

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77484
(P2010-77484A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	W	4 K O 1 7
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 O 3 D	4 K O 1 8
F 2 5 B	21/00	(2006.01)	F 2 5 B	21/00	A	
B 2 2 F	9/10	(2006.01)	B 2 2 F	9/10		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2008-246378 (P2008-246378)
(22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号
(74) 代理人 100088487
弁理士 松山 允之
(74) 代理人 100119035
弁理士 池上 徹真
(72) 発明者 加治 志織
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
(72) 発明者 斉藤 明子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

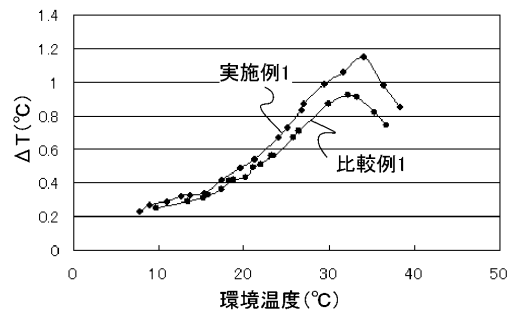
(54) 【発明の名称】 磁気冷凍用磁性材料、磁気冷凍デバイスおよび磁気冷凍システム

(57) 【要約】

【課題】 製造が容易で、かつ、AMR方式の磁気冷凍に好適な、高い磁気冷凍特性を有する $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 系の磁気冷凍用磁性材料およびこれを用いた磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システムを提供する。

【解決手段】 主相となる $NaZn_{13}$ 型結晶構造を有する $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相と、CeFeSi型結晶構造を有する $La(Fe, Co)Si$ 相とを含有し、前記 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相の体積占有率が70%以上であり、最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子であることを特徴とする磁気冷凍用磁性材料およびこれを用いた磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システム。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

主相となる NaZn_{13} 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相と、
 CeFeSi 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相とを含有し、
 前記 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相の体積占有率が70%以上であり、
 最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子であることを特徴とする磁気冷凍用
 磁性材料。

【請求項2】

NaZn_{13} 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相と、
 CeFeSi 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相とを含有し、
 X線回折パターンにおいて前記 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相のメインピークの回折
 強度を I_1 、前記 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相のメインピークの回折強度を I_2 としたとき
 、 $I_2 / (I_1 + I_2) > 0.1$ であり、
 最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子であることを特徴とする磁気冷凍用
 磁性材料。

10

【請求項3】

$\text{La}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Co}_y\text{Si}_z$ ($4 < x < 15 \text{ at. } \%$, $0 < y < 10 \text{ at. } \%$, $3.5 < z < 23.5 \text{ at. } \%$) で表記される組成を有することを特徴とする請
 求項1または請求項2記載の磁気冷凍用磁性材料。

【請求項4】

液体冷媒を用いる磁気冷凍デバイスであって、
 磁性材料が充填された熱交換容器と、
 前記磁性材料への磁場の印加および除去を行う磁場発生手段と、
 低温側熱交換部と、
 高温側熱交換部と、
 前記熱交換容器、前記低温側熱交換部および前記高温側熱交換部を接続して形成され、
 前記液体冷媒を循環させる冷媒回路を備え、
 前記磁性材料の少なくとも一部が請求項1ないし請求項3いずれか一項に記載の磁気冷
 凍用磁性材料であることを特徴とする磁気冷凍デバイス。

20

【請求項5】

請求項4記載の磁気冷凍デバイスと、
 前記低温側熱交換部に熱的に接続される冷却部と、
 前記高温側熱交換部に熱的に接続される排熱部と、
 を備えることを特徴とする磁気冷凍システム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気熱量効果を有する磁気冷凍用磁性材料、およびこれを用いた磁気冷凍デ
 バイス、磁気冷凍システムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

現在、人間の日常生活に密接に関係する室温域の冷凍技術、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、
 室内冷暖房などの大半は、気体の圧縮膨張サイクルを使用している。しかし、気体の圧縮
 膨張サイクルに基づく冷凍技術に関しては、特定フロンガスの環境排出に伴う環境破壊が
 大きな問題となり、代替フロンガスについてもその環境への影響が懸念されている。この
 ような背景から、環境リスクの低い自然冷媒 (CO_2 、アンモニアなど) やイソブタンな
 どを用いた取り組みも行われており、作業ガスの廃棄に伴う環境破壊の問題がない、安全
 でクリーンでかつ効率の高い冷凍技術の実用化が求められている。

【0003】

50

このような環境配慮型でかつ効率の高い冷凍技術の一つとして、磁気冷凍への期待が高まり、室温域を対象とした磁気冷凍技術の研究開発が活発化してきている。磁気冷凍技術は、1881年にWarburgによって見出された鉄(Fe)における磁気熱量効果の基本原則としている。磁気熱量効果とは、断熱状態で磁性物質に対して外部印加磁場を変化させると、その磁性物質の温度が変化する現象である。物理的には、磁性物質内部の磁気スピン系のエントロピーが変化に伴い、電子系と格子系との間でエネルギーの移動が起こり、結果として磁性物質の温度が変化すると説明される。

【0004】

1900年代前半には磁気熱量効果を有する $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ に代表される常磁性塩および常磁性化合物を用いた冷凍システムが開発された。しかし、これは20K以下の極低温領域に適用されるものが中心であり、超伝導磁石による10T程度の磁場が必要であった。

10

【0005】

1970年代以降になると高温領域での磁気冷凍の実現にむけて強磁性物質における常磁性状態と強磁性状態間の磁気転移を利用した研究が盛んに行われ、今日に至っている。これらの研究の結果として、常温域を対象とした有用な冷凍方式としてAMR方式(Active Magnetic Regenerative Refrigeration)が提案され、Pr、Nd、Dy、Er、Tm、Gdなどのランタン系列の希土類元素単体、Gd-Y、Gd-Dyのような二種類以上の希土類合金系材料、 $Gd_5(Ge, Si)_4$ 系物質、MnFe(P, As)系物質、Mn(As, Sb)系物質、 $La(Fe, Si)_{13}$ 系物質等の磁性材料が提案されている。特に、 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 系物質は、低い磁場で比較的大きな磁気エントロピー変化が得られ、温度に対するヒステリシスもほとんどないため、磁気冷凍材料として有望である。

20

【0006】

$La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相を生成するためには、まずLa、Fe、Si、Co等の原材料を化学量論比で調整した後、アーク溶解法や高周波溶解法等で溶解して一体化する。しかしながら、LaとFeは金相学的に完全非固溶系であるため、単純な溶解工程を経ただけではFeリッチな相とLaリッチな相との二相に分離してしまう。前者はSiを含み、Feを主たる構成元素とするbcc結晶構造を有するFe合金相(以下 - Fe相とも記す)である。後者はSiを含有し、Laを主たる構成元素とする相である。

30

【0007】

アーク溶解法や高周波溶解法等の単純な溶解工程では、Feリッチ相とLaリッチ相の粗大な結晶相が互いに複雑に入り組んだ金属組織を呈する(例えば特許文献1参照)。続いて、この一体化合金を約900~1100程度の温度で長時間に亘って熱処理することによって、元素の相互拡散に基づいて $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相が徐々に生成される。このように、一般的な溶解法を適用したバルクの $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相の生成工程は、比較的高温での熱処理が不可欠である。そして、金属組織が粗大化している場合、長期間の熱処理が必要となる難点を有している。

【0008】

$La(Fe, Si)_{13}$ 相の生成工程における長時間の熱処理を不要とするために、例えば特許文献2には液体急冷法によるリボンの作製工程を適用することが記載されている。また、特許文献1にはB、C、P、As、Se、Sb、Te、Bi、PoおよびAtから選ばれる少なくとも1種の半金属元素を含む磁気冷凍材料が記載されている。ここでは、BやC等の半金属元素を1.8原子%以上5.4原子%以下の範囲で添加することによって、溶解鑄造直後から75体積%以上の $La(Fe, Si)_{13}$ 相を生成している。

40

【0009】

一方で、AMR方式等の磁気冷凍に適用するためには、磁性材料は実用的な球状粒子形状に加工されていることが望ましい。これには、溶解により作製した母合金を熱処理して $La(Fe, Si)_{13}$ 相を生成してから小片化する方法と、母合金を小片化してから熱処理して $La(Fe, Si)_{13}$ 相を生成する方法がある。これらのうち、前者の方法で

50

は熱処理後の母合金を粉砕する等して小片化するため、粉砕形状によっては磁気冷凍材料の充填率が低下する等の欠点がある。さらに、破砕時の応力で小片内部にクラック（亀裂）が入って脆くなるため、磁気冷凍動作中に微粉化して動作の阻害を引き起こす等の問題が生じる。

【0010】

合金材料（母合金）を溶融して小片化する方法としては、一般的にアトマイズ法、回転ディスク法（RDP法）、回転電極法（REP法）等が知られている。これらの方法で作製した球状粒子に熱処理を施して $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相を生成することによって、AMR方式等の磁気冷凍に好適な球状粒子（磁気冷凍材料粒子）を得ることができる。特に、坩堝中での母合金の溶融工程を経ることなく、球状粒子を作製することが可能な回転電極法は、 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 系物質をAMR方式等の磁気冷凍に適用する際の球状粒子の製造方法として好適である。回転電極法によれば、真球に近い球状粒子を効率よく製造することができる反面、母合金の偏析が作製粒子にも強く反映されてしまうという問題点があった。

10

【特許文献1】特開2004-099928号公報

【特許文献2】特開2004-100043号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

このように、従来の $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 系磁性材料では小片化する際の母合金の偏析による粒子間の組成偏析と、粒子の組織粗大化により、製造に長時間を要し、その表面状態が悪化するという問題があった。また、これにより作製された球状粒子では、その製造時の粒子ごとの組成のばらつきに基づいて、 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相の含有率およびエントロピー変化のピーク温度等にばらつきが生じる。このため球状粒子を容器に充填してAMR方式の磁気冷凍に適用した場合には、磁気熱量効果に関して動作最適温度がばらついて、熱サイクル試験では十分な冷凍効果を得ることができないという問題があった。

20

【0012】

本発明は、上記事情を考慮してなされたものであり、その目的とするところは、製造が容易で、かつ、AMR方式の磁気冷凍に好適な、高い磁気冷凍特性を有する $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 系の磁気冷凍用磁性材料およびこれを用いた磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システムを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の第1の態様の磁気冷凍用磁性材料は、主相となる $NaZn_{13}$ 型結晶構造を有する $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相と、 $CeFeSi$ 型結晶構造を有する $La(Fe, Co)Si$ 相とを含有し、前記 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相の体積占有率が70%以上であり、最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子であることを特徴とする。

【0014】

本発明の第2の態様の磁気冷凍用磁性材料は、 $NaZn_{13}$ 型結晶構造を有する $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相と、 $CeFeSi$ 型結晶構造を有する $La(Fe, Co)Si$ 相とを含有し、X線回折パターンにおいて前記 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相のメインピークの回折強度を I_1 、前記 $La(Fe, Co)Si$ 相のメインピークの回折強度を I_2 としたとき、 $I_2 / (I_1 + I_2) > 0.1$ であり、最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子であることを特徴とする。

40

【0015】

上記第1または第2の態様の磁気冷凍用磁性材料において、 $La_x Fe_{100-x-y} Co_y Si_z$ ($4 < x < 15 \text{ at. } \%$, $0 < y < 10 \text{ at. } \%$, $3.5 < z < 23.5 \text{ at. } \%$) で表記される組成を有することが望ましい。

【0016】

50

本発明の一態様の磁気冷凍デバイスは、液体冷媒を用いる磁気冷凍デバイスであって、磁性材料が充填された熱交換容器と、前記磁性材料への磁場の印加および除去を行う磁場発生手段と、低温側熱交換部と、高温側熱交換部と、前記熱交換容器、前記低温側熱交換部および前記高温側熱交換部を接続して形成され、前記液体冷媒を循環させる冷媒回路を備え、前記磁性材料の少なくとも一部が上記第1または第2の態様の磁気冷凍用磁性材料であることを特徴とする。

【0017】

本発明の一態様の磁気冷凍システムは、上述の磁気冷凍デバイスと、前記低温側熱交換部に熱的に接続される冷却部と、前記高温側熱交換部に熱的に接続される排熱部と、を備えることを特徴とする

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、製造が容易で、かつ、AMR方式の磁気冷凍に好適な、高い磁気冷凍特性を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 系の磁気冷凍用磁性材料およびこれを用いた磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システムを提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

(第1の実施の形態)

本発明の第1の実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、主相となる NaZn_{13} 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相と、 CeFeSi 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相とを含有している。ここで、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相の磁気冷凍用磁性材料における体積占有率が70%以上である。そして、最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子である。また、本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は - Fe相も含有している。

20

【0020】

なお、本明細書中、主相とは磁気冷凍用磁性材料粒子を構成するすべての結晶相および非結晶相の中で体積占有率が最も高い相であることを意味する。ここで、磁気冷凍用磁性材料中の相の体積占有率は断面SEM写真から、個々の粒子の各相の占める面積の、粒子断面積全体に対する比率を求め、10粒程度の粒子の平均を求めることにより見積もることが可能である。また、粒子の最大径の測長は、目視下でのノギス等、あるいは、顕微鏡下での直接観察や顕微鏡写真での測定によることで評価可能である。

30

【0021】

本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相を主相とし、磁気冷凍用磁性材料における体積占有率が70%以上とすることで、常温域において、低い磁場で比較的大きな磁気エントロピー変化が得られる。したがって、この材料は大きな冷凍温度差を実現できる高い磁気冷凍特性を有している。高い磁気冷凍特性を実現する観点からは、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相の磁気冷凍用磁性材料に占める体積占有率が80%以上であることが望ましい。

【0022】

また、本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子であることにより、AMR方式の磁気冷凍に好適である。液体冷媒を用いた磁気冷凍デバイスが高い冷凍能力を実現するためには、熱交換容器の内部に充填される磁性材料と液体冷媒の熱交換が十分に行われ、高い熱交換効率を実現することが重要である。

40

【0023】

そして、磁性材料と液体冷媒の熱交換が十分に行われるよう、磁性材料の高充填率を保ちつつ、液体冷媒の流路を確保する必要がある。このためには、磁気冷凍用磁性材料は略球状であることが望ましい。また、粒径を小さくして磁性体粒子の比表面積を大きくすることが好ましいが、粒径が小さすぎると冷媒の圧力損失が増大する。したがって圧力損失を小さくし、かつ熱交換効率を良好に保つために、本実施の形態の磁性体粒子は、最大径が0.1mm以上2mm以下とする。

50

【0024】

また、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相を70%以上含有する本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、そのままAMR方式の磁気冷凍で最も使用しやすい粒子形状をもつことから、製造工程の複雑さを低減させることができる。

【0025】

さらに、本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、その製造の際に、粒子ごとの組成が安定するという利点がある。これにより、多数の粒子を粒子群としてAMR方式の磁気冷凍デバイスに用いる際に、粒子の組成ばらつきに起因する冷凍特性の低下を抑制することが可能となる。

【0026】

磁性材料製造の際の熱処理の高温による粒子表面性の悪化および長期化による低効率を低減し、かつ、粒子ごとの組成を安定させる観点からは、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相以外の相の体積占有率が10%程度あることが望ましい。

【0027】

また、本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、組成式 $\text{La}_x\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Co}_y\text{Si}_z$ ($4 < x < 15 \text{ at. \%}$, $0 < y < 10 \text{ at. \%}$, $3.5 < z < 23.5 \text{ at. \%}$)で表記される組成を有することが望ましい。磁気冷凍用磁性材料の組成は数g分の粒子でプラズマ発光分光分析を行うことによって求めることが可能である。

【0028】

La の含有量が 4 at. \% 未満または 15 at. \% 以上をこえると、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相を形成することができない余剰分が残りやすく、70%以上の体積占有率を確保できないと考えられる。 La の含有量は 7 at. \% 以上 10 at. \% 以下の範囲とすることがより好ましい。また、 Si の含有量が 3.5 at. \% 未満であっても $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相を持つ粒子の生成効率が低下する。また、 Si の含有量が 23.5 at. \% を超えると磁気冷凍材料粒子の特性が低下する。 Co の含有量は磁気転移温度制御の観点から 10 at. \% 以下が望ましい。ただし、 Co が含有されていることは、強磁性転移温度(T_c)を室温域にするために必要である。

【0029】

次に、本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料の製造方法について説明する。まず、 La 、 Fe 、 Co 、 Si の各原料を $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ の化学量論比となるように混合し原料混合物を作製する。この原料混合物を高周波溶解炉で溶解し鑄型によって柱状母合金を作製する。この柱状母合金は、 Fe リッチな相と La リッチな相とで構成されている。

【0030】

次に、この柱状母合金を用いて、回転電極法により球状粒子を作製する。そして、この球状粒子を、 Ta 箔に包み、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 程度の真空度の Ar 雰囲気中で石英管封入した。そして1030で一週間の熱処理を施し、 Fe リッチな相と La リッチな相を反応させ、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相を形成する。この際、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相の体積占有率が15%以下となるよう条件が設定される。このようにして、本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料が製造される。

【0031】

この製造方法において、母合金の粗大な二相分離状態に起因して球状粒子の組成比にばらつきが生じ、これが磁気冷凍材料粒子の特性低下要因となる。すなわち、粗大な Fe リッチ相と La リッチ相とが一部偏析した金属組織を有する母合金を用いて回転電極法で球状粒子を作製すると、球状粒子毎の組成のばらつきが大きくなる。

【0032】

このような状態の球状粒子に熱処理を施しても球状粒子の組成ばらつきに基づいて磁気冷凍材料粒子の特性ばらつきが大きくなり、また元素の相互拡散が起こりにくくなるために、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相などが多く残り、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相の生成効率も低下するという難点を有する。

10

20

30

40

50

【0033】

例えば、粗大なF eリッチ相とL aリッチ相とが一部偏析した金属組織を有する母合金を用いて作製した磁気冷凍材料粒子（球状粒子）は、その組成ばらつきに基づいてエントロピー変化のピーク温度等にばらつきが生じる。このような球状粒子を容器に充填してA M R方式の磁気冷凍に適用した場合には、粒子毎のばらつきに基づいて、磁気熱量効果に関しても動作最適温度がばらついて、熱サイクル試験では十分な冷凍効果を得ることができない。

【0034】

したがって、原料混合物を高周波溶解炉で溶解し柱状母合金を作製する際に、冷却速度を大きくして、F eリッチ相とL aリッチ相の組織が微細に入り組んだ柱状母合金を作製することが重要となる。冷却速度を大きくするには、例えば、鑄型の形状を冷却速度が大きくなるような形状にする方法がある。

10

【0035】

（第2の実施の形態）

本発明の第2の実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、 NaZn_{13} 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相と、 CeFeSi 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相とを含有する。ここで、X線回折パターンにおいて前記 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相のメインピークの回折強度を I_1 、前記 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相のメインピークの回折強度を I_2 としたとき、 $I_2 / (I_1 + I_2) > 0.1$ である。そして、最大径が0.1mm以上2mm以下の略球状の粒子である。

20

【0036】

本実施の形態の磁気冷凍用磁性材料は、第1の実施の形態の磁気冷凍用磁性材料と組成の特定の方法が異なる以外は同様である。したがって、第1の実施の形態と同様の作用、効果を有している。

【0037】

（第3の実施の形態）

本発明の第3の実施の形態の磁気冷凍デバイスは、液体冷媒を用いるA M R方式の磁気冷凍デバイスである。そして、磁性材料が充填された熱交換容器と、磁性材料への磁場の印加および除去を行う磁場発生手段と、低温側熱交換部と、高温側熱交換部を備えている。さらに、熱交換容器、低温側熱交換部および高温側熱交換部を接続して形成され、液体冷媒を循環させる冷媒回路を備えている。そして、熱交換容器に充填された磁性材料の少なくとも一部が、第1または第2の実施の形態の磁気冷凍用磁性材料である。磁性材料について、第1または第2の実施の形態と重複する内容については記載を省略する。

30

【0038】

図2は、本実施の形態の磁気冷凍デバイスの模式的構造断面図である。この磁気冷凍デバイスは、液体冷媒として、例えば水を用いる。熱交換容器10の低温端側には低温側熱交換部21が、高温端側には高温側熱交換部31が設けられている。そして、低温側熱交換部21と高温側熱交換部31の間には、冷媒の流れる方向の切り替え手段40が設けられている。さらに冷媒輸送手段である冷媒ポンプ50が切り替え手段40に接続されている。そして、熱交換容器10、低温側熱交換部21、切り替え手段40、高温側熱交換部31は、配管によって接続され、液体冷媒を循環させる冷媒回路を形成している。

40

【0039】

熱交換容器10には、磁気熱量効果を有する第1または第2の実施の形態に記載した磁性材料12が充填されている。熱交換容器10の外側には、水平移動可能な永久磁石14が磁場発生手段として配置されている。

【0040】

次に、図2を用いて本実施の形態の磁気冷凍デバイスの動作の概略を説明する。熱交換容器10に対向する位置（図2に示す位置）に永久磁石14が配置されると、熱交換容器10内の磁性材料12に対して磁場が印加される。このため、磁気熱量効果を有する磁性材料12が発熱する。この時、冷媒ポンプ50と切り替え手段40の動作により、液体冷

50

媒を熱交換容器 10 から高温側熱交換部 31 に向かう方向に循環させる。磁性材料 12 の発熱により温度の上昇した液体冷媒により、温熱が高温側熱交換部 31 に輸送される。

【0041】

その後、永久磁石 14 を熱交換容器 10 に対向する位置から移動し、磁性材料 12 に対する磁場を除去する。磁場を除去することで、磁性材料 12 は吸熱する。この時、冷媒ポンプ 50 と切り替え手段 40 を動作により、液体冷媒を熱交換容器 10 から低温側熱交換部 21 に向かう方向に循環させる。磁性材料 12 の吸熱により冷却された液体冷媒により、冷熱が低温側熱交換部 21 に輸送される。

【0042】

永久磁石 14 の移動を繰り返し、熱交換容器 10 内の磁性材料 12 に対する磁場の印加・除去を繰り返すことにより、熱交換容器 10 内の磁性材料 12 に温度勾配が生じる。そして、磁場の印加・除去に同期した液体冷媒の移動により、低温側熱交換部 21 の冷却を継続する。

10

【0043】

本実施の形態の磁気冷凍デバイスは、磁気冷凍動作温度の大きな磁気冷凍用磁性材料を用いることで、高い熱交換効率を実現することができる。

【0044】

なお、本実施の形態において、熱交換容器 10 内の磁性材料 12 については、必ずしも同一組成の 1 種の磁性材料が均一に充填されるものでなくと、異なる 2 種以上の組成を有する磁気材料が充填されるものであっても構わない。

20

【0045】

例えば、磁性材料が、第 1 または第 2 の実施の形態に記載の磁気冷凍用磁性材料と、少なくとも 1 種の他の組成を有する磁性材料とを含み、この複数の磁気冷凍用磁性材料が熱交換容器内に混合して充填されていても構わない。また、複数の磁気冷凍用磁性材料が熱交換容器内に層状に充填されていても構わない。

【0046】

(第 4 の実施の形態)

本発明の第 4 の実施の形態の磁気冷凍システムは、第 3 の実施の形態に記載の磁気冷凍デバイスと、低温側熱交換部に熱的に接続される冷却部と、高温側熱交換部に熱的に接続される排熱部と、を備えることを特徴とする。以下、第 3 の実施の形態に記載した内容と重複する内容については、記述を省略する。

30

【0047】

図 3 は、本実施の形態の磁気冷凍システムの模式的構造断面図である。この磁気冷凍システムは、図 1 の磁気冷凍デバイスに加え、低温側熱交換部 21 に熱的に接続される冷却部 26 と、高温側熱交換部 31 に熱的に接続される排熱部 36 とを備えている。

【0048】

低温側熱交換部 21 は、低温の冷媒を貯留する低温側貯水槽 22 と、その内部に冷媒に接するよう設けられた低温側熱交換器 24 とで構成される。同様に、高温側熱交換部 31 は、高温の冷媒を貯留する高温側貯水槽 32 と、その内部に冷媒に接するよう設けられた高温側熱交換器 34 とで構成される。そして、低温側熱交換器 24 に熱的に冷却部 26 が接続され、高温側熱交換器 34 に熱的に排熱部 36 が接続されている。

40

【0049】

ここで、この磁気冷凍システムを、例えば家庭用冷蔵庫に適用することができる。この場合、冷却部 26 は、冷却される対象物である冷凍・冷蔵室であり、排熱部 36 は、例えば、放熱板である。

【0050】

なお、この磁気冷凍システムは特に限定されるものではない。上述の家庭用冷凍冷蔵庫の他に、例えば、家庭用冷凍冷蔵庫、家庭用空調機、産業用冷凍冷蔵庫、大型冷凍冷蔵倉庫、液化ガス貯蔵・運搬用冷凍庫等の冷凍システムに適用することが可能である。それぞれ、適用場所によって必要な冷凍能力と制御温度域が異なる。しかし、磁性体粒子の使用

50

量により冷凍能力を可変させることが出来る。さらに、制御温度域については、磁性体粒子の材質を制御することで磁気転移温度を可変させることが出来るため、特定の温度域に合わせる事が可能である。さらに、磁気冷凍デバイスの排熱を暖房として利用した家庭用空調機、産業用空調機などの空調システムにも適用することが出来る。冷却と発熱の両方を利用したプラントに適用しても良い。

【0051】

本実施の形態の磁気冷凍システムにより、磁気冷凍効率を向上させる磁気冷凍システムの実現が可能となる。

【0052】

以上、具体例を参照しつつ本発明の実施の形態について説明した。上記、実施の形態はあくまで、例として挙げられているだけであり、本発明を限定するものではない。また、実施の形態の説明においては、磁気冷凍用磁性材料、磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システム等で、本発明の説明に直接必要としない部分等については記載を省略したが、必要とされる磁気冷凍用磁性材料、磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システム等に関わる要素を適宜選択して用いることができる。

【0053】

その他、本発明の要素を具備し、当業者が適宜設計変更しうる全ての磁気冷凍用磁性材料、磁気冷凍デバイス、磁気冷凍システムは、本発明の範囲に含まれる。本発明の範囲は、特許請求の範囲およびその均等物の範囲によって定義されるものである。

【実施例】

【0054】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0055】

(実施例1~4)

La、Fe、Co、Siの各原料を表1に示す割合で混合して調整し原料混合物を作製した。この原料混合物を高周波溶解炉で溶解し、柱状母合金を作製した。この際、冷却速度を上げるような形状の鋳型を使用した。

【表1】

	La(at.%)	Fe(at.%)	Si(at.%)	Co(at.%)
比較例1	7.14	78.00	7.43	7.43
比較例2	7.14	78.46	7.43	6.96
実施例1	7.14	78.00	7.43	7.43
実施例2	7.14	78.93	7.43	6.50
実施例3	7.14	78.46	7.90	6.50
実施例4	7.14	78.00	7.90	6.96

【0056】

図4(a)に実施例1の母合金の金属組織の光学顕微鏡による断面観察写真を示す。淡い色調の部分がFeリッチ相であり、濃い色調の部分がLaリッチ相である。Feリッチ相の島は数 μm から20~30 μm であった。そして、Feリッチ相とLaリッチ相とが微細に入り組んだ組織を呈している。

【0057】

続いて、この柱状母合金を用いて回転電極法で球状粒子を作製した。この球状粒子をTa箔に包み、 1×10^{-6} Torr程度の真空度のAr雰囲気中で石英管封入した。そして1030で一週間の熱処理を施し $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ を生成した。

【0058】

この球状粒子に対し、X線回折測定を行った。実施例1のX線回折パターンのピーク形状を図5(a)に示す。数粒を同時に粉末化するので、その粒間での平均を見ていることに対応する。は $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相、は $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})\text{Si}$ 相に対応する。 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 相のメインピークの回折強度を I_1 、 $\text{La}(\text{Fe}$

10

20

30

40

50

、Co) Si相のメインピークの回折強度を I_2 としたときのピーク強度比 $I_2 / (I_1 + I_2)$ を求めた結果を表 2 に示す。

【表 2】

	ピーク強度比
比較例 1	0.18
比較例 2	0.13
実施例 1	0.03
実施例 2	0.09
実施例 3	0.04
実施例 4	0.07

10

【0059】

また、断面SEM写真から、 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 相の体積占有率を求めた結果を表 3 に示す。

【表 3】

	体積占有率 (%)
比較例 1	63
比較例 2	61
実施例 1	83
実施例 2	80
実施例 3	88
実施例 4	84

20

【0060】

無作為に抜き取った粒子数個につき、磁化測定を行った。磁気冷凍で利用する磁性体の磁気熱量効果の指標である磁気エントロピー変化 S は以下の式で計算される。

【数 1】

$$\Delta S(T, \Delta H_{ext}) = \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH_{ext} \quad (1)$$

30

本測定データより、式(1)を用いて計算した印加磁場 $H_{ext} = 640000 \text{ A/m}$ (8 kOe) での実施例 1 における S の温度依存を図 6 (a) に示した。また、実施例 1 についての S の平均値を表 4 に示す。

【表 4】

	$\Delta S(\text{J/kg} \cdot \text{K})$
比較例 1	2.09
実施例 1	2.45

40

【0061】

さらに、冷凍温度差 (T) を以下のような方法で評価した。試料を熱交換容器に試料が容易に動くことがないよう充填した。次に熱電対を試料容器中央部に来よう容器上蓋中央部に開けた 0.8 mm の穴より熱電対を挿入した。さらに試料容器全体を断熱材で覆い、恒温槽中の試料ホルダーに固定した。試料ホルダーはヨーク磁石の稼働により磁場の印加・除去が可能な位置にあり、恒温層は外部より内部温度を調整することが可能である。恒温槽内を外界と遮断後、温度調整を行い、恒温槽内部の温度が一様になるまで待つ。

【0062】

その後ヨーク磁石を稼働させ試料に磁場を印加・除去を繰り返し、その際の温度差 T

50

を測定した。続いて恒温槽内の温度を調整後、試料の磁場の印加・除去に伴う温度差 T を測定する過程を繰り返し、試料の各温度での T を評価した。実施例 1 の結果を図 1 に示す。また、実施例 1 ~ 4 の T_{max} を表 5 に示す。

【表 5】

	ΔT_{max} (deg)
比較例 1	0.92
比較例 2	0.99
実施例 1	1.15
実施例 2	1.13
実施例 3	1.05
実施例 4	1.13

10

【0063】

(比較例 1、2)

La、Fe、Si の各原料を表 1 の割合で混合して調整し原料混合物を作製すること、冷却速度を上げるような形状の鋳型を使用しないこと以外は実施例 1 と同様の方法で、球状粒子を作製した。また、作製した球状粒子に対し、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0064】

図 4 (b) に比較例 1 の母合金の金属組織の光学顕微鏡による断面観察写真を示す。Fe リッチ相の島が数十 μm から百数十 μm 程度と、実施例 1 に対して大きくなっている。すなわち、粗大な Fe リッチ相と La リッチ相とが一部偏析した金属組織を有している。

20

【0065】

比較例 2 の球状粒子に対し、X 線回折測定を行った結果を図 5 (b) に示す。La (Fe, Co, Si)₁₃ 相のメインピークの回折強度を I_1 、La (Fe, Co) Si 相のメインピークの回折強度を I_2 としたときのピーク強度比 $I_2 / (I_1 + I_2)$ を求めた結果を表 2 に示す。

【0066】

断面 SEM 写真から、La (Fe, Co, Si)₁₃ 相の体積占有率を求めた結果を表 3 に示す。

【0067】

S の温度依存を図 6 (b) に示した。また、比較例 1 の試料の各温度での T を評価した結果を図 1 に示す。 T_{max} を表 5 に示す。

30

【0068】

表 3 からわかるように、実施例では、La (Fe, Co, Si)₁₃ 相の体積占有率が 70% 以上である。一方、比較例では、La (Fe, Co, Si)₁₃ 相の体積占有率が 70% 未満である。

【0069】

表 2 からわかるように、実施例では、X 線回折パターンにおいて La (Fe, Co, Si)₁₃ 相のメインピークの回折強度を I_1 、La (Fe, Co) Si 相のメインピークの回折強度を I_2 としたとき、 $I_2 / (I_1 + I_2)$ は 0.1 以下である。一方、比較例では、0.1 より大きい。

40

【0070】

図 6 (a) (b) からわかるように、S の大きさに関してはどちらも均一とはいえないが、表 4 からわかるように、実施例 1 では比較例に比べ、S の平均値が向上している。

【0071】

図 1 および表 5 からわかるように、からわかるように、実施例 1 ~ 4 の球状粒子における T は、比較例 1 の球状粒子よりも大きな T を与えることが確認された。

【0072】

50

以上のように、本実施例により本発明の効果が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】実施例・比較例の試料の各温度での T の評価結果を示す図である。

【図2】第3の実施の形態の磁気冷凍デバイスの模式的構造断面図である。

【図3】第4の実施の形態の熱交換容器内の磁性材料の構成を示す断面図である。

【図4】実施例・比較例の母合金の断面観察写真である。

【図5】実施例・比較例の X 線回折測定結果を示す図である。

【図6】実施例・比較例の S の温度依存の評価結果を示す図である。

【符号の説明】

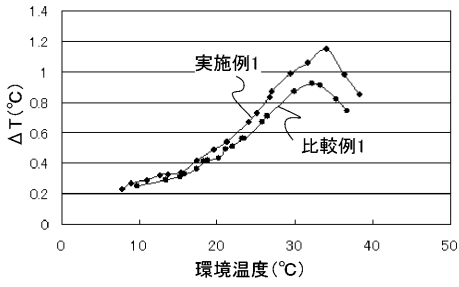
10

【0074】

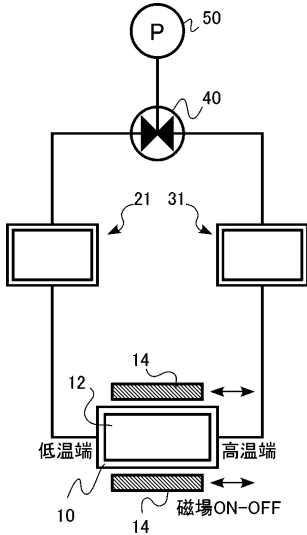
- 10 熱交換容器
- 12 磁性材料
- 14 永久磁石
- 18 隔壁
- 21 低温側熱交換部
- 22 低温側貯水槽
- 24 低温側熱交換器
- 26 冷却部
- 31 高温側熱交換部
- 32 高温側貯水槽
- 34 高温側熱交換器
- 36 排熱部
- 40 切り替え手段
- 50 冷媒ポンプ

20

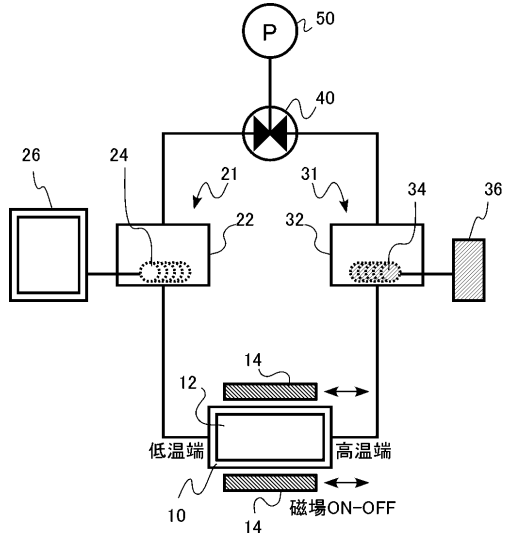
【 図 1 】



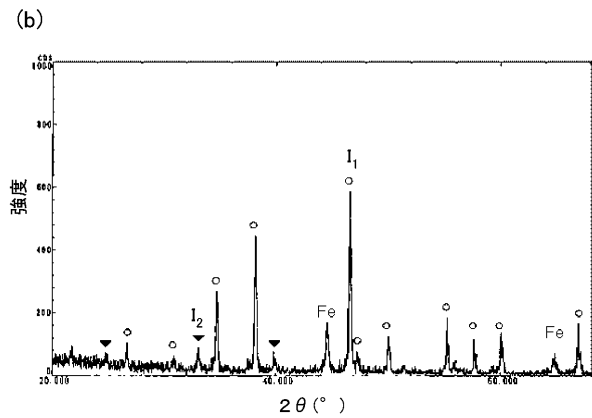
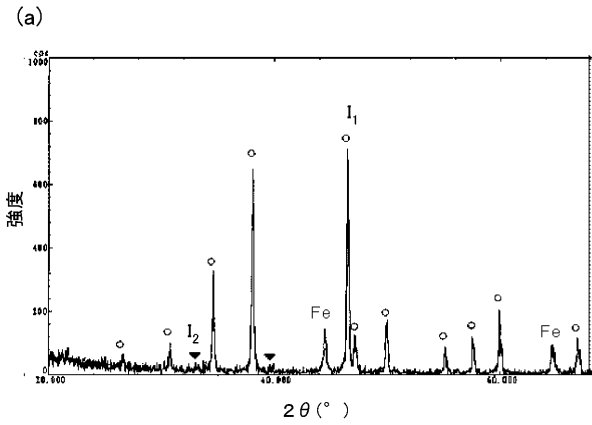
【 図 2 】



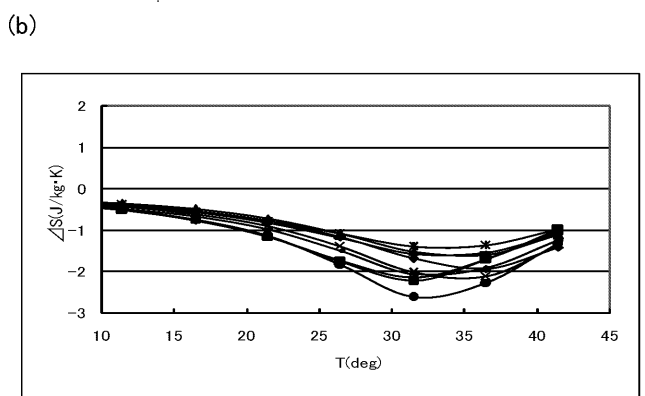
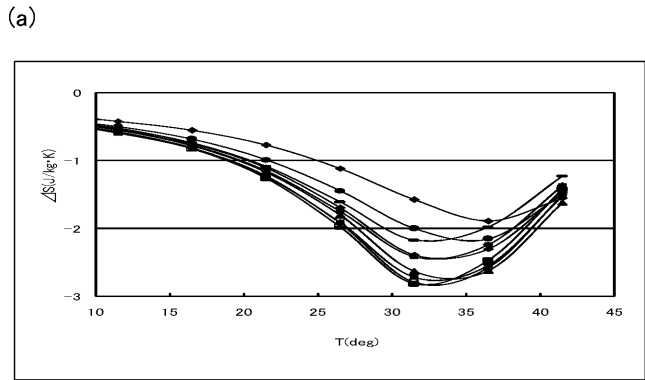
【 図 3 】



【 図 5 】

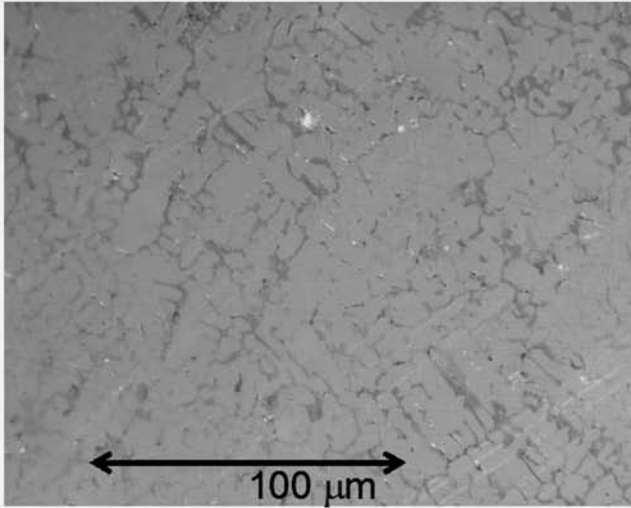


【 図 6 】

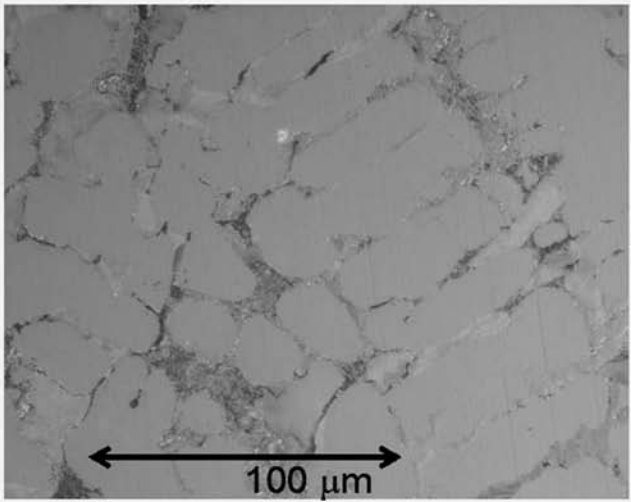


【 図 4 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 小林 忠彦

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 桜田 新哉

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB06 BB12 BB16 CA01 ED01

4K018 AC01 BA16 BB03 BC01 BD01