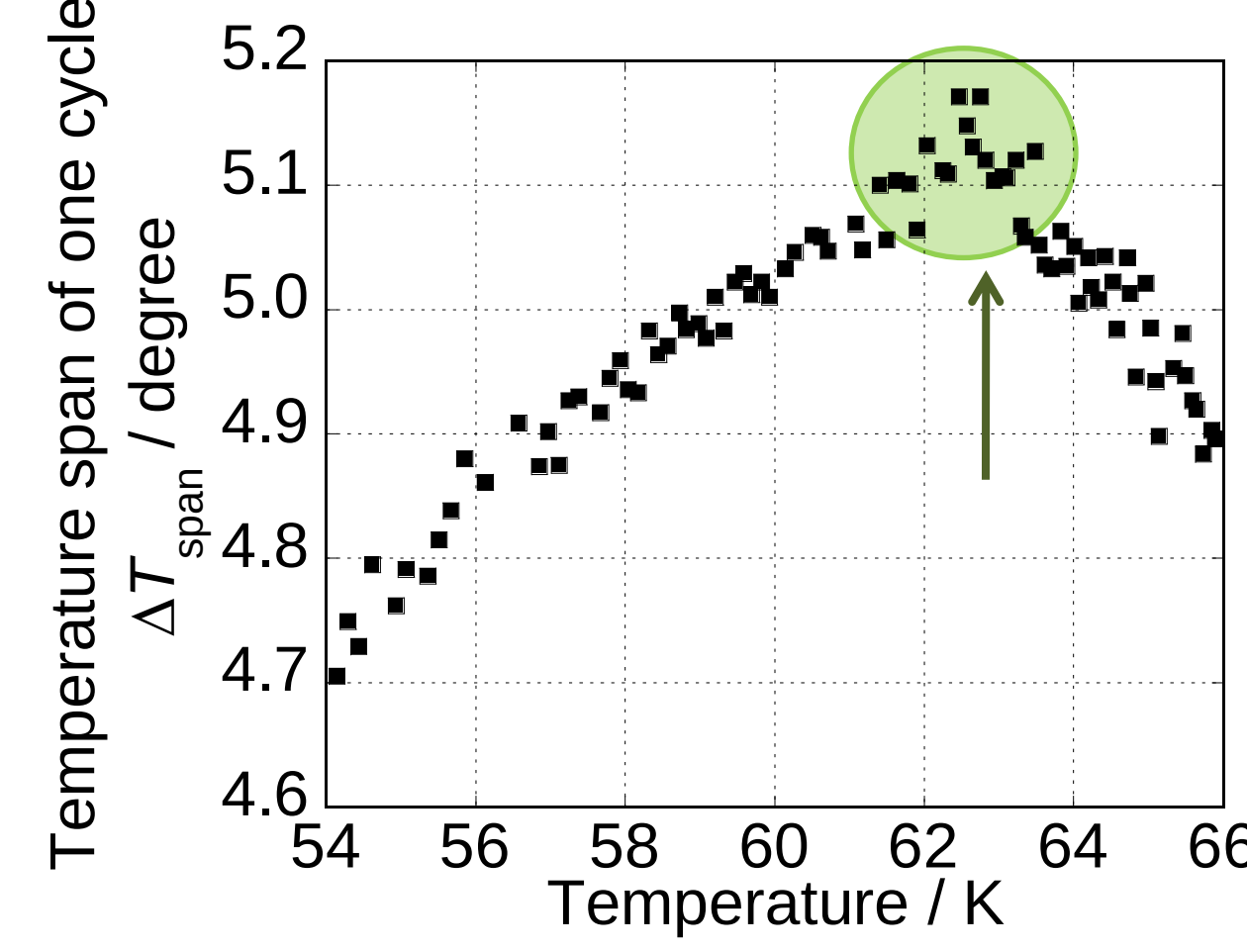
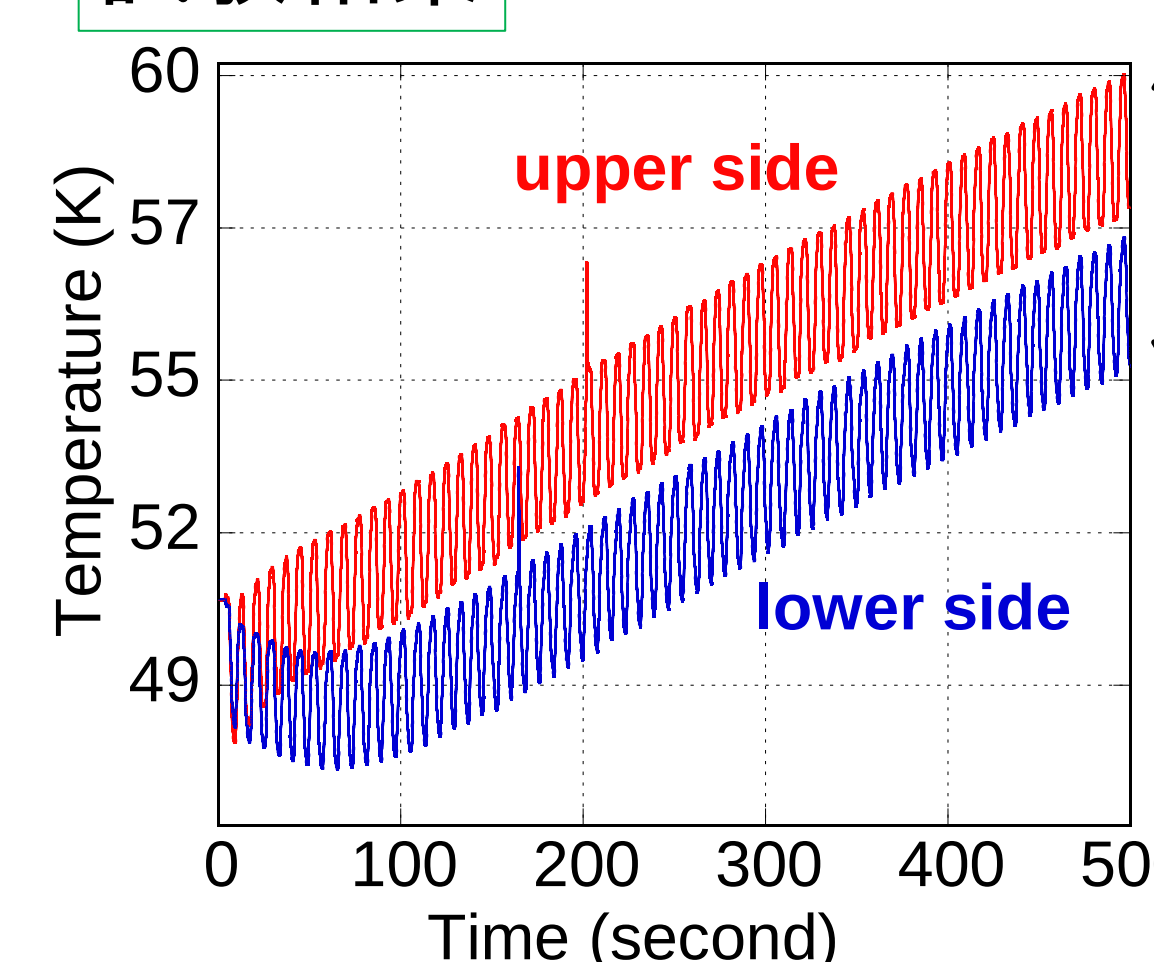
本試験のAMR(Active Magnetic Regenerator)サイクルとその条件



- ※熱交換ガス: He (0.13 MPa).
- ※ガスの流れは、密閉されたシリンダーを試料に対し相対的に動かすことで実現した。
- ※HOT ENDとCOLD ENDでは熱交換は行っていない。

	process	GdN	cylinder
(1)→(2)	励磁	降下	降下
(2)→(3)	cold-to-hot flow	-	降下
(3)→(4)	消磁	上昇	上昇
(4)→(1)	hot-to-cold flow	-	上昇

試験結果



- 冷凍開始後すぐにupperとlowerの温度が分かれ始めた。
- 約63 K(キュリー点)付近において最大5.1 Kの温度差を観測した。
- 56 ~ 66 Kの広い温度域において4.8 K以上の温度差を実現した。

まとめ

- 冷凍試験をするために必要な球形の希土類窒化物を合成することに成功した。
- 蓄冷材として現状のHoN球材料の問題点が粒径の大きさにある可能性を示し、今後のHoN材料の実用化に向けての指針を示した。
- 実用化に向けての第一段階として、球形試料の合成に成功し、磁気冷凍機に装荷することにより、磁気冷凍材料としての能力を評価することができた。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費基盤研究 (A) No. 19206074、科学研究費補助金 (No. 22.726) によって行われました。また、'08 JST 産学共同シーズイノベーション化事業 (顕在化ステージ) は (株) 三徳との共同研究として行われ、同社の中村英次博士と入江年雄氏には希土類金属球を提供して頂きました。