研 究

HIP 法による磁気冷凍材料としての球状 GdN 材料の合成

平山 悠介^{☆1}, 岡田 裕之^{☆1}, 中川 貴^{☆1}, 山本 孝夫^{☆1}, 楠瀬 尚史^{☆2}, 入江 年雄^{☆3}, 中村 英次^{☆3}^{☆1}大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.^{☆2}大阪大学産業科学研究所, 〒567-0047 大阪府茨木市美穂が丘 8-1, [(現): 香川大学].^{☆3}(株)三徳, 〒674-0093 兵庫県明石市二見町南二見 1-28.

Synthesis of Sphere GdN for Magnetic Refrigeration

Yusuke Hirayama^{☆1}, Hiroyuki Okada^{☆1}, Takashi Nakagawa^{☆1}, Takao. A. Yamamoto^{☆1},
Takafumi Kusunose^{☆2}, Toshio Irie^{☆3} and Eiji Nakamura^{☆3}^{☆1}Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.^{☆2}Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.^{☆3}SANTOKU corporation, 1-28 Minamifutami, Futami, Akashi 674-0093, Japan.

Received September 9, 2010

SYNOPSIS

Spherical GdN material with diameter of 0.85 ~ 1.0 mm was synthesized by the hot isostatic pressing (HIP) method aiming at the application to the magnetic refrigeration for hydrogen liquefaction. Conditions of the HIP nitridation starting from metallic Gd spheres were investigated to obtain the spherical GdN materials free from unwanted deformation and/or cracks. We found that slower temperature rising rate, 10 °C/h, around the melting point of Gd metal, 1300–1600 °C, is favorable because it would allow the metallic Gd core to transform into nitride by reacting with nitrogen diffusing from the surface. We have successfully synthesized spherical GdN material of 300 g, which is enough to operate a test device for the magnetic refrigeration. Oxidization degree of this spherical GdN material was investigated by exposing it to air with some controlled humidity. It was found that only 2.5 % of the GdN was degraded after 56 hour exposition to air dried with silica gel.

KEY WORDS

Rare earth nitride, gadolinium nitride, magnetic refrigeration, Hot Isostatic Pressing

1 緒 言

近年のエネルギー環境問題を解決する一つ的手段として水素エネルギーの利用が求められている。これをエネルギーのインフラにまで至らせるためには、効率のよい水素の輸送・貯蔵法が求められる。現在有望な水素の輸送・貯蔵方法としては、液体水素、圧縮水素、水素吸蔵合金、有機ハイドライドが追求されている。この中で最もコンパクトな(質量一、体積一水素密度がともに最大)水素の形態は液体水素である。しかし水素の液化には20 Kという極低温が必要である。そこで、低温でも高効率に冷凍できる技術として磁気冷凍法が期待されている。これは、熱力学第二法則 $Q = T\Delta S$ により磁気エントロピー変化 ΔS が熱量 Q に変わる「磁気熱量効果」を利用する冷凍法である。Fig.1 に磁気冷凍サイクルを示す。外部磁場により一旦揃えた磁気モーメントが断熱消磁により乱雑となる時に磁気エントロピーは増加し磁性体は冷える。この断熱を解放すると磁性体は周りを冷やすことができる。ひ

Fig.1 Magnetic refrigeration cycle.

き続く断熱励磁の後に断熱を解放すれば外部に排熱できる。このような熱サイクルが磁気冷凍法であり、強磁性体のキュリー点近傍で最大の ΔS が得られ、この実現の最大の要件は優れた磁性体の開発である。

希土類窒化物の磁気転移温度は一般に低く、その温度はいずれも窒素液化温度以下である。その中で強磁性を示す物質は、NdN, GdN, TbN, DyN, HoN, ErNであり、そのキュリー温度はそれぞれ $28^{(2)}$, $58\sim 75^{(3-9)}$, $42^{(10)}$, $26^{(11)}$, $18^{(10)}$, $5\text{ K}^{(2)}$ と報告されている。我々はこれらの物質が大きな ΔS をもち、磁気冷凍材料として有望であることを報告してきた¹²⁻¹⁹⁾。さらに、重希土類水素化物は473 K以上で窒素やアンモニアと容易に反応し窒化物を形成する²⁰⁻²²⁾。これは水素化物よりも窒化物の方が熱力学的に安定で窒化物の水素に対する耐性が高いことを示している。実際に、重希土類窒化物を液体窒素温度で水素ガスと接触させても磁気特性には変化がない²³⁾。従って、この物質は水素と直接接して冷凍・液化が可能であるため、水素液化用の磁気冷凍材料として大きな優位性を持つ。

磁気熱量変換材料としての実用化に重要な要素の一つに、磁性材料の成形加工技術がある。例えば、現在蓄冷材に使われている鉛は、直径200~400 μm の球であり、 Er_3Ni のような磁気比熱を利用する磁性蓄冷材もRDP (Rotating Disk Process) 法で球状成形されている。球状化により、高密度充填と冷媒ガスの流動が可能となり、磁性蓄冷材を用いた冷凍機の信頼性が飛躍的に向上し4 K-GM 冷凍機の実用化が促進された。しかし、融点が2900度と非常に高いGdN²⁴⁾をRDPで球状化することは現実的ではない。我々は、窒素ガス中でHIP処理を用い、1 mm厚程度の希土類金属シートでは割れや変形の無い窒化物試料を得て、比熱などの物性測定に成功している¹⁹⁾。しかし同じ条件で球状Gd金属を処理すると、約4割に亀裂や変形が出る問題に直面した。本研究では、磁気冷凍の実証試験装置に供するため、数百グラム単位の金属Gd球を亀裂・割れなくHIP法で窒化するを試みた。

GdNを球状にすることで、その耐久性を向上させる効果も狙った。希土類窒化物の弱点は、大気中の湿気で徐々に加水分解を受けアンモニアを発生し、あるいは酸素と反応しオキシン酸を形成した結果、磁気特性が劣化することにある。これらの生成物相は窒化物からの密度変化が著しいため剥離脱落し、最終的には材料全体が崩壊する。従って、幾何学的な頂点や稜線を持たない球状材料では剥離脱落が抑制されるはずで劣化耐性の向上を期待した。磁気冷凍作動中は水素もしくはヘリウムガスの雰囲気下であるため酸化等による劣化はないが、材料製造後の保管、装荷、保守点検等の作業時の大気暴露の可能性に対応するためにも、この耐性の向上は実用材料として必須である。

2 試料および実験

球状Gd金属(ϕ : 0.85~1.0 mm, 純度99.9%)を出発材料とし窒素雰囲気下でHIP処理を行った。Gd金属球を納めたグラフアイトるつぼの中に、酸素ゲッター剤としてのY金属片を

Moボートに載せて共置した。HIP処理条件を、到達温度(1100~1600 $^{\circ}\text{C}$)、圧力(130, 200 MPa)、昇温速度(10, 70 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$)、保持時間(2, 10 h)と変化させ、Gdの窒化の進行と、変形や亀裂を避ける条件を探索した。

Gd金属をHIP法で直接窒化するこの反応中には、高温高压による金属Gdの相変態、Gd金属中への窒素の固溶・拡散、GdNへの相変態が起こり競合する可能性があるが、この実際を予測を可能とする基礎データは報告されていない。そこでまず、室温でhcp構造であるGd金属の高温での変態温度(200 MPaでは約1240 $^{\circ}\text{C}$ でbcc構造に、1330 $^{\circ}\text{C}$ で溶解)を状態図²⁵⁾から参照し、hcp, bcc, liquidの各相が安定となる温度を到達温度としてHIP処理を行った。そして、得られた処理後の材料の亀裂や変形を、実体顕微鏡で任意の約100個のGdN球試料について観察し、球形維持率を調べた。また、それらの窒化の程度を、PPMS model 6000 (Quantum Design corp.)を用いた室温、2 Tでの磁化測定から評価した。次式による窒化度(Nitridation Degree)を算出し比較した。

$$\text{Nitridation Degree}(\%) = \frac{M_{\text{Gd}} - M_{\text{exp}}}{M_{\text{Gd}} - M_{\text{GdN}}} \times 100 \quad (1)$$

なお、 M_{Gd} , M_{GdN} は300 K, 2 TでのGd, GdNの磁化の値であり、 M_{exp} は合成した試料の磁化の測定値である。この温度、磁場では、 $M_{\text{Gd}} = 77.4$, $M_{\text{GdN}} = 3.64\text{ emu/g}$ であり、高い分解能でGdNの劣化が測定できる。HIP処理時の昇温速度は約70 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ と10 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の2種類、到達温度での保持時間は2時間と10時間の2水準での実験を行った。以上の組み合わせにより12条件(Table 1参照)での実験を遂行した。また、合成したGdN球の大気暴露による劣化の進行挙動を調べるために、制御された湿度の空気のもとに放置した後の酸化の進行の程度を、次式で定義される酸化度を評価することによって調べた。

$$\text{Oxidation Degree}(\%) = \frac{M_{\text{GdN}} - M_{\text{exp}}}{M_{\text{GdN}} - M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} \times 100 \quad (2)$$

Table 1 Synthesis conditions.

ID	Achieving temperature [°C]	Pressure [MPa]	Rate of temperature rise [°C/h]	Holding time [hour]	
a	1100	130	70	2	
b	1200				
c		200			
d		130		10	
e	1270			2	
f		200		10	
g	130				
h	1350	200	70 (~1300°C) 10 (~1400°C)	2	
i	1400				
j	1450				
k	1600				70
l					70 (~1300°C) 10 (~1600°C)

ここで、 $M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}$ は300 K, 2 Tでの Gd_2O_3 の磁化の値である。この温度、磁場では、 $M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 2.66 \text{ emu/g}$ であり、高い分解能でGdNの劣化が測定できる。大気暴露の容器内の湿度をシリカゲルと水で制御し3水準に設定した。それぞれ、飽和水蒸気圧下(H100)、湿度約30%(H30)、シリカゲル乾燥大気(H0)であり、湿度センサー(日置電機株式会社、温湿度ロガー3641)を用いて測定した。保持温度は室温である。

3 結果と考察

到達温度に対して窒化度、球形維持率をプロットした結果をFig.2に示す(条件iとlは除く)。全て昇温速度は70度/hである。到達温度が高くなるに従って窒化度は高くなるが、1400℃を超えると球形維持率は急に低下し、1600℃では40%にまで下がる。以下昇温に沿って詳細に見ていく。1100℃では全く窒化せずGd金属のままであるが、1200℃に到達温度を上げると、最大で40%のGd金属の窒化が確認できた。1270℃においては、保持時間を2時間から10時間に延長しても、窒化は進むものの完全窒化には至らなかった。このようにGd金属のbcc構造への変態点付近の温度では窒素の拡散が遅すぎて、内部まで窒化するには至らない。またGd金属の融点を超える1350℃では1270℃よりもさらに窒化が進行するが、亀裂・変形が試料の3%発生することが確認された。1450℃では、窒化度は97%と大幅に進むが完全窒化にはわずかに至らないにも拘わらず、亀裂・変形が2割弱の球で確認され亀裂の程度は1350℃の時より非常に高まった。1600℃では、完全窒化が達成されるが、亀裂・変形のある球が4割と顕著であった。以上のように、到達温度を高め保持時間を長くすることが完全窒化に必要である一方で、1350℃では亀裂・変形が目立ち始め球形を維持できなくなることがわかった。

この原因を次のように考察し、昇温速度を遅くする対策をとった。HIP処理中には高温高压の窒素ガスがGd金属表面か

ら固溶し球状材料内部に拡散して行き、固溶限を超えたところでGdNに相変態するはずである。しかしGd-N系の状態図、ましてや高压での状態図は報告されていない。そこで希土類の中で既に報告のあるCe-N系状態図²⁶⁾がGd-N系と類似していると考え参照すると、窒素の固溶に伴い融点は上昇する。HIP処理中の昇温速度が、窒素の拡散・固溶による融点上昇を凌ぐと溶融が起こるはずである。球状材料の内部まで窒素が充分拡散するのに時間が足りず、中心に残された金属Gdは溶融し体積膨張(GdNの密度¹⁹⁾は溶融Gdの密度²⁷⁾から約1.25倍に体積膨張すると推測される。)して、外殻に大きな応力を発生させ歪みや亀裂をもたらすと推測される。逆に窒素の拡散が昇温に追従できれば溶融しないはずである。そこで、この液相線を跨ぐと思われる温度領域での昇温速度を下げ、1300~1400℃での昇温速度を10℃/hとし到達温度を1400℃とした。なお、200 MPa下でのGd金属の融点は1330℃である。その結果、亀裂や変形がなく球形が保たれた、なおかつ内部まで完全窒化したGdN球材料を得ることに成功した。

以上はHIP窒化条件を探索するための、少量のGd球(約100 mg, 約30個)をグラファイトのつぼに入れての実験であったが、磁気冷凍試験装置の運転のため約300 gのGdN球が必要であり、より大量にGdN球を合成する必要がある。そのため、グラファイトのつぼを満杯のGd金属球を充填し窒化処理を行う際には、つぼ内にあるはずの温度の分布を考慮し到達温度を1600℃まで上げ、昇温速度は先と同様の10℃/hとした。この結果、窒化度、球形維持率共に実験誤差の範囲で100%のGdN球材料を数百グラム単位で合成することに成功した(Fig.3)。なお、このGdN球材料を物質材料研究機構の磁気冷凍試験装置に実装して50-65 Kの温度範囲で、1.4-3.8 T(高温端)、2.0-4.0 T(低温端)の磁場変化を与え、最大5.1度の温度降下を実証する磁気冷凍試験に成功している²⁸⁾。装置への材料装荷の際には、大気暴露による酸化等の劣化を防ぐため、グローブバッグを用い窒素雰囲気下で行った。また、冷凍試験後、GdN球の酸化度を磁化測定から見積もったとこ

Fig.2 Nitridation degree and Ratio of spheres without crack as a function of the achieving temperature under several condition shown in Table 1 except for the condition of (i) and (l) in Table 1.

Fig.3 Photo of spherical GdNs synthesized under the condition (l) in Table 1 of achieving temperature 1600℃, pressure 200 MPa, rate of temperature rise 70℃/h (~1300℃), 10℃/h (1300~1600℃) and holding time 2 h.

ろ, 全く酸化による劣化は確認されなかった。

このようにして得られたGdN球状材料の大気暴露による酸化度の時間経過を, それぞれの湿度に対して Fig.4 に示した。湿度に対して非常に鋭敏であることがわかる。飽和水蒸気圧のもとでは約6時間で半分が, 30%に湿度を下げると改善はされるものの10時間で一割が酸化してしまう。しかし, シリカゲルによる湿度管理をすれば大気中でも10時間放置しても約1.5%, 56時間後でも2.5%の酸化度に止まることがわかる。従って, ごく一般的な乾燥剤であるシリカゲルを利用して管理した乾燥大気中であれば, 数十分程度の材料装填や保守管理の作業は可能であることが示唆される。さらに, 湿度を十分に下げて窒素などの不活性ガスの雰囲気中で管理すれば, 長期の貯蔵や輸送にも十分耐えるはずで, すでに実用材料の域にあるとも言えるだろう。Gd以外の希土類元素の窒化物を今回の例に倣い, 球状材料とし水素液化のための実用磁気冷凍材料とする実証研究を進めていく予定である。

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, '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), 科学研究費補助金(No. 22.726)によって行われた。

文 献

- 1) R. Omori, et al.: Suiso energy saizensen, national institute of science and technology policy, (2003).
- 2) Vogt and K. Mattenberger: "The magnetism of localized or nearly localized 4f and 5f shells", *Journal of Alloys and Compounds*, **223**(1995)226-236.
- 3) Vendl: "Über die gegenseitige mischbarkeit von LaN, CeN, NdN und GdN", *Journal of Nuclear Materials*, **79**(1979)246-248.
- 4) G. Busch, P. Junod, O. Vogt, and F. Hulliger: "Ferro- and metamagnetism of rare earth compounds", *Physics Letters*, **6** (1963)79-80.
- 5) D.X. Li, et al.: "Magnetic properties of stoichiometric Gd mononitrides", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9** (1997)10777.
- 6) G. Busch: "Magnetic Properties of Rare-Earth Compounds", *Journal of Applied Physics*, **38**(1967)1386-1394.
- 7) J.J. Veyssie, J. Chaussy, and A. Berton: "Chaleurs spécifiques du nitrure de lanthane et du nitrure de neodyme", *Physics Letters*, **13**(1964)29-30.
- 8) W. Stutius: "Spezifische Wärme der Nitride Seltener Erden", *Physik der Kondensierten Materie*, **10**(1969)152-185.
- 9) R. McGuire, R.J. Gambino, S.J. Pickart, and H.A. Alperin: "Magnetic Structure and Exchange Interactions in Cubic Gadolinium Compounds", *Journal of Applied Physics*, **40** (1969)1009-1010.

Fig.4 Oxidization degree of spherical GdN material vs. time under three controlled humidity of about 0% (H0), 30~40% (H30) and 100% (H100).

- 10) R.J. Gambino, T.R. McGuire, H.A. Alperin, and S.J. Pickart: "Magnetic Properties and Structure of GdN and $GdN_{1-x}O_x$ ", *Journal of Applied Physics*, **41**(1970)933-934.
- 11) D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, and T. Suzuki: "Magnetic properties of ferromagnetic GdN", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, **199-200**(1994)631-633.
- 12) D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, and T. Suzuki: "Magnetic properties of ferromagnetic GdN", *Physica B: Condensed Matter*, **199-200**(1994)631-633.
- 13) T.A. Yamamoto, T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, and H. Nitani: "Magnetocaloric effect of rare earth mono-nitrides, TbN and HoN", *Journal of Alloys and Compounds*, **376**(2004)17-22.
- 14) T. Nakagawa, T. Arakawa, K. Sako, N. Tomioka, T.A. Yamamoto, T. Kusunose, K. Niihara, K. Kamiya, and T. Numazawa: "Magnetocaloric effects of ferromagnetic erbium mononitride", *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412** (2006)191-195.
- 15) S. Nishio, T. Nakagawa, T. Arakawa, N. Tomioka, T.A. Yamamoto, T. Kusunose, K. Niihara, T. Numazawa, and K. Kamiya: "Specific heat and thermal conductivity of HoN and ErN at cryogenic temperatures", *Journal of Applied Physics*, **99**(2006)08K901.
- 16) T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, and T.A. Yamamoto: "Magnetocaloric effect of mononitride containing gadolinium and dysprosium $Gd_xDy_{1-x}N$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, **364**(2004)53-58.
- 17) T. Nakagawa, K. Sako, T. Arakawa, N. Tomioka, T.A. Yamamoto, K. Kamiya, and T. Numazawa: "Magnetocaloric effects of binary rare earth mononitrides, $Gd_xTb_{1-x}N$ and $Tb_xHo_{1-x}N$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412**(2006) 187-190.
- 18) Y. Hirayama, N. Tomioka, S. Nishio, N. Kusunose, T. Nakagawa, K. Kamiya, T. Numazawa, and T.A. Yamamoto: "Magnetocaloric

- effect, specific heat and adiabatic temperature change of $\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)", *Journal of Alloys and Compounds*, **462**(2008)L12-15.
- 19) Y. Hirayama, T. Nakagawa, T. Kusunose, and T.A. Yamamoto: "Magnetocaloric effects of binary rare earth nitrides", in *Material Research Society symposium proceedings*, **1050** (2008)152-157.
- 20) Y. Hirayama, T. Nakagawa, T. Kusunose, and T.A. Yamamoto: "Magnetocaloric Effect of Rare Earth Nitrides", *IEEE Transactions on Magnetics*, **44**(2008)2997-3000.
- 21) R. Kieffer, P. Ettmayer, and S. Pajakoff: "Über Mononitride und stickstoffreichere Nitride der Seltenerdmetalle (Mitt. I)", *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **103**(1972)1285-1298.
- 22) D.P. Schumacher and W.E. Wallace: "Magnetic Characteristics of Some Lanthanide Nitrides", *Inorganic Chemistry*, **5**(1966) 1563-1567.
- 23) D.E. LaValle: "Preparations of nitrides and phosphides of rare-earth metals", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **24** (1962)930-934.
- 24) T. Arakawa, T. Nakagawa, K. Sako, T.A. Yamamoto: Abstracts of CSJ Conference, **69**(2003)57.
- 25) Gin-ya Adachi: *SCIENCE OF RARE EARTH*, kagakudojin, (1999)457.
- 26) "Kinzoku data book", maruzen, (1984)412.
- 27) K.A. Gschneidner, Jr., and M.E. Verkade, IS-RIC-7, Rare Earth Information Center, Iowa State Univ., Ames, IA, 30-31, (1974).
- 28) T. Ishikawa, J. Okada, P.F. Paradis, and Y. Watanabe: "Thermophysical Property Measurements of Liquid Gadolinium by Containerless Methods", *International Journal of Thermophysics*, **31**(2010)388-398.
- 29) Y. Hirayama, H. Okada, T. Nakagawa, T.A. Yamamoto, T. Kusunose, T. Numazawa, K. Mastumoto, T. Irie, and E. Nakamura: "Experimental study of Active Magnetic Regenerator (AMR) composed of spherical GdN", *International Cryocooler conference 16th*, to be published.