

A3-13

200年の歴史を持つ冷凍技術を新しく塗り替える磁気冷凍材料の開発

藤田麻哉（産総研）

現在、空調に用いられる蒸気圧縮方式は、冷媒の気化/液化を利用して熱サイクルを形成する。この技術の歴史は非常に長いため、真の源流も不確かであるが、諸説の中でもリマークすべきは、ファラデーによる1823年の密閉系での圧力に依存した相変化観察¹⁾であろう。以後、原理的には大きなゲームチェンジはなく、冷媒選定とサイクル効率向上が主な技術革新の中心であった。冷媒として、初期には、アンモニアなどの有害性や可燃・爆発性が課題で、これらを回避した極端な高圧を必要としないフロン類の出現は画期的であった。しかしオゾン層への影響が明らかになり、工業技術の地球規模の（悪）影響に人類が気づく一助にもなった。また、オゾン保護対策した代替フロンでは、今度は巨大温室効果係数のため撤廃を余儀なくされている。このように蒸気圧縮向け冷媒選定は、結果的に、技術の恩恵では補えない弊害の代替が側面にあり続けた。

この200年近い蒸気圧縮技術の歴史と並行して注目されてきたのが、固体を利用した冷凍技術である。すでに1920年代には、磁気双極子と熱との相関が指摘されていたが、磁場に反応しない格子振動の熱負荷を克服するためには、蒸発/液化(1次転移)に相当する1次転移の利用が求められた。ことに室温では格子振動負荷が大きいので、磁気1次相転移物質が必須であったが、多くの磁性体は緩慢な2次転移を示すので候補は限定された。講演者らが注目してきたのは、室温で遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異相転移を示す $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 化合物²⁾である。本系は、水素化により転移温度を室温以上に設定できる。水素化による調整は、Fe3d磁性に関連し、他の方法では室温以上に明瞭な1次相転移を実現できない。材料内の水素総量は室温近傍で利用する限り、長期保持しても離脱等の濃度変化はないが、早い拡散速度と化学ポテンシャルの磁気状態依存のために偏析が生じる。この不利益はあっても、他の方法では1次転移を保って転移温度上昇が不可能なので、現在では、水素サイトを全て充満して偏析を抑え、動作温度設定は希土類およびFeの置換で対応している。典型例としては $(\text{La},\text{R})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}$ (R = Ce, Pr)のような5元系+水素が現在の開発対象である。民生用冷房・冷凍を実現する上で重要な課題は、駆動磁場の低減と、ベッドと呼ばれる材料搭載部のデザインである。磁気冷凍材料探索の草生期にはベンチマーク磁場は2T以上の大きな値であったが、実用には永久磁石が対応可能な1T程度より低い値が望まれる。また、材料を粉碎して詰めた状態で搭載すると、熱交換が不十分であったり圧力損失が増大する。このため、人為的に熱交換流路を形成した部材化が有利である。ただし、加工対象は磁気熱量材料そのものであり、脆性のある化合物について磁気特性を壊さずに精密造形する技術が必要となる。低磁場駆動は世界的な潮流であり、講演者らもレシピ開発により1T以下の領域で駆動する材料候補を見出している³⁾。また、ベッド加工も積層造形の進展と相まって新しい技術展開も視野に入ってきた⁴⁾。このように磁気冷凍の技術展開は、社会実装を意識した段階に近づいており、さらなる加速化が期待される。

1) M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. London **1823**, 113, 160. (実際に“圧縮液化による人為冷却”を明言したのは、同報後半のS. Davyによるコメント)

2) A. Fujita et al., Phys. Rev. B **2003**, 67, 104416.

3) A. Fujita, Acta Mater. **2019** 169, 162.

4) K. Imaizumi, A. Fujita et al, Mater. Design **2022**, 217, 110651.

PROFILE

藤田麻哉（産業技術総合研究所 上級主任研究員）

学歴・職歴：'97 東北大 工学研究科 博士課程終了、'97~'00 学振PD、'00~'02 東北大 助教、'02~'14 東北大 准教授、'14~'22 産総研 研究チーム長、'23~産総研 上級主任研究員、専門分野：磁性材料、固体蓄熱材料、所属学会：日本金属学会、日本物理学会