

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 希土類窒化物の合成と磁気冷凍材料としての評価  |
| Author(s)    | 平山, 悠介  |
| Citation     |   |
| Issue Date   |   |
| Text Version | none  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/11094/58316">http://hdl.handle.net/11094/58316</a> |
| DOI          |   |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

|            |   |
|------------|---|
| 氏名         | ひら やま ゆう すけ<br>平 山 悠 介                                    |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学)   |
| 学位記番号      | 第 24613 号   |
| 学位授与年月日    | 平成23年3月25日  |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻                       |
| 学位論文名      | 希土類窒化物の合成と磁気冷凍材料としての評価                                    |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教 授 山本 孝夫<br>(副査)<br>教 授 上西 啓介 教 授 西嶋 茂宏 准教授 中川 貴 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 第一章 序論

水素液化を目指した磁気冷凍材料としての希土類窒化物の合成とその評価に係わる本研究の背景と意義について述べた。対象とした冷凍温度域 (77~20 K) において、希土類窒化物の磁気エントロピー $\Delta S$ は他の競合材料に比べ大きく、磁気冷凍材料として優れた特性を有している。しかしながら、実際の冷凍サイクルに至らせることを考えた場合、材料評価の指標として $\Delta S$ だけでは不十分である。本論文の目的を、新たな指標も加え希土類窒化物を磁気冷凍材料として総合的に評価し、球状加工した希土類窒化物を磁気冷凍機に装荷し、冷凍効果を実証することに設定した。

### 第二章 希土類窒化物の基礎物性

HIP法により合成した稠密な試料を用い、磁化、比熱、熱伝導度、電気抵抗率を測定した。二元系窒化物は、その希土類元素組成の変化により、連続的にキュリー点 $T_C$ を制御できることを示した。 $T_C$ をde Genne因子で整理することを試み明瞭な比例性を見出し、希土類窒化物の磁性は主に最近接希土類原子間の交換相互作用によって発現していることを指摘した。また、熱伝導度は低温でもステンレスと同程度の比較的高い値を持つことを見出した。

### 第三章 希土類窒化物の磁気熱量効果

前章で報告した詳細な物性値から、 $\Delta S$ に加え $RCP$  (Relative Cooling Power)、断熱消磁温度変化 $\Delta T_{ad}$ 、断熱消磁温度変化が5 K以上確保できる温度幅 $\Delta T_{5K}$ を算出した。これらの指標から総合的に判断しても、他材料に比べ希土類窒化物の磁気冷凍材料としての優位であることを示した。また、測定した電気抵抗率から計算されるAMR (Active Magnetic Regenerator) サイクル中での渦電流損失は無視できるほど小さいことを示した。希土類窒化物の様々な磁場でのエントロピー曲線から数値計算を行い、AMRサイクルを用いた磁気冷凍機の冷凍効率を試算した結果、現在使用されている気体冷凍法に比べ冷凍効率は非常に高く、希土類窒化物材料が水素液化による磁気冷凍に有望であることを示した。

### 第四章 GdNの酸化耐性と球状GdNの合成

HIP法で合成した球状のGdNは炭素熱還元法により合成した多孔質のGdNやHIP法で合成した直方体形状のGdNに比べ酸化速度が顕著に遅く、さらに低温度に管理すれば大気中でも、56時間後においても酸化を2.5%程度に抑えることを示した。また、磁気冷凍試験に必要な300 g (約10万個) のGdN球を割れ亀裂なく得るためのHIP処理の

最適条件を見出し、試験材料を得た。

## 第五章 磁気冷凍試験

AMRサイクル型磁気冷凍機にGdN球材料を実装し、54 - 66 Kの温度範囲で、1.4 - 3.7 T (高温端)、2.0 - 4.0 T (低温端)の磁場変化を与えて冷凍試験を行った。その結果、最大5.1度の温度巾を実測した。これは、比熱測定結果より得られた最大の断熱消磁温度変化 $\Delta T_{ad}$ の約1.5倍の温度幅であり、AMRサイクルが有効に稼働していることを示した。また、GdNが磁気冷凍材料としての物性測定から予想される性能を有していることを実証した。

## 第六章 結言

希土類窒化物の磁気冷凍材料としての能力 ( $\Delta S$ 、 $RCP$ 、 $\Delta T_{ad}$ 、 $\Delta T_{5K}$ )、また、それらの結果を用いて数値計算により冷凍効率を評価した結果から、希土類窒化物は磁気冷凍材料として非常に有望であることを示した。また、希土類窒化物の中からGdNを選択し、磁気冷凍試験を行い、物性を反映した温度巾を実測し、希土類窒化物の磁気冷凍材料としての冷凍効果を実証した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、液体窒素温度から 20K までの温度域で水素を冷却し液化するための磁気冷凍材料として、磁気エントロピー変化 $\Delta S$ が大きいため優位とされていた希土類窒化物について、基礎物性データを蓄積し冷凍サイクル効率に係わる複数の指標を含めて総合評価すると共に、磁気冷凍機に実材料を装架し実施した実証試験の結果を記述している。

主な成果は以下のように要約できる。

(1) 熱間等方加圧法 (HIP 法) により得た稠密な試料で測定した磁化データから、二元系での組成変化を含めて強磁性キュリー点  $T_c$  の連続的な変化を測定している。そしてその  $T_c$  が、対象とする温度域に渡って変化しており de Gennes 因子への比例性を示すことから、この強磁性が最近接希土類原子間の交換相互作用に起因することを指摘している。また、殆ど報告が無かった希土類窒化物の磁場中での比熱、電気抵抗率、熱伝導度の測定を行っている。

(2) 従来から報告のあった  $\Delta S$  に加えて、磁場中比熱測定の結果から  $RCP$  (Relative Cooling Power)、断熱消磁温度変化  $\Delta T_{ad}$ 、この  $\Delta T_{ad}$  が 5 K 以上確保できる温度幅  $\Delta T_{5K}$  の三つを評価指標として加え総合的に判定した結果、やはり希土類窒化物は磁気冷凍材料として他材料より優位であることを示している。また、測定された電気抵抗率から AMR (Active Magnetic Regenerator) 磁気冷凍サイクル中での渦電流損失を計算し、これが無視できるほど小さいことを示している。さらには、比熱測定から得たエントロピー曲線から AMR サイクルによる水素液化システムの冷凍効率を数値計算した結果、現有技術の気体冷凍法に比べて非常に高い冷凍効率を得られることを示している。

(3) 希土類窒化物の一例としての GdN の球状材料を HIP 法で合成し、その大気暴露時の酸化速度が同法による立方体材や炭素熱還元法で得た多孔質材よりも顕著に遅いこと、また乾燥剤で湿度を管理すれば大気中で 56 時間放置しても 2.5 %程度の劣化に抑制されることを示している。また、磁気冷凍試験に必要な 300 g (約 10 万個) の GdN 球を割れや亀裂なく得るため HIP 処理条件を最適化し磁気冷凍試験に材料を供している。

(4) AMR サイクル型磁気冷凍機に GdN 球材料を実装し、54 - 66 K の範囲で、1.4 - 3.7 T (高温端)、2.0 - 4.0 T (低温端)の磁場変化を与えて試験を行い、最大 5.1 度の温度巾を実測している。これは、比熱測定結果より評価した  $\Delta T_{ad}$  の最大値の約 1.5 倍であり、AMR 磁気冷凍サイクルが有効に稼働したことを示すとともに、GdN の物性値から期待される磁気冷凍性能を有していることを実証している。

以上のように、本論文は物性測定から希土類窒化物の磁気冷凍材料としての複数の新たな評価指標 ( $\Delta T_{ad}$ 、 $\Delta T_{5K}$ 、 $RCP$ ) を抽出し他材料と比較するとともに、それらを用いた数値計算による冷凍効率の評価を行い、水素液化用の磁気冷凍材料としての優位性を明らかにしている。加えて、希土類窒化物の中から GdN を選択し、磁気冷凍試験を実施し物性から期待される冷凍温度巾を実測しており、希土類窒化物の磁気冷凍材料としての有効性を実証するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。