エリクソン磁気冷凍用 RAI_2 系複合磁性体の 試作と基本特性

Preparation of a High Density Complex Type Magnetic Mixture of RAI_2 System for Ericsson Magnetic Refrigerator and Its Fundamental Characteristics

佐橋政司・丹生ひろみ・東海陽一・猪俣浩一郎・橋本巍洲*・葛原 徹*
友清彬昶**・矢山秀樹**

(株)東芝, 総合研究所川崎市幸区小向 (〒210)

*東京工業大学理学部応用物理学科, 東京都目黒区大岡山 (〒152)

**九州大学教養部物理教室, 福岡市中央区六本松 (〒810)

M. Sahashi, H. Niu, Y. Tohkai, K. Inomata, T. Hashimoto*, T. Kuzuhara*,
A. Tomokiyo** and H. Yayama**

Toshiba R & D Center, Toshiba Corporation,
Komukai, Saiwai-ku, Kawasaki, 210

*Dept. of Appl. Phys., Faculty of Science, Tokyo Inst. of Tech.,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

**Faculty of Education, Kyushu Univ.,
Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka, 810

A complex type magnetic mixture of RAI_2 system (where R denotes rare earth ions) for Ericsson type magnetic refrigerator is investigated. Previously, the authors reported the magneto-caloric effects of stoichiometric RAI_2 system and concluded that this system is a hopeful candidate for the Ericsson type magnetic refrigerant in the temperature range above 10 K.

In this paper, the preparation method of a complex type RAI_2 magnetic system, which is a high density mixture of its components in grain size scale, is described. Desirable characteristics for the Ericsson type refrigerants, such as an almost temperature independent magnetic entropy change ΔS_M and a high thermal conductivity, are found to be realized in this system.

I. 序 論

磁場と温度の関数である磁気エントロピーの変化 $\Delta S_M(T, H)$ を利用して冷却を行う磁気冷凍は, 作業物質磁性体に印加する磁場を制御することにより気体冷凍に比べ約 10^3 倍に濃縮されたエントロピーの制御が可能であり, さらに可逆サイクルが使用できることから小型で高効率の冷凍法として期待を集めている. この冷凍法に関する研究では, 現在低温工学分野で, 高効率小型ヘリウム液化冷凍機の開発が急務であるという背景及び具体的に冷凍機を構成する際には, 動作, 機構が単純であるという理由から, 10 K 以下の極低温領域を対象とし

たカルノー方式の研究が盛んに行われている^{1),2)}.

しかしながら, その冷凍温度域を 20 K 近く, あるいはそれ以上に拡大する, 例えば液体窒素温度 (~ 77 K) からのヘリウム冷凍機を考えた場合, 10 K 以下のカルノー方式で多用されているような等方的弱反強磁性体 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)³⁾ の常磁性領域と 5 テスラ程度の磁場を用いる限り, スピン系の熱励起エネルギー $\sim kT$ (k : ボルツマン定数, T : 温度) が, スピン単位の外磁場 H による分裂幅 $g\mu_B H$ (g : g 因子, μ_B : ボア磁子) より大きくなるので, 等温磁化 $\rightarrow$ 断熱消磁 $\rightarrow$ 等温消磁 $\rightarrow$ 断熱磁化過程より成るカルノーサイクルでは不可能となる. g 因子に大きな異方性を有し, 有効 g 値の最大値が 10 と大きい

Dy₃Al₅O₁₂ (DAG) 単結晶⁴⁾を用いると 10 K を越える温度域において GGG を上回る磁気エントロピー変化 ΔS_M が得られるが、20 K 以上ではやはり ΔS_M が低下するため冷凍は不可能となる。この領域においては、強磁性体作業物質を使用するという便法がある。しかしこの場合も 20 K 近くなると格子エントロピー S_L が無視できなくなり、磁性体の格子負荷を除去可能なエリクソンサイクルを用いた蓄冷方式⁵⁾を採用する必要がある。エリクソンサイクルとは、等温磁化及び等温消磁の二つの過程を二種類の等磁場過程で結ぶものであり、蓄冷器を用いてサイクルを構成する。すなわち、等温磁化で放熱した後の等磁場過程においては、蓄冷器との熱交換により、スピン系 $S_M(T, H)$ の温度変化分のみでなく、格子系 $S_L(T)$ の変化分をも除去し、磁性体の温度を冷凍温度にまで下げ、等温消磁(吸熱)過程後の等磁場過程では、先に蓄冷器が除去したエントロピーを再び磁性体に戻し、出発時の状態へ返し 1 サイクルが完結するものである。

著者らは、このような蓄冷型磁気冷凍方式及びそれに適した磁性体の検討を行い、磁性体としては、 RAI_2 系 (R: Er, Ho, Dy, Tb, Gd) 強磁性体が有望であることを明らかにしてきた⁶⁾。 RAI_2 系の一つである $ErAl_2$ の磁気エントロピー変化 $\Delta S_M (=S_M(0\text{ T})-S_M(5\text{ T}))$ の温度依存性は強磁性転移温度(～12 K) 近傍で鋭いピークを作り、その値は 10 K 以上で GGG に比べ約 3 倍と大きい。このことは、強磁性交換相互作用を有する強磁性の磁気転移点近傍を利用することにより、冷凍温度域の拡大が可能であることを示している。この RAI_2 は、R サイトの固溶体を含め、R を Er から Gd まで変化させてもラベス型 ($MgCu_2$) の結晶構造を有し、RKKY 理論通り、その磁気転移点は de Gennes 因子に比例し、12 K から 160 K まで連続的に変えることが可能である。

本論文は、磁気冷凍の冷凍温度域拡大に不可欠な蓄冷方式(エリクソンサイクル)を可能とする RAI_2 系複合磁性体を研究することを目的とし、複合化により、冷凍温度域において $\Delta S_M(T, H)$ が一定値である理想エリクソンサイクルを実現可能であることを、積層体モデル実験より明らかにするとともに、数ミクロンの結晶粒レベルでの複合化による混合磁性多結晶体及び高熱導金属との複合化による熱特性の改善について検討した結果を報告する。

2. エリクソン磁気冷凍サイクル

エリクソン磁気冷凍機は、Fig. 1 に示すように、磁場の供給源である超電導磁石、磁性体と熱交換しその格子

Fig. 1 Heat cycle in Ericsson magnetic refrigerator, (a) isothermal magnetizing process (0→5 T) (b) iso-magnetic field cooling process (5 T) (c) isothermal demagnetizing process (5→0 T) (d) isomagnetic field heating process (0 T).

Fig. 2 Entropy-temperature diagram, schematic drawing.

負荷を除去する蓄冷器そして作業物質磁性体とから構成される⁵⁾。等温磁化過程 (Fig. 1 (a) において $Q_H = \theta_2 \cdot \Delta S_M(\theta_2: \text{高温端の温度})$ なる熱量を等温的に高温端に排熱(放熱)した後、蓄冷器を磁性体と熱交換しながら上昇させ格子エントロピーの温度変化分 ΔS_L に対応した熱量を蓄冷器へ放熱し、磁性体を冷却 (Fig. 1 (b): 等磁場冷却)、蓄冷器下端にて今度は $Q_L = \theta_1 \cdot \Delta S_M(\theta_1: \text{低温端の温度})$ なる熱量を低温端より吸熱した (Fig. 1 (c), 等温消磁) 後蓄冷器を下降し先に磁性体より吸熱した熱量を磁性体に戻す等磁場過程 (Fig. 1 (d) を経て磁性体を出発時の状態に戻すサイクルを繰り返すことにより冷凍を行うものである。この冷凍サイクルを磁性体のエントロピー線図上の熱サイクルで示すと、Fig. 2 の $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ のとき 0, 5 T の 2 種類の等磁場過程を含むエリクソンサイクルとなる。このようなサイクルにおいては 2 種類の等磁場過程における蓄冷器との熱収支、すなわち等磁場冷却過程で磁性体より蓄冷器に放熱される熱量 Q_{BC} と等磁場加熱過程で蓄冷器から磁性体に戻される熱量 Q_{DA} との間に次のような等式が成り立つ必要がある。

$$Q_{BC} = Q_{DA} = \overline{BCEH} = \overline{ADFG} = \theta_1 \Delta S_L + \frac{\theta_2 - \theta_1}{2} \Delta S_L \quad (1)$$

上記関係式が成り立つ場合、磁性体と蓄冷器との熱収支がバランスし、外部仕事 $W(=ABCD=\Delta S_M \cdot (\theta_2 - \theta_1))$ に対し、 $Q_L(=DCEF=\theta_1 \cdot \Delta S_M)$ の熱仕事だけで冷凍され、カルノー効率を満たすことが可能となる。

このような理想エリクソンサイクルを実現するために磁性体が具備しなければならない特性として、「サイクルを構成する温度範囲（冷凍温度域）で磁気エントロピー変化 ΔS_M が一定で温度依存性がない」ことが要求される。しかし通常の強磁性体では磁気転移点近傍で鋭いピークを作り、大きな温度依存性を示し、上記特性を満たすことはできない。そこで著者らは、磁気転移点の異なる複数の RAI_2 を複合化した混合体は、各々の混合比 α_i で各々の磁気エントロピー変化 $\Delta S_M(T)$ を分配し、特定の温度域において温度依存性のない定エントロピー特性を持ち得ると考え、そのモデル実験を行うとともに、温度勾配を有する蓄冷器との熱交換、広い冷凍温度域におけるエントロピー特性の等価性を可能とする高密度混合磁性多結晶体の作製方法及びその基本特性を検討した。

一方、エリクソンサイクルに用いる磁性体として要求される特性には上記エントロピー特性のほかに熱伝導度がある。磁気冷凍の場合、磁性体に高密度に凝縮されたエントロピー変化により磁性体自身が吸発熱するほか、エリクソンサイクルでは等磁場過程における蓄冷器との熱交換の問題があり、その伝熱特性は蓄冷器の構成材料である鉛と少なくとも同程度は必要である。 RAI_2 の一つである $DyAl_2$ ($DyAl_{2.2}$ 焼結体)⁷⁾、鉛及び高熱伝導金属である金の熱伝導度⁸⁾を Fig. 3 に示す。 RAI_2 の熱伝導度は鉛に比べ1けた小さく、カルノー方式で多用されている GGG 単結晶より2けた小さい値である。磁性体の熱伝導度が悪い場合には熱は磁性体内に蓄積され、理想エリクソンサイクルを大きく変形することになり、冷凍温度幅及び出力の著しい低下をもたらす。

著者らは前述の混合磁性多結晶体の粒境界に高熱伝導金属がネットワーク状に存在するような複合体を作製することにより、熱伝導特性を改善することが可能と考え、電算機シミュレーションにて複合設計の指針を得るとともに無電解メッキ法による金被覆粉末を用いた高熱伝導複合体の作製及びその基本特性を同時に検討した。

3. 積層焼結体を用いたモデル実験⁹⁾

複数の RAI_2 を複合化することにより、エリクソンサイクルに適した温度依存性を持つ ΔS_M が得られるのか否かを調べる目的で積層焼結体を作製した。焼結性の観点

Fig. 3 Thermal conductivity of $DyAl_2$ ($DyAl_{2.2}$ sintered compound), Lead (Pb) and Gold (Au).

より Al rich 組成である $RAI_{2.2}$ ⁷⁾ をアーク溶解後、約 3 μm 程度までボールミルにて粉砕した。化学量論組成の RAI_2 のエントロピー特性を用い、複合体のエントロピー特性を推定し、 ΔS_M 一定の定エントロピー特性が得られる積層比を選定した。 $ErAl_{2.2}$, $HoAl_{2.2}$, $(Ho_{0.5}Dy_{0.5})Al_{2.2}$ 微粉末を各々別々にアセトンと混合、スラリー状とした後順次プレス金型中に充てん、各境界が平坦な3層構造とした後1 ton/cm²の圧力でプレス成形し、3層成形体を得た。得られた成形体をアルゴン雰囲気中にて焼結した(1105°C×1 H)。各積層を構成する磁性体のモル比は、 $(ErAl_{2.2})_{0.312}(HoAl_{2.2})_{0.198}(Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al_{2.2})_{0.490}$ とした。積層体断面をSEM-EDXにて線分析を行った結果、積層方向の希土類元素相互拡散層は70 μm 程度と各層厚(2~6 mm)に比べ無視できるものであった(1~3%)。上記積層体を用い磁場中にて比熱を測定し、下記関係式より無磁場及び磁場中のエントロピー $S(T, H)$ を求めた。

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT \quad (2)$$

電子比熱の無視できる温度領域における磁性体のエントロピー $S(T, H)$ は、

$$S(T, H) = S_M(T, 0) + \Delta S_M(T, H) + S_L(T) \quad (3)$$

と表すことができる。ここに $S_M(T, 0)$ は無磁場の磁気エントロピー、 $\Delta S_M(T, H)$ は磁場を印加したときの磁気エントロピーの変化量、 $S_L(T)$ は格子エントロピーである。Fig. 4 に複合モデル積層体の磁気エントロピー変化 $\Delta S_M(0 \rightarrow 5 T)$ を示す。

$$(ErAl_{2.2})_{0.312}(HoAl_{2.2})_{0.198}(Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al_{2.2})_{0.490}$$

積層体は、10~40 Kの温度範囲に渡って ΔS_M 一定の定エントロピー特性を示し、かつその一定値は約 0.1 J/K·cm³と20 Kからのヘリウム液化が確認されているDAG単結晶、20 Kでの磁気エントロピー変化量を上回

Fig. 4 Temperature dependence of magnetic entropy change, induced by a magnetic field of 5 T.

るものである。

4. 混合磁性多結晶体の作製とその基本特性

前章で複数の RAl_2 より成る複合体のエントロピー変化 ΔS_M は、

$$\Delta S_M(T) = \sum \alpha_i \Delta S_{M,i}(T) \quad (4)$$

となることを複合モデル積層体にて示した。本章では、エントロピー分布の均一性、等方性に優れ、エントロピー特性が加工、破損などにより影響を受けないミクロンオーダー（結晶粒レベル）での異なる磁性（例えば磁気転移点）の混合を検討する。

Fig. 5 に混合磁性多結晶体の組織モデルを示す。この混合磁性多結晶体とは、異なる磁性をもつ物質が結晶粒の単位（数ミクロン）で分離独立して存在し、かつ100%近い高密度な混合体である。このような混合体の作製を試み、その特性を調べた。混合体の作製は、各粒の分離独立（無拡散状態）を調べることに主眼を置き、磁気転移点の異なる ErAl_2 ($\theta_F \approx 12$ K), DyAl_2 ($\theta_F \approx 61$ K) を用いて行った。各合金をアーク溶解後ジェットミル粉砕し、2~3 μm 微粉末を得、ミキサーにて6時間混合し、所定の混合粉とした。混合比は等モルとした。成形法としては音速レベルの伝播速度をもつ数十万気圧の圧縮応力波にて瞬時に高密度成形可能な衝撃加圧成形を採用した。衝撃成形は円筒法を用い、Fig. 6 に示すような装置内筒内に上記混合粉末を予備充てん後、真空封入した。爆撃は2段爆撃とした（予備充てん率40~50%）。衝撃エネルギーの強度（衝撃波速度、粒子速度、圧力）を装薬係数を変えることにより変化させ、最適爆撃条件（装薬係数、充てん率、粉末粒径）を決定した。予備爆撃と本爆撃の装薬係数の組合せが34/34、または18/63のとき、良好な成形体を得ることができた（成形体充てん率95%）。Photo. 1 に得られた衝撃成形体 ($\text{ErAl}_2/\text{DyAl}_2$) 及び740℃で熱処理後のSEM像を示す。この成形体の各結晶粒をEDXを用いてスポット分

Fig. 5 Schematic drawing of the microstructure of mixed-magnetic polycrystal.

Fig. 6 Experimental assembly for shock compaction, cylinder method.

析したところ、 DyAl_2 と ErAl_2 は各々分離独立して存在し、この分離独立性は、衝撃成形時に導入された内部応力 (≈ 400 MPa) を熱処理にて除去した後も保持されていることが分かった。また熱処理後の成形体組織は、成形時に生じた極微細粒子が再配列（拡散）したより緻密な混合組織となる（充てん率97%）。

Fig. 7 に衝撃成形体及びそれに熱処理を施した後の弱磁場交流帯磁率の温度依存性を示す。両者ともに DyAl_2 , ErAl_2 の磁気転移点近傍で帯磁率が極大を示した後減少する傾向を示した。この帯磁率の減少過程における温度微分の極小より各々の磁気転移点を求めると、衝撃成形体では16.8 K と 62.7 K であった磁気転移点は、熱処理後も14.6 K, 60.9 K と DyAl_2 , ErAl_2 の各磁気転移点に近い値であった。この両者の弱磁場帯磁率の温度特性の傾向の違いは、臨界温度近傍のスピン相関距離、相互拡散の程度（微小領域、サブミクロンオーダー）がある程度反映された結果となっており、エントロピー特性の詳細な検討が必要であるが、爆撃成形のような衝撃成形法を用いることにより、数ミクロンの結晶粒レベルでの磁性の複合化が可能となるとの結果が得られた。

このような混合磁性多結晶体は、エントロピー分布の均一性、等方性の面で優れており、加工精度、広い温度勾配中での使用が要求されるエリクソン磁気冷凍用として実用性の高いものである。

Photo. 1 Microstructures of the shock compacted DyAl₂/ErAl₂ mixed-magnetic polycrystal and the annealed one.

5. 高熱伝導金属との複合化による熱特性の改善

前章で述べたような衝撃成形により作製した混合磁性多結晶体は、結晶粒レベルの磁性の複合化を可能とし、高密度である。しかしその充てん率は熱処理後においても97%と、Al richの焼結体並みであり、熱伝導度の向上は期待できない。また伝熱特性の面からは、粒境界が熱抵抗となることが予想される。そこでこの粒境界に高熱伝導金属をネットワーク状に配した複合体の検討を行った。

Fig. 8 に示すような正方形モデル（2次元、3次元は立方体モデル）を用い、図中Bの部分にDyAl₂であり、その周りを金を取り囲んでいるとし、ポアソン方程式

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (5)$$

を有限要素法により計算した。ここに k_x, k_y, k_z は x, y, z 方向の熱伝導度、 T は温度である。有限要素法は、各要素間で温度は連続であること、各要素内の温度は線型に変化することの二つの仮定によりガラーキン法にて電算機シミュレーションを行った。その結果をFig. 9に金の体積%の関数として示す。熱伝導度はDyAl₂で規格化した値である。図中 $\lambda_{\max}, \lambda_{\min}$ は、層状複合体(DyAl₂/Au)における金に平行方向の熱伝導度と直角方向の熱伝導度であり、複合体の最大と最小熱伝導度を表す。DyAl₂の周りを金で取り囲んだ正方形モデルの熱伝導度は、16.7体積%程度の金との複合化により一けたの改善され鉛と同程度になることが分かった。またその時の金とDyAl₂層との厚みの比 $a/b=1/10.4$ となる。

Fig. 7 Temperature dependence of susceptibility, χ_{ac} , of the same polycrystal as in Photo. 1.

Fig. 8 Schematic drawing of the calculation model, used in computer simulation by finite element method.

Fig. 9 Calculation results of thermal conductivity for DyAl₂/Au composite.

Photo. 2 Microstructures of the shock compacted DyAl₂/ErAl₂ mixed-magnetic polycrystal, including Gold thin film layer in grain boundary.

これらの計算結果を基に、複合体の作製を試み、その熱伝導度を測定した。混合磁性多結晶体の粒界の改質を目的とし、前章と同じ衝撃成形法を用いた。DyAl₂, ErAl₂微粉末に各々別々にあらかじめ無電解メッキ法により金被覆を施した後、混合、衝撃成形した（充てん率

Photo. 3 SEM image of Gold skeleton in both surface and cross section of the surface deep etched polycrystal, same as in Photo. 2.

Fig. 10 Thermal conductivity of the same polycrystal as in Photo. 2.

50%, 装薬係数: 予備焼挫 18, 本爆挫 63). 成形体の SEM 像を Photo. 2 に示す. 10 体積% 金の場合には, 成形体中の粒境界がかなり明りように認められ, 充てん率も 95% 強と成形性の向上は顕著でないが, 16.7 体積% 金を含む複合体は, 衝撃成形性も著しく改善され, 理論密度に近い高密度充てんとなり, DyAl₂ または ErAl₂ の結晶粒を金を取り囲んだ計算モデルに近い混合磁性多結晶体が得られた. この複合体中の金の連続性 (ネットワーク) を調べる目的で 50% ナイタルにて RA1₂ のみをエッチングし, 金の状態を SEM で調べた. その SEM 像を Photo. 3 に示す. 金は表面及び断面ともに連続的につながっており, 三次元のネットワークを形成していることが分かった. このように良好な成形体を得られた 16.7 体積% 金を含む混合磁性多結晶 (DyAl₂/ErAl₂ // Au) の熱伝導度を Fig. 10 に示す. 熱伝導度は計算から予想された値 (400 mW/cm·K) までは改善されないものの, 70 K で 170 mW/cm·K と計算値の 50% 程度にまで改善された. 予想値との差は, 金の厚み

の一樣性, 不連続性, 衝撃成形時に導入される歪などが考えられ現在検討中である.

6. 結 論

衝撃成形法にて作製した混合磁性多結晶は, 結晶粒レベルで磁気転移点が異なり, モデル実験にて実証されたような複数の RA1₂ を適当に選択することにより, ΔS_M一定の定エントロピー特性を実現可能とする. また本多結晶体の粒境界に高熱伝導金属を配することにより, 熱伝導度は 1 けた近く改善される. このような複合体は, エントロピー分布の均一性, 等方性の面で優れており, 磁気冷凍のごとく磁性体内部での吸発熱を利用する場合に, 特にその効果は顕著となるものと考えられる.

今後このような複合体を用いたエリクソン磁気冷凍試験を行い, 冷凍特性を実証して行く予定である.

本研究は, 昭和 60 年, 61 年度の科学技術振興調整費による「超伝導・極低温基盤技術に関する研究」の一環として行われたものである.

文 献

- 1) C. Delpuech, R. Beranger, C. Bon Mardion, G. Clandet and A. A. Lacaze; *Cryogenics*, **21**, 579 (1981).
- 2) H. Nakagome, N. Tanji, O. Horigami, T. Numazawa and T. Hashimoto; *Adv. Cryog. Eng.*, **29**, 583 (1984).
- 3) T. Hashimoto, T. Numazawa, Y. Watanabe, A. Sato, H. Nakagome, O. Horigami, S. Takayama and M. Watanabe; *Proc. of ICEC*, **9**, 26 (1982).
- 4) R. Li, T. Numazawa, T. Hashimoto, A. Tomokiyo, T. Goto and S. Todo; *Adv. Cryog. Eng.*, **32**, 287 (1986).
- 5) K. Matsumoto *et al.*; *Proc. of ICEC '86*.
- 6) T. Hashimoto, K. Matsumoto, T. Kurihara, T. Numazawa, T. Tomokiyo, H. Yayama, T. Goto, S. Todo and M. Sahashi; *Adv. Cryog. Eng.*, **32**, 279 (1986).
- 7) M. Sahashi, H. Niu, K. Inomata, T. Hashimoto and T. Kuzuhara; *J. Less Comm. Metal*, to be published.
- 8) Y. S. Touloukian *et al.*; *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 1, "Thermal Conductivity", 132 (1970).
- 9) 橋本, 葛原, 佐橋, 猪俣, 友清, 矢山: *低温工学*, **21**, 288 (1986).

1986 年 12 月 23 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録