

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年7月18日(18.07.2019)



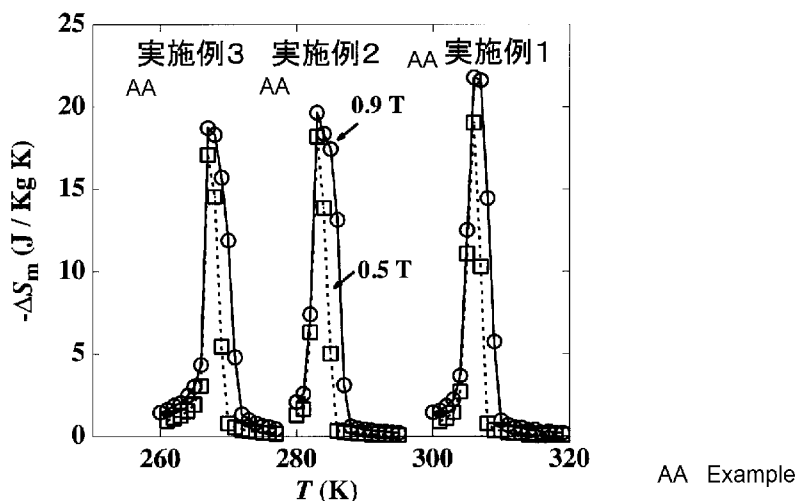
(10) 国際公開番号

WO 2019/138648 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *H01F 1/01* (2006.01)
F25B 21/00 (2006.01) *C21D 6/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/039676
- (22) 国際出願日: 2018年10月25日(25.10.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-002895 2018年1月11日(11.01.2018) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤田 麻哉(FUJITA Asaya); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP). 尾崎 公洋(OZAKI Kimihiro); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中部センター内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫, 外(NISHIZAWA Toshio et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町2丁目4番7号 久月神田ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: MAGNETIC MATERIAL FOR MAGNETIC REFRIGERATION

(54) 発明の名称: 磁気冷凍用磁性材料



(57) Abstract: A magnetic material for magnetic refrigeration which comprises an NaZn_{13} -type compound represented by a formula $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_x)_{13}\text{H}_w$, characterized in that: the total amount of the coexistence phase other than the NaZn_{13} -type compound coexisting therewith is not more than 0.1 vol%; and, when the spherical volume-equivalent particle diameter distribution of crystal particles of the NaZn_{13} -type compound is applied to logarithmic normal distribution, the average particle diameter is 40-200 μm inclusive and the cumulative probability of particle size distribution of the spherical volume-equivalent particle diameter of not more than 40 μm is lower than 50%. (In the above formula: the amount of Si satisfies $0.100 \leq x \leq 0.130$; the amounts of Pr and Mn satisfy $0 < y \leq 0.4$ and $0 < z \leq 0.030$; and the amount of H satisfies $1.4 \leq w \leq 1.7$). Thus, an NaZn_{13} -type single phase $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ magnetic material for magnetic refrigeration, by which hydrogen redistribution is suppressed and a large magnetic entropy change is obtained, is provided.

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: $La_{1-y}Pr_y(Fe_{1-x-z}Mn_zSi_x)_{13}H_w$ で示される $NaZn_{13}$ 型化合物を含有する磁気冷凍用磁性材料であり、共存する $NaZn_{13}$ 型化合物以外の共存相の総量が0.1体積%以下であり、 $NaZn_{13}$ 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\mu m$ 以上かつ $200\mu m$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40\mu m$ 以下の粒径分布の累積確率が50%より小さいことを特徴とする。(上記式中、 Si の量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ 、 Pr と Mn の量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、 H の量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ である。)これにより、水素再分配が抑制され、かつ、大きな磁気エントロピー変化が得られる $NaZn_{13}$ 型単相 $La(Fe, Si)_{13}$ 系磁気冷凍用磁性材料が提供される。

明 細 書

発明の名称： 磁気冷凍用磁性材料

技術分野

[0001] 本発明は、磁気熱量効果を発現する磁気冷凍用磁性材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題を引き起こすフロン系ガスを撤廃する冷凍技術として、クリーンでエネルギー効率の高い磁気冷凍方式が提案されている。この磁気冷凍方式では、固体の冷媒として、磁気冷凍材料を利用する。磁気冷凍機器を常温で動作させるためには、熱変化の源である磁気エントロピー変化が、室温付近で大きな値になる磁性材料が不可欠である。

[0003] このような磁気冷凍に好適な特性を示す磁性材料として、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 型結晶構造を有する $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系化合物が知られている。 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系化合物は磁気相の変化する転移温度付近において、磁場 2 T あたり $20 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ 以上の大きな磁気エントロピー変化を得ることができる上に、安価な Fe を主な構成元素とするため実用的に有利である(例えば特許文献 1 あるいは非特許文献 1 参照)。

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系化合物のエントロピー変化を発生できる温度を使用目的に合わせて調整するためには、転移温度を制御すれば良く、このためには、例えば Fe を Co で置換する方法がある(特許文献 2 参照)。

[0004] しかし、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系化合物は Fe 元素を 82 原子%以上含有しないと磁気エントロピー変化が増大する磁気相転移を発揮することができず、また、エントロピー変化の値は Fe が高濃度であるほど大きくなるが、Fe 元素の Co 元素置換により転移温度を室温まで上昇させるためには、Fe 総量の 6%以上を Co 元素で置換しなければならないため、エントロピー変化も半分以下まで低下してしまう。

[0005] このような Fe 置換による転移温度上昇とエントロピー変化減少の相反性を回避するため、特許文献 3 では、水素化により H 元素を結晶中に侵入させ

、転移温度を室温以上に上昇制御している。H元素を利用した場合には、常温・大気圧の条件下で安定な最高濃度まで水素を吸収させると、転移温度が60℃近傍まで上昇する。また水素濃度を調整すると、水素化未処理材の転移温度である約-75℃から最高温度の60℃までの範囲において、任意の値に転移温度を調整することができる。

[0006] ところが水素化処理材を、その転移温度と等しい温度の環境に放置すると、初期には材料内部全域で均質に調整した水素が、時間経過とともに再分配し、元よりも高濃度と低濃度の2領域に分離してしまうことが非特許文献2により報告されている。この現象が生じる状態で冷凍機にこの水素化処理材を利用した場合には、装置内部の温度と転移温度が一致して停止すると、水素再分配現象を生じる条件に合致してしまう危険性がある。この場合、冷凍機の再起動後に材料特性が初期設定から外れ、装置運転に支障をきたす。

[0007] この水素再分配の進行は水素濃度に依存し、特に、最高濃度まで水素を吸収させた場合には、水素再分配が停止する。そこで、水素化によりエントロピー変化を保持して転移温度を上昇させる処理を利用しながら、構成元素の部分置換する処理を併用して、転移温度の微調整を行う手段が特許文献4で提案されている。その一つの例としては、 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ の化学量論表記1モルに対しHが1.6モル程度になる水素化を施し、さらにFeをMnにより最大20原子%程度置換する処理である。この方式だけでは、Co置換の場合と同様に、置換によるFe減少のためエントロピー変化量が減少する。そこで、La元素の他の希土類金属による部分置換が、転移温度を減少させながらもエントロピー変化を増大させる効果に注目し、特許文献4および5では希土類金属とFe元素の複合部分置換と水素吸収を併合する手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3715582号公報

特許文献2：特開2009-221494号公報

特許文献3：特許第3967572号公報

特許文献4：特許第5739270号公報

特許文献5：特表2015-517023号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：「磁気冷凍技術の常温域への展開」 まぐね Vol.1, No.7 (2006), p308-315

非特許文献2：Journal of Applied Physics vol. 113, pp. 17A908-1 - 17A908-3, 2013

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献4, 5で開示された磁性材料の合金設計によれば、水素化 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 複合部分置換材料において、水素再分配が抑制される効果は確かに現れるが、磁気エントロピー変化量についてみると、水素再分配対策を施す前の値に比べ半分以下に減少している。これは、希土類金属部分置換あるいは水素化が、均質な試料においては磁気エントロピー変化に大きな影響は与えないという結果に反する。このような磁気エントロピー変化の劣化については、特許文献4あるいは5で開示された材料合成方法が、工業的に汎用な溶解凝固とは異なる方法であり、特許文献4に見られるように、希土類金属部分置換処理が、磁気エントロピー変化の大きな NaZn_{13} 型結晶構造相の一部を分解して異なる相に変化してしまっていることが考えられる。

[0011] そこで、本発明者らは、溶解凝固法と均質化熱処理により NaZn_{13} 相に単相化した材料に、複合部分置換と水素化を併用する手法を適用してみたところ、磁気エントロピー変化は水素再分配抑制処理前の材料とほぼ同等の大きさを示したが、材料ごとに水素再分配の抑制の度合いが異なり、中には高速に進行するものも現れた。これらの材料では、部分置換による NaZn_{13} 相の分解は、均質化熱処理によりすでに一定量以下に抑えられていることから、試料内の単相化以外の理由による水素再分配発生要因が存在し、従来のどの開示技術でもこの要因を解明制御しきれていないことに気がついた。

[0012] 本発明は、以上のような従来技術の問題点に鑑み、溶解凝固後に均質化熱処理した NaZn_{13} 型単相 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系磁気冷凍用磁性材料において、水素再分配が抑制され、かつ、大きな磁気エントロピー変化が得られる磁気冷凍用磁性材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するため、本発明によれば、下記の発明が提供される。

[0014] (1) $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_x)_{13}\text{H}_w$ で示される NaZn_{13} 型化合物を含有する磁気冷凍用磁性材料であり、共存する NaZn_{13} 型化合物以外の共存相の総量が 0.1 体積%以下であり、 NaZn_{13} 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上かつ $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40\mu\text{m}$ 以下の粒径分布の累積確率が 50%より小さい磁気冷凍用磁性材料。

(上記式中、 Si の量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ 、 Pr と Mn の量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、 H の量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ である。)

[0015] (2) 上記第 1 の発明において、0.5 テスラに相当する磁場変化の場合にエントロピー変化の絶対値が $15\text{J/kg} \cdot \text{K}$ 以上である磁気冷凍用磁性材料。

[0016] (3) $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_{x-v}\text{Al}_v)_{13}\text{H}_w$ で示される磁気冷凍用磁性材料であり、共存する NaZn_{13} 型化合物以外の共存相の総量が 0.1 体積%以下であり、 NaZn_{13} 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上かつ $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40\mu\text{m}$ 以下の粒径分布の累積確率が 50%より小さい磁気冷凍用磁性材料。

(上記式中、 Si の量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ 、 Pr と Mn の量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、 H の量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ であり、 Al の量が $0 < v \leq 0.030$ である。)

[0017] (4) 上記第 3 の発明において、0.5 テスラに相当する磁場変化の場合に

エントロピー変化の絶対値が $15 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ 以上である磁気冷凍用磁性材料。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、本溶解凝固後に均質化熱処理した NaZn_{13} 型単相 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 系冷凍用磁性材料において、水素再分配が抑制され、かつ、大きな磁気エントロピー変化が得られる冷凍用磁性材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る実施例1、2および3において得られた磁性材料の磁気エントロピー変化を示す図である。

[図2]本発明に係る実施例2において得られた磁性材料の反射電子像を示す図である。

[図3]本発明に係る比較例1において得られた磁性材料の反射電子像を示す図である。

[図4]比較例2において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図5]比較例3において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図6]比較例4において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図7]比較例5において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図8]実施例2において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図9]比較例6において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図10]比較例7において得られた磁性材料の熱磁気曲線を示す図である。

[図11]実施例2および比較例1から6において得られた磁性材料の結晶粒径分布を示す図である。

[図12]実施例4において得られた磁性材料の磁気エントロピー変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0021] 本発明の磁気冷凍用磁性材料は、一般式 $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}$

$x)_{13}H_w$ で示される $NaZn_{13}$ 型化合物で構成される。

(上記式中、 Si の量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ 、 Pr と Mn の量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、 H の量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ である。)

[0022] 上述した一般式における x 、 y および z は上記に示す範囲で良好な磁気エントロピー変化を示す。

また、 w の値は室温大気圧の条件で最大の値 w_{max} に近いほど水素再分配が抑制されるので、 $1.4 \leq w \leq 1.7$ が望ましい。

[0023] 上述した一般式で表されるように、本発明の磁気冷凍用磁性材料では、 $NaZn_{13}$ 型構造を保持しつつ、 La を Pr により部分置換し、また、 Fe を Mn により部分置換する。

[0024] w 、 x 、 y および z の組み合わせは磁気エントロピー変化が増大する相転移温度がこれらの値の組み合わせで変化するので、目的に合わせて調整することができる。 0°C から室温直上の温度範囲で、水素再分配の懸念無く好適なエントロピー変化を得るためには、 Pr の量 y は $0.1 \leq y \leq 0.3$ がより好ましく、 $0.2 \leq y \leq 0.3$ がより好ましい。また、より小さな磁場の印加でも引き出せる磁気エントロピー変化を大きくすることを考慮すると、 Si の量 x は $0.100 \leq x \leq 0.120$ がより好ましく、 $0.105 \leq x \leq 0.110$ がより好ましい。さらに、 0°C 以上の温度範囲での動作を考える場合には、 Mn の量 z は $0.005 \leq z \leq 0.025$ がより好ましく、 $0.010 \leq z \leq 0.020$ がより好ましい。

[0025] また、本発明の磁気冷凍用磁性材料は、共存する $NaZn_{13}$ 型化合物以外の共存相の総量が 0.1 体積%以下である。このような磁気冷凍用磁性材料は、非常に均質化されたものとなり、水素再分配抑制効果を向上させることができる。

[0026] また、本発明の磁気冷凍用磁性材料は、 $NaZn_{13}$ 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上かつ $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40\mu\text{m}$ 以上

の粒径分布の累積確率が50%より小さい。この場合、同じ組成の磁気冷凍用磁性材料であっても、水素分配抑制効果をより一層向上させることができる。上記平均粒径が $200\mu\text{m}$ を超えると、結晶粒を区切る粒界の周長が増大して機械強度が著しく増加するため、水素吸収後にバルク状態を保持することが困難となる。

[0027] 本発明においては、結晶粒径は、金属顕微鏡を用い、結晶粒径を観察して、画像を得て、その観察画像を、画像ソフトを用いて、例えばPCディスプレイ上で目視判定しながら、結晶粒と結晶粒界が分かれるように2値化処理を施した後、ソフトウェアの自動計算処理により、円半径相当粒径をヒストグラム化し、体積相当球半径に換算する。これについては、後にさらに具体的に説明する。

[0028] さらに、本発明の磁気冷凍用磁性材料では、 0.5T （テスラ）に相当する磁場変化の場合にエントロピー変化の絶対値が $15\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。

[0029] 本発明の磁気冷凍用磁性材料は、例えば以下のような手順で合成することができる。

[0030] （溶解凝固過程）

La 、 Fe および Si に加え、部分置換に必要な Pr および Mn についてそれぞれの単純元素を所定の組成になるように秤量したのち、溶解炉の中に静置して、同時に溶解混合する。この際、各単純元素の性状は特に限定されるものではなく、また、溶解炉の方式も限定されるものではないが、 La あるいは Pr などの希土類金属元素は、溶解中に選択的に酸化されやすいため、溶解開始前にチャンバーを 10^{-3}Pa より高真空に排気できる仕組みを備えることが好ましい。また、 Mn は溶解中に蒸散しやすいため、溶解中は 10^{-1}MPa 程度までアルゴンなどの不活性ガスを導入できることが望ましい。溶解混合した後の合金の溶湯は室温まで冷却され、合金塊として取り出される。この際、後続の均質化熱処理の時間を短縮するためには、溶解凝固過程で得られる金属組織を細かくした方が良く、この目的のためには、例えば

溶解を水冷銅ハースの上で行うことが好ましく、溶解後の溶湯を水冷銅鑄型に鑄込める構造を有することがさらに好ましい。

[0031] (均質化熱処理)

溶解凝固過程で得られた合金塊を真空中で昇温し、所定温度において一定時間保持することにより单相性の極めて高い NaZn_{13} 型化合物のインゴットを得る。この際、熱処理のための真空環境は特に限定されないが、例えば、石英管の中にインゴットを入れ、その内部を 10^{-3}Pa まで排気した後に封止したアンプルを作製し、このアンプルごと電気炉の均熱帯に配置することができる。最終的に得られる処理完了材の内部に残留する、 NaZn_{13} 型化合物以外の相の総量は、保持する温度と時間に依存し、その総量が処理完了材料の磁気エントロピー変化の大きさに影響する。このため、熱処理の所定温度は 1100°C 以上が好ましいが、上述のような石英管を用いる場合には真空封止状態を保持できるように 1250°C 以下であることが好ましい。また、 NaZn_{13} 型化合物は单相存在温度域から融点までの間に、包晶反応と呼ばれる分解反応を示すため、 1200°C より高温では单相が得られない。そこで熱処理温度は 1120°C 以上かつ 1180°C 以下がより好ましい。さらに、 La を部分置換する希土類金属として、本発明のように Pr を用いた場合には、従来の実施例のように Ce が介在した場合にくらべ包晶反応開始温度がより高温側にあることを、本発明者らは見出した。このため、上述の化学式で表される磁気冷凍用磁性材料の場合には、熱処理温度を 1130°C 以上にすることもできる。この場合、单相性の極めて高い NaZn_{13} 型化合物を得るための熱処理時間を24時間以内に短縮することができる。

[0032] また、もし包晶反応以上に熱処理温度を設定しても、前工程の溶解凝固過程で生じた人為的な構成元素分布の位置ごとの偏析を急速に消失させることができる。そして、包晶反応による状態図に従う分解反応を原理とする組織ムラの場合は、同様に状態図に従う逆反応が包晶反応温度以下の温度での熱処理により実現できるので、人為的な偏析による非平衡な組織ムラを包晶反応温度以上で消失させ、同時に発生した包晶反応による組織ムラについては

、包晶反応温度以下の温度での熱処理ステップを後続して連結することで消失できることも、本発明者らは見出している。このことから、例えば、一段目に 1160°C において6時間保持する熱処理を施してから、連続する二段目の熱処理として、 1120°C において12時間保持することで、単相性の極めて高い NaZn_{13} 型化合物を得ることができる。

[0033] さらに、単相化が十分に進行する条件の中で、結晶粒径を十分に大きくできることが好ましい。本発明者らは、 NaZn_{13} 型磁気冷凍用磁性材料の場合、結晶粒径が構成元素に依存して決まる一定値以上の大きさの分布を有した場合にのみ、水素再分配が抑制されることを見出しており、このような分布を付与した材料の実現条件について鋭意検討した。その結果、均質化熱処理の一形態として、 1140°C における24時間熱処理で所望の特性を示す材料が得られることを見出した。

[0034] なお、これらの単相性および結晶粒サイズ調整のための熱処理条件については、上述の条件に限定されず、公知の様々な方法を用いることができる。

[0035] (水素化)

水素化の一例を述べると、例えば、前過程で得られたインゴットを粗粉砕し、得られた粒集合体を、密封したチャンバー内部に静置し、排気した後、 280°C に昇温する。所定の温度に到達後、チャンバーに 0.1 MPa の純水素ガスを導入する。この状態で12時間保持することで水素吸収を行う。水素化の方法について、温度や圧力は上述の条件に限定されるものではなく、また、密閉チャンバー以外の方法により水素気流中で熱処理を行うなど、公知の様々な手法を用いることができる。

[0036] このようにして磁気冷凍用磁性材料の試験片が合成される。

[0037] また、本発明によれば、磁気エントロピー変化 ΔS_m の温度変化プロファイルを構成元素の選択により調整するため、磁気冷凍用磁性材料として下記組成のものとすることもできる。

[0038] $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_{x-v}\text{Al}_v)_{13}\text{H}_w$ で示される NaZn_{13} 型化合物を含有する磁気冷凍用磁性材料であって、共存する NaZn_{13} 型化合

物以外の共存相の総量が0.1体積%以下であることを特徴とする。

(上記式において、 S_i の量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ であり、 Pr と Mn の量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、 H の量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ であり、 Al の量が $0 < v \leq 0.030$ である。)

[0039] 上述した一般式における x 、 y および z は上記に示す範囲で良好な磁気エントロピー変化を示す。

また、 w の値は室温大気圧の条件で最大の値 w_{max} に近いほど水素再分配が抑制されるので、 $1.4 \leq w \leq 1.7$ が望ましい。

[0040] さらに、 Al を含有させると、後述の実施例4に示すように、強磁性転移温度 T_c 直上の最大値は Al を含まない前記磁気冷凍用磁性材料よりやや低下するが、温度上昇に対する最大値の減少が緩やかな温度域が現れ、温度変化のプロファイルが台形型に近づいてくる。このような変化は、磁気冷凍機を構成する際に、冷凍温度幅を拡張するために、異なる T_c の材料を多段配置するカスケード方式と呼ばれる構成において、熱移動特性の調整が、 Al を含まない前記磁気冷凍用磁性材料のようなピーク型形状のものより調整しやすくなる場合があるので好ましい。

[0041] w 、 x 、 y および z の組み合わせは、上述したように、磁気エントロピー変化が増大する相転移温度がこれらの値の組み合わせで変化するので、目的に合わせて調整することができる。0℃から室温直上の温度範囲で、水素再分配の懸念無く好適なエントロピー変化を得るためには、 Pr の量 y は $0.1 \leq y \leq 0.3$ が好ましく、 $0.2 \leq y \leq 0.3$ がより好ましい。また、より小さな磁場の印加でも引き出せる磁気エントロピー変化を大きくすることを考慮すると、 S_i の量 x は $0.100 \leq x \leq 0.120$ が好ましく、 $0.105 \leq x \leq 0.110$ がより好ましい。さらに、0℃以上の温度範囲での動作を考える場合には、 Mn の量 z は $0.005 \leq z \leq 0.025$ が好ましく、 $0.010 \leq z \leq 0.020$ がより好ましい。

[0042] Al を含む磁気冷凍用磁性材料において、温度変化のプロファイルが台形であるプロファイルを得るためには Al 濃度はより高濃度である方が良いが

、 $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_{x-v}\text{Al}_v)_{13}\text{H}_w$ で示される物質質量比において、 v が0.030よりも大きな値にあると磁気相に反強磁性成分が混在し磁気熱量効果が低下するので、 $0.005 \leq v \leq 0.030$ が好ましく、台形プロファイルと十分な ΔS_m の最大値の両方を兼ね備えるためには $0.010 \leq v \leq 0.020$ がより好ましい。

[0043] また、この磁気冷凍用磁性材料は、共存する NaZn_{13} 型化合物以外の共存相の総量が0.1体積%以下である。このような磁気冷凍用磁性材料は、非常に均質化されたものとなり、水素再分配抑制効果を向上させることができる。

[0044] また、この磁気冷凍用磁性材料は、 NaZn_{13} 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対する正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40 \mu\text{m}$ 以上かつ $200 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下の粒径分布の累積確率が50%より小さい。この場合、同じ組成の磁気冷凍用磁性材料であっても、水素分配抑制効果をより一層向上させることができる。上記平均粒径が $200 \mu\text{m}$ を超えると、結晶粒を区切る粒界の周長が増大して機械強度が著しく増加するため、水素吸収後にバルク状態を保持することが困難となる。

[0045] また、この含む磁気冷凍用磁性材料でも、0.5 T（テスラ）に相当する磁場変化の場合にエントロピー変化の絶対値が $15 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ 以上であることが好ましい。

[0046] このAlを含む磁気冷凍用磁性材料の作製手順等は、前記で説明したものと同様である。

実施例

[0047] 以下に具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0048] <磁気熱量特性の評価>

以下の手順により組成を調整した実施例1から3の磁性材料を製造し、その磁気熱量特性の評価を行った。

- [0049] 実施例1: $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.885}\text{Mn}_{0.005}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_{1.5}$
 実施例2: $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.015}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_{1.5}$
 実施例3: $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.865}\text{Mn}_{0.025}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_{1.5}$

[0050] (溶解凝固過程)

市販の鉄チップ(株式会社高純度化学研究所製、純度3N)およびMnチップ(和光純薬工業株式会社製、純度3N)と、LaおよびPr金属チップ(いずれも日本イットリウム株式会社製、純度2N)と、Si粉末(株式会社高純度化学研究所製、純度4N)を、物質質量比が上記の化学式の割合になるように、総重量9～11gの範囲に収まるように1mgオーダーまでの精度で秤量し、アーク溶解炉(株式会社大亜真空製ACM-S01F)の水冷銅ハースの溶解くぼみに静置した。

- [0051] この状態でアーク溶解炉のチャンバーを密封し、油拡散ポンプで 5×10^{-3} Paまで排気したのち、Arガスをチャンバー内圧が0.08 MPa程度になるまでに導入した。原料がセットされたハースに対向する電極棒からアーク放電を発生させ、アーク銀点をハース上のくぼみにまとめた母元素群に当てて溶解した。くぼみ内の原料が全て溶解していることを遮光窓より目視で確認したのち、アーク放電を停止した。溶湯の凝固冷却が完了した時点でチャンバーを開き、インゴットを裏返してハース上の溶解くぼみに再セットした。上述の排気とArガス導入から溶解と凝固までを、全く同じ条件でさらに2回繰り返し、冷却ハース面との上部からのアーク入熱面の差に由来する元素の偏りが生じないようにした。こうして得られたインゴットは、表面が溶解時アーク炉内の残留ガスに由来する表面酸化を伴うので、ワイヤーカッターで表面近傍部分を割り切り除去した。除去前のインゴットから重量比で8割程度残った芯部のインゴットを、次の均質化熱処理のために、さらに1つあたり3～4グラムのチャンクに割り取った。

[0052] (均質化熱処理)

上記組成の点における状態図によると、液相と NaZn_{13} 相の間の温度帯に包相反応と呼ばれる分解反応に由来する混合相が存在するため、凝固直後

のインゴットには、 NaZn_{13} 相が占める割合がほぼ皆無であり、 Fe リッチ相と La リッチ相の非平衡混合状態にある。この混相を平衡状態である NaZn_{13} 相に均質化するために熱処理を行う必要がある。この平衡相への均質化は拡散現象なので、熱処理温度を高温に設定するほど短時間で処理が終了することを考慮して検討した結果、実施例1から3の均質化熱処理は、 1160°C に設定した。これは後述するように、 La を部分置換する元素が Pr の場合に好適な温度であり、例えば部分置換元素を Ce にした場合は、別途検討する必要がある。

[0053] 高温熱処理において試料中の希土類金属が選択酸化を生じないように、前工程で得られたチャンク状試料を厚さ 0.05 mm の Mo フォイルで包み込み、一端の閉じた石英管（モメンティブ214）中に入れた後、内部を $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで排気した後、排気口側を封じ切ることにより真空アンプルを形成した。

[0054] 作製した真空アンプルをマッフル炉内部に静置し、昇温開始から2時間で前述の通り決定した熱処理温度である 1160°C まで昇温した後、該熱処理温度で24時間保持した。24時間保持後、降温は炉の加熱通電を切り、炉体の自然冷却に従った。炉から取り出したアンプルは外部石英管を粉砕し、均質化された磁性材料を得た。

[0055] 得られた磁性材料に含まれる化合物相を同定するために、各インゴットから 1 g 程度ずつ欠き割って得た抽出部を乳鉢粉砕して微粉化し、X線回折プロファイルを測定したが、実施例1から3のいずれの場合も NaZn_{13} 型構造を示す散乱ピーク以外には散乱ピークが観測されなかった。そこでさらに表面を研磨して走査型電子顕微鏡SEM（株式会社日立テクノロジーズ製、型式：TM3000）の反射電子像を観測した。各実施例毎に500倍の観測を行ったが、平均すると、独立した視野4つの中で1つに、数マイクロメートル直径程度の島状のコントラストが観測され、これはSEM付属のエネルギー分散X線分析装置（Bruker製、型式：Quantax 700）によると、 NaZn_{13} 相よりも希土類を多く含む共存相であると同定された。そこ

で面積比から共存相の割合を計算すると、3種の試料の平均で約0.1体積％であった。

[0056] (水素化)

均質化熱処理で得られたインゴットを瑪瑙乳鉢中で粗粉碎し、JIS Z 8801 (1982) で規定する基準寸法が500マイクロメートルの目開きふるいはパスし、250マイクロメートルの目開きふるいには残った粉粒を集め、水素化処理に供した。各実施例の試料のうち約1.2 gをアルミフォイルで短冊状に包み、短冊の面内に粒が広がり、面直方向には粒同士の重なりが発生しないように整えた。これは水素雰囲気中の熱処理を行った際、アルミフォイルは水素分子が容易に透過するが、粒同士が重なった場合は、水素の暴露面が減少してしまうからである。このように準備されたパッケージをステンレス炉心管（長さ80 cm、直径5 cm）の中央に設置されたステンレス板製のボートに乗せ、炉心管を密封し、分子ターボポンプで排気した。この際の到達真空度は約 5×10^{-3} Paである。排気を継続したまま、ステンレス炉心管の中央付近に炉心管と同心で、管外に設置された管状炉の出力を挙げ、昇温を開始した。昇温開始からおよそ2時間で、試料近傍に設置した温度計が180℃に到達したことを確認したのち、この温度で炉内熱分布が均質になるように、約1時間保持した。その後、排気を停止し、付属するブルトンゲージの表示で炉内圧力が大気圧（ゲージ圧0）になるまで、ガス導入口から水素ガスを炉心管内に導入した。この際、炉内熱伝導で若干上昇する炉内温度がヒーター用PID制御で再安定化されることと、試料と水素の初期反応が生じることがあり、水素導入直後の5分程度の間、水素圧がわずかに下がる。この低下が落ち着いたところで、炉心管内に水素を継ぎ足し大気圧に再設定した。この状態で12時間熱処理を継続し、設定時間経過後は、あらかじめ動かしていたロータリーポンプの吸引口と炉心管内部をつなぐバルブを5秒間だけ開けて水素ガスを排出したのち大気リークし、直ちに炉心管を塞ぐフランジを取り外した。フランジに接続された試料容器は試料ごと炉外に取り出され、試料パッケージは樹脂容器に貯められた液体水素に投

入され、瞬時に熱処理温度から室温に冷却された。熱処理時間経過後の手順は、試料周りの環境温度が変化した状態を長く置くと、水素濃度の総量変化や、場所ごとの濃度偏差が生じてしまうからである。

[0057] 吸収水素量については、吸収前後の試料重量から決定した。文献 (J. Appl. Phys. vol. 102, pp.023907:1-5, 2007) からは (L a, P r) (F e, S i) ₁₋₃ H_w の常温大気圧下で安定な w の最大値 w_{max} は 1.6 とされているが、本実施例で見積もった値はその 87% であった。

[0058] (磁気熱量効果の評価)

こうして得られた実施例 1 から 3 の試料について、磁化測定を行い、以下のマクスウェルの関係式により磁気エントロピー変化 ΔS_m を求めた。

[0059] [数1]

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH$$

[0060] 式中で H は磁場であり T は温度である。また磁化 M の測定にはカンタムデザイン社 MPM S を用いた。磁気冷凍においては小さな H 変化で大きな ΔS_m の値が得られるほど効率が良い。図 1 のグラフには、実施例 1 から 3 の試料の測定結果から見積もられる ΔS_m の温度変化を示す。なお、 ΔS_m の発生に要する磁場 H の変化は、0 から 0.5 T の外部磁束密度 ($\mu_0 H$) 変化に相当するものである。このグラフより、 ΔS_m が急峻に立ち上がるところが磁気相転移温度 T_c と定義することができ、実施例 1 では $T_c = 33^\circ\text{C}$ 、実施例 2 では $T_c = 14^\circ\text{C}$ 、実施例 3 では $T_c = -6^\circ\text{C}$ と見積もることができる。 ΔS_m が大きいほど冷凍機に搭載した際の冷凍能力が大きくなるが、 ΔS_m を発生させる磁場変化が大きければ値も大きくなる。しかし、最大磁束密度 $\mu_0 H = 1\text{ T}$ 程度の磁場変化を冷凍機の動作周波数で繰り返し発生させるのは容易ではないため、永久磁石の往復運動が好適であるとされており、この場合、1 T 以上の磁束密度変化を発生するためには、特殊な磁気回路が必要とされ、サイズもコストも大掛かりなものになる。一方、 $\mu_0 H = 1\text{ T}$ より小さな変化で大きな値が得られれば、磁石体積は 5 分の 1 から 10 分の 1 に減らせる。した

がって、小型磁石の磁束密度領域での ΔS_m が大きくなければ、より大きな磁束密度下の値が大きくても意味がない。この点において、実施例1から3の結果は0.5 Tの領域において、同等の温度域で使用が期待されている他の材料より好適な特性を示している。例えば、特許第5739270号公報に記載される磁気冷凍材料において0から1.98 Tの磁束密度変化で得られた磁気エントロピー変化 ΔS_m はどの転移温度においても $13 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ を超えることがないが、実施例の中で最も値の低い実施例3の結果でも、0から0.5 Tの磁束密度変化で $17 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ に達している。また、特表2015-517023号公報に示された例では、希土類金属およびMnを複合置換した全ての実施例において、最大2 Tの磁束密度変化を与えた場合でも $18 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ を超えることがなく、これは実施例1で磁束密度変化0.5 Tの場合の値である $19 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ の方が優っている。また、特に0℃近傍では、当該文献中の例では、磁束密度変化2 Tの場合でも $\Delta S_m = 7 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ であり、同程度の転移温度を有する実施例3の磁束密度0.5 Tでの値はその2倍以上に達していることが確認される。

[0061] <均質性の比較>

実施例2の溶解凝固過程および均質化熱処理と同様の手順により、以下の組成の比較例1を作製した。

[0062] 比較例1: $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.015}\text{Si}_{0.110})_{13}$

この比較例1について、実施例2の均質化熱処理直後に行ったSEMを用いた組織同定と同様の観察を行い、比較を行った。図2は実施例2の均質化熱処理直後の金属組織であり、図3は比較例1の均質化熱処理直後の金属組織である。図2は、表面の欠けによるボイドのコントラストを除き、一様に灰色の組織となっており、別途実施した同試料のX線回折結果およびSEMに付属するEDX測定の結果から、この灰色組織は NaZn_{13} 相であることが確認された。一方、図3の比較例1の組織には、灰色の組織の他に、白い帯状組織に取り囲まれた黒い島状組織が見られた。EDXの結果より、黒い組織はFeを高濃度に含んでおり、白い組織は、希土類とFeとSiの物質

量比がほぼ等しい組成であることがわかった。 La および Fe サイトに部分置換が施される前の $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ は、包晶温度以上に昇温すると、包晶反応により bcc Fe と LaFeSi 化合物に分解することが文献 (Intermetallics vol.20, 2012, pp.160-169) に報告されている。つまり、 1120°C で均質化熱処理を施した実施例2では包晶反応が起きていないが、同じ温度で熱処理をした比較例1では包晶反応が発生し始め、均質化が困難であることがわかる。 La および Fe サイトに部分置換が施される前の $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ の場合、包晶温度は約 1170°C であるから、比較例1のように Ce を含む組成の場合、包晶温度が低下する。一方、実施例2の組織観察からは、もっぱら Pr により La を部分置換した場合は、包晶温度への影響が小さく、 Ce を含む系に比べより高温での熱処理が可能であることが確認された。

[0063] 均質化は、液相からの凝固の際に包晶分離した組織を平衡相である NaZn_{13} 型単相に調整する過程であり、拡散が律速となる。つまり、できるだけ高温で熱処理を行った方が、短時間で均質化が達成できる。熱処理の高速化は、熱処理に要する投入エネルギーコストが抑えられるだけでなく、熱処理時間が伸びた際に、雰囲気中の残留酸素による希土類金属の選択酸化など、技術的に付随する単相化阻害の因子が増えることを考えると、均質化の促進の面でも有利である。図1に示した実施例1から3が、特許文献（特許第5739270号公報および特表2015-517023号公報）に見られる他の例より高特性の磁気熱量効果を示したのは、高均質化が達成され、相変化が鋭敏に進行するためであることが確認された。

[0064] <水素再配分現象の抑制>

元素と組成を以下のように調整した比較例2、3、4、5を、均質化熱処理温度と熱処理時間が異なる他は実施例1から3と同様の手順により作製して、実施例2と水素再配分現象の抑制度合いを比較した。

[0065] 比較例2： $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.015}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_1$

比較例 3 : $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{0.879}\text{Mn}_{0.011}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_1$

. 5

比較例 4 : $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{0.879}\text{Mn}_{0.011}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_1$

. 5

比較例 5 : $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}(\text{Fe}_{0.879}\text{Mn}_{0.011}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_1$

. 5

比較例 2 は均質化熱処理において熱処理温度が 1090°C であること以外は、実施例 2 と同様の作製方法で得られた。比較例 3 は、比較例 2 と組成が異なるだけで、作製過程は全て同様である。比較例 4 および 5 については熱処理時間がそれぞれ 48 時間および 60 時間であることを除き、比較例 3 と同様の手順で得られた。

[0066] さらに均質化熱処理温度が異なる他は、実施例 2 と同様の手順により、以下の組成の比較例 6 および 7 を作製した。

[0067] 比較例 6 : $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.015}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_1$

. 5

比較例 7 : $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.015}\text{Si}_{0.110})_{13}\text{H}_1$

. 5

比較例 6 および 7 の作製時には、均質化熱処理における熱処理温度をそれぞれ 1125°C および 1130°C に設定し、24 時間の均質化熱処理を施した。

[0068] これらの試料の水素再分配挙動を調べるため、以下の手順により磁化測定を行った。

[0069] (初期カーブ測定)

磁化測定装置 (カンタムデザイン社製 MPMS) に試料をセットし、相転移温度のやや下の温度まで冷却した後、磁束密度 0.1 T 相当の磁場を印加して昇温しながら磁化測定を行った。得られたカーブを初期カーブとし、相転移温度の実測値を決定した。測定後は、印加磁場を速やかに 0 に戻した。

[0070] (相転移温度アニール)

水素再分配を生じさせるために、MPMSの試料スペース温度を相転移温度と一致するように設定し保持した。

[0071] (経過判定のための熱磁気測定)

一定時間経過後に、再度試料を転移温度以下に冷却し、続いて0.1 Tの磁束密度相当の磁場を印加して昇温しながら磁化測定を行った。この測定に続けて、さらにアニールを続ける場合は、磁場を0に戻したのち、再度、MPMSの試料スペース温度を相転移温度と等しくなるようにセットした。

[0072] 水素再分配の進行の観測を続ける間は、転移温度アニールと経過判定のための熱磁気測定を交互に繰り返した。トータルの転移温度保持時間 t_h は、転移温度アニールに費やした時間の累積とし、熱磁気測定で温度掃引している間の時間は水素再分配に影響しないものとして算入していない。初期カーブを $t_h = 0$ の曲線とみなし、転移温度アニールの開始時間は、1回目にMPMSサンプルスペースが転移温度と一致して安定した時間となる。

[0073] 図4は比較例2について上記の過程により測定した $t_h = 0$ 時間および12時間の熱磁気曲線である。特開2012-41631号公報あるいは特表2015-517023号公報に示された例では、比較例2と同様に、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_{1.5}$ においてCeおよびMnによる複合置換を施せば、水素再分配が顕著に抑制されるとしているが、図4の結果からは、元素あるいは組成の組み合わせを揃えただけでは、水素再分配が停止しないことが示された。CeおよびMnの物質質量比が異なることが影響するか確認するため、組成だけが異なり比較例2と同様の方法で作製した比較例3でも同様の手順で熱磁気曲線を測定したが、図5に見られるように、 $t_h = 12$ 時間の水素再分配処理でも熱磁気曲線の変化が見え始めている。そこで、比較例3と組成が同じで、熱処理時間を48時間まで延長して作製した比較例4について、水素再分配熱処理を行った際の熱磁化曲線の様子を図6に示す。 $t_h = 18$ 時間の曲線は、大部分が $t_h = 0$ の初期曲線と一致するが、転移温度直下では明らかに磁化の変化が見られ、緩やかであるが水素再分配が生じ始めている。熱処理時間だけをさらに60時間まで延長した比較例5においては、図7に

示す通り、 $t_h = 30$ 時間後の曲線が磁化測定の精度誤差の範囲において、初期曲線と一致しており、水素再分配の抑制まで実現するためには、Ce を添加して作製した供試体では、極めて長い時間の均質化熱処理が必要であることが判明した。

[0074] 実施例 2 についても、同様の手順で水素再分配現象の抑制の程度を評価したところ、図 8 のように 42 時間経過後も、磁化測定の誤差以上の曲線の差は見られず、大幅に水素再分配が抑制されていることが確認された。しかし、比較例 6 および 7 では、図 9 および図 10 にそれぞれ示したように、転移自体の急峻さが鈍り、また $t_h = 12$ 時間の処理でも、磁化曲線の変化が生じており、水素再分配が発生している。熱処理温度を実施例 2 に比べ高温に設定し、24 時間の均質化熱処理を施した比較例 6 および 7 については、熱処理時間が同様の比較例 2 および 5 よりも水素再分配が抑制されているが、実施例 2 に比べると、 $t_h = 12$ 時間の場合でも熱磁気曲線の変化が見られ、抑制度合いがやや不足している。

[0075] X線回折およびSEM観察からは、比較例 6 および 7 には異相の増加も見られない。また、供試体がCeを含む比較例 2 から 5 のいずれにおいても、X線回折およびSEM観察のレベルでは単相性に差がなく、均質性を指標にただけでは、供試体で水素再分配現象を抑制するのに、長時間熱処理が必要となる原因を説明できない。そこで、熱処理温度あるいは時間に関する金属学的因子として、結晶粒径に注目して評価した。

[0076] <結晶粒径評価>

対象とする材料は、実施例 2 に加えて、比較例 2、3、4、5、6 および 7 とした。結晶粒径評価に用いた手法は以下の通りである。

[0077] (表面研磨)

研磨用アルミナ粉で懸濁した蒸留水を回転するバフ円盤に滴下し、試料表面を鏡面研磨した。

[0078] (試料表面エッチング)

市販試薬の硝酸とエチルアルコールを体積比 1 : 8 に混合した溶液に、試

料の鏡面研磨面を5秒間浸漬し、引き上げ後直ちに水洗いとエチルアルコールによるリンスを行った。

[0079] (顕微鏡観察)

金属顕微鏡（ニコン製、エクリプスLV150）を用い、結晶粒径が接眼レンズの視野で観測できるように簡易偏光フィルターを選択し、観察された画像は、鏡筒光軸を切り方先に設置したCCDカメラによりデジタル変換保存した。

[0080] (画像解析)

デジタル化された観察画像は、画像解析ソフト（三谷商事製、WinROOF2015）を用いて、PCディスプレイ上で目視判定しながら、結晶粒と結晶粒界が分かれるように2値化処理を施し、その後、ソフトウェアの自動計数処理により、円半径相当粒径をヒストグラム化した。

[0081] (数値解析)

上記で得られたヒストグラムは、3次元立方体を任意の面で切断した2次元形を見ているので、体積相当球半径に換算する必要がある。このために、多面体複合モデル法（松浦清隆、北海道大学博士論文(1993)）を用い、表計算ソフトによる統計から体積相当球半径のヒストグラムに換算した。さらに、結晶粒分布が対数正規分布に従うことを考慮して、最小自乗フィッティングを行ない、対数正規型の結晶粒径分布関数を決定した。

[0082] 上記の過程より得られた結晶粒の体積相当球半径のヒストグラム分布および粒径分布関数を図11に示す。Ce部分置換を施した比較例3から5では、同じ組成で同じ均質化熱処理温度であっても熱処理時間が長くなると、平均および最小粒径が増大することが確認されるが、図8から判断される水素再分配の度合いと比べると、Ce部分置換系では、平均粒径が50 μm 以上かつ最低粒径が30 μm 以上の条件を満たさないと、水素再分配が抑制されないことが確認された。一方、水素再分配が著しく抑制された実施例2では、対数正規分布を当てはめて得られる平均粒径の値が41 μm であり、Ceを含む比較例よりも小さな平均粒径でも水素再分配が抑制されることが確認

された。実施例2と比較例6および7の比較から、水素再分配を抑制できるのは、平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上かつ平均粒径を超える粒径における累積分布が50%以上であると判断される。

[0083] <磁気エントロピー変化の温度プロファイル制御>

この磁気冷凍用磁性材料は、磁気エントロピー変化 ΔS_m の温度変化プロファイルを構成元素の選択により調整することもできる。実施例4は以下の化学式となるように原料を調整し、試験片を作製した。原料の物質質量比が異なる以外は、作製手順は実施例2と同様である。

[0084] 実施例4: $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.875}\text{Mn}_{0.015}\text{Si}_{0.095}\text{Al}_{0.015})_{13}\text{H}_{1.5}$

図12は、実施例4について、上述の磁気熱量効果の評価と同様の手順により、磁束密度1.5Tに相当する磁場変化の場合に得られた ΔS_m の温度依存性を示す。比較のために同じ条件で評価された実施例2の結果も同時に示す。実施例2の場合は、 T_c 直上において急峻な最大値ピークを示したのち、温度上昇とともに速やかに減少する。一方、実施例4では、 T_c 直上の最大値は実施例2の場合よりやや低下するが、温度上昇に対する最大値の減少が緩やかな温度域が現れ、温度変化のプロファイルが台形型に近づいている。このような変化は、磁気冷凍機を構成する際に、冷凍温度幅を拡張するために、異なる T_c の材料を多段配置するカスケード方式と呼ばれる構成において、熱移動特性の調整が、実施例2のようなピーク型形状のものより調整しやすくなる場合があるので好ましい。台形プロファイルを得るためにはAl濃度はより高濃度である方が良いが、 $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_{x-v}\text{Al}_v)_{13}\text{H}_w$ で示される物質質量比において、 v が0.030よりも大きな値にあると磁気相に反強磁性成分が混在し磁気熱量効果が低下するので、 $0.005 \leq v \leq 0.030$ がより好ましく、台形プロファイルと十分な ΔS_m の最大値の両方を兼ね備えるためには $0.010 \leq v \leq 0.020$ がさらに好ましい。

[0085] この磁気冷凍用磁性材料も、共存する NaZn_{13} 型化合物以外の共存相の総量が0.1体積%以下であり、 NaZn_{13} 型化合物の結晶粒について、球

体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\ \mu\text{m}$ 以上であり、かつ球体積相当粒径が $40\ \mu\text{m}$ 以下の粒径分布の累積確率が 50% より小さいものであった。また、 0.5 テスラに相当する磁場変化の場合にエントロピー変化の絶対値が $15\ \text{J} / \text{kg} \cdot \text{K}$ 以上であった。

請求の範囲

[請求項1] $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_x)_{13}\text{H}_w$ で示される NaZn_{13} 型化合物を含有する磁気冷凍用磁性材料であり、共存する NaZn_{13} 型化合物以外の共存相の総量が0.1体積%以下であり、 NaZn_{13} 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上かつ $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40\mu\text{m}$ 以下の粒径分布の累積確率が50%より小さい磁気冷凍用磁性材料。

(上記式中、Siの量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ 、PrとMnの量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、Hの量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ である。)

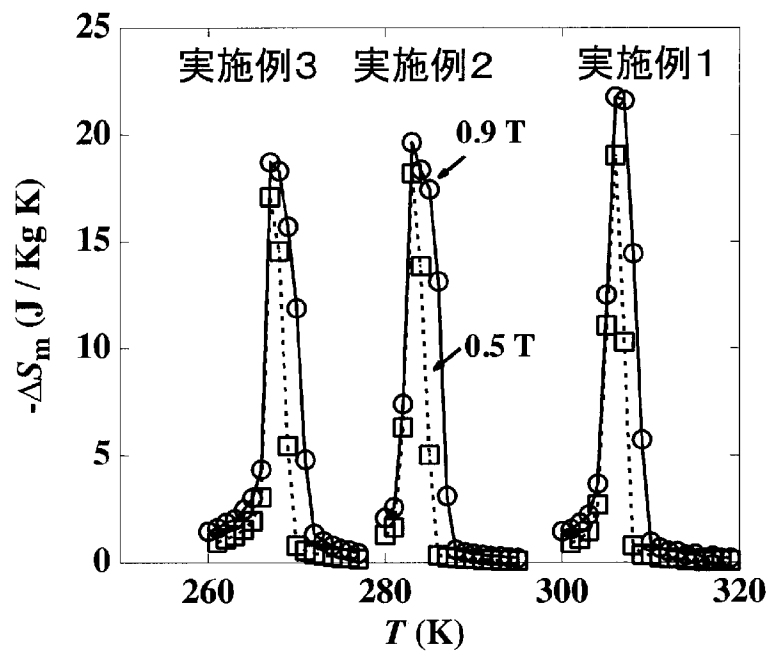
[請求項2] 0.5テスラに相当する磁場変化の場合にエントロピー変化の絶対値が $15\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$ 以上である請求項1に記載の磁気冷凍用磁性材料。

[請求項3] $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{Fe}_{1-x-z}\text{Mn}_z\text{Si}_{x-v}\text{Al}_v)_{13}\text{H}_w$ で示される磁気冷凍用磁性材料であり、共存する NaZn_{13} 型化合物以外の共存相の総量が0.1体積%以下であり、 NaZn_{13} 型化合物の結晶粒について、球体積相当粒径の分布を対数正規分布に当て嵌めた際の平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上かつ $200\mu\text{m}$ 以下であり、かつ球体積相当粒径が $40\mu\text{m}$ 以下の粒径分布の累積確率が50%より小さい磁気冷凍用磁性材料。

(上記式中、Siの量が $0.100 \leq x \leq 0.130$ 、PrとMnの量が $0 < y \leq 0.4$ かつ $0 < z \leq 0.030$ であり、Hの量が $1.4 \leq w \leq 1.7$ であり、Alの量が $0 < v \leq 0.030$ である。)

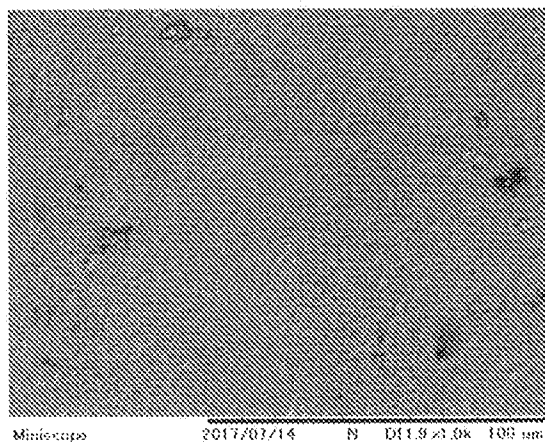
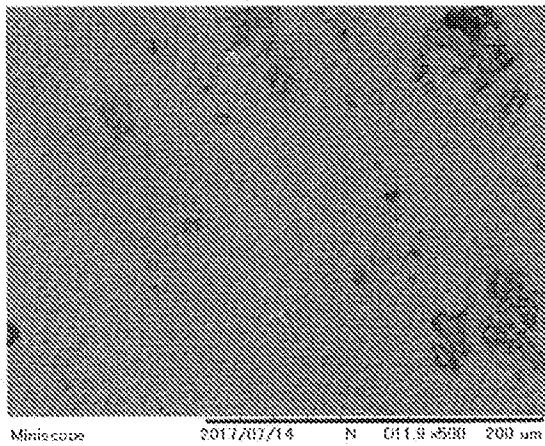
[請求項4] 0.5テスラに相当する磁場変化の場合にエントロピー変化の絶対値が $15\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$ 以上である請求項3に記載の磁気冷凍用磁性材料。

[図1]



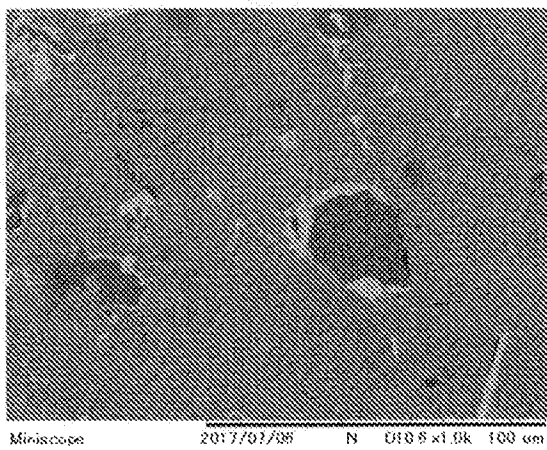
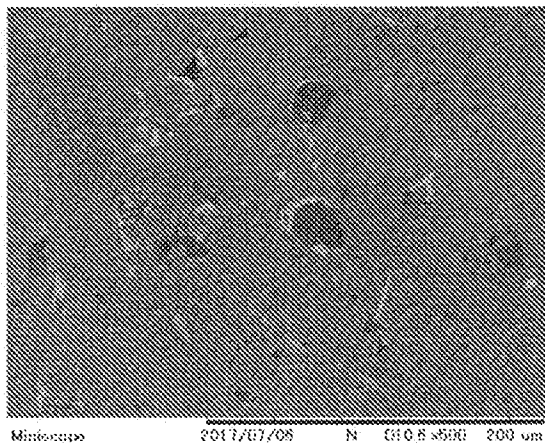
[図2]

実施例2

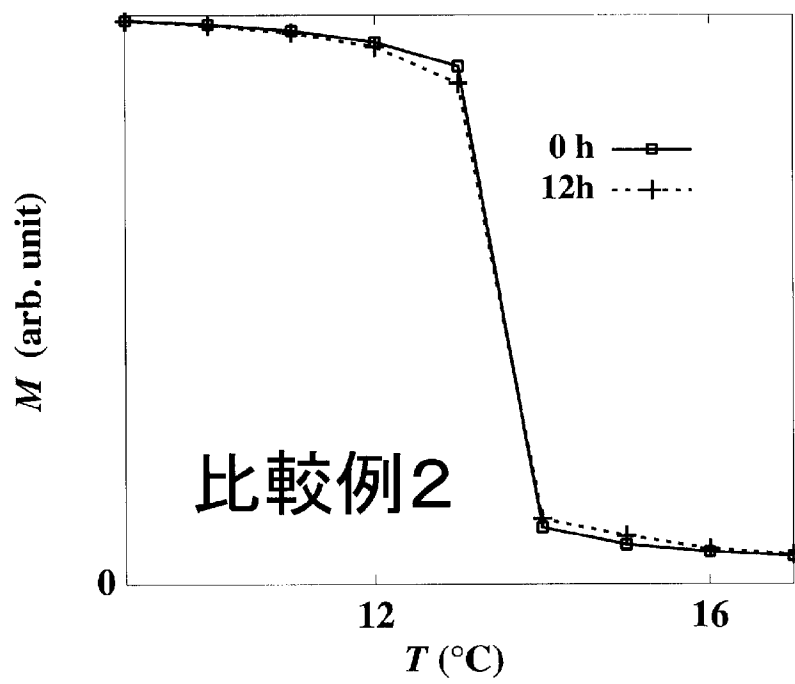


[図3]

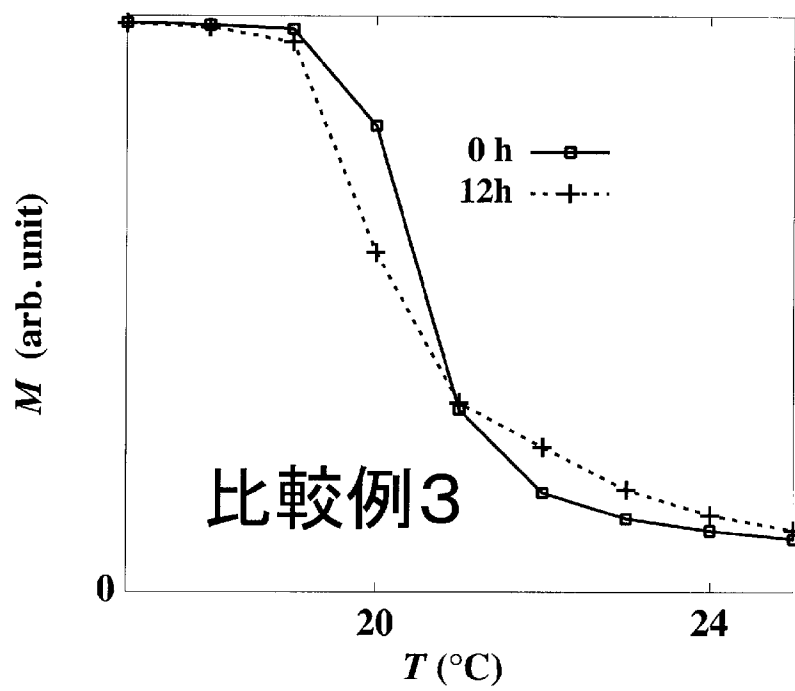
比較例1



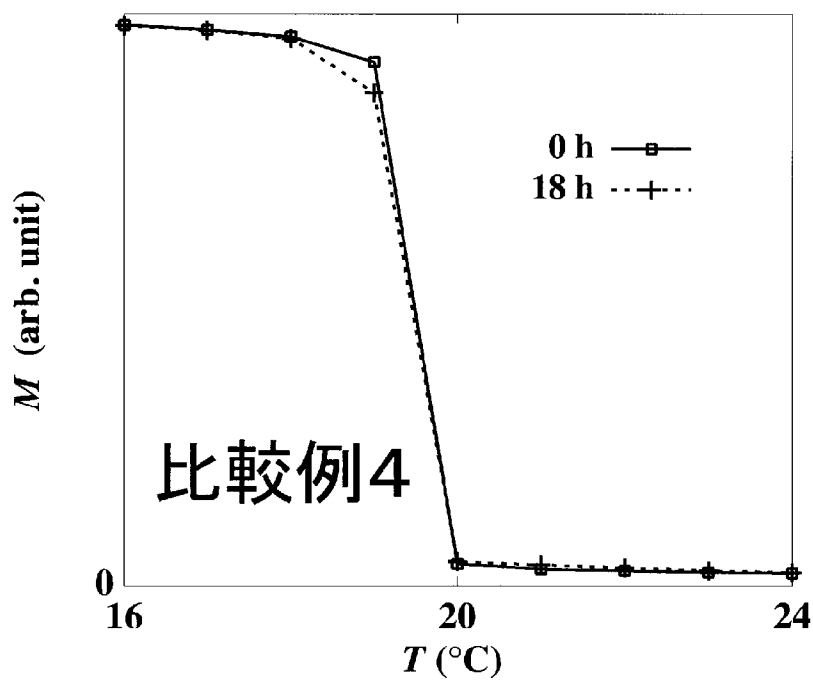
[図4]



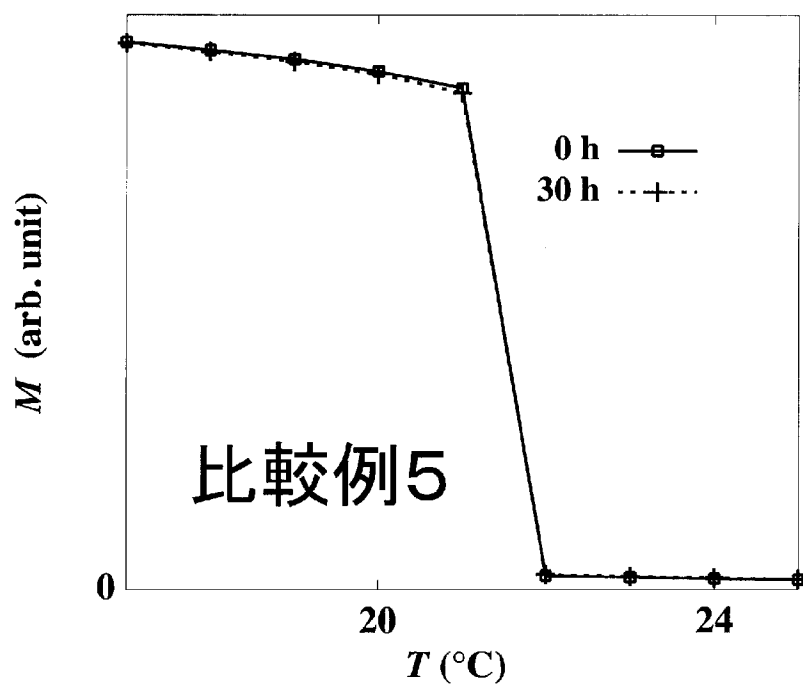
[図5]



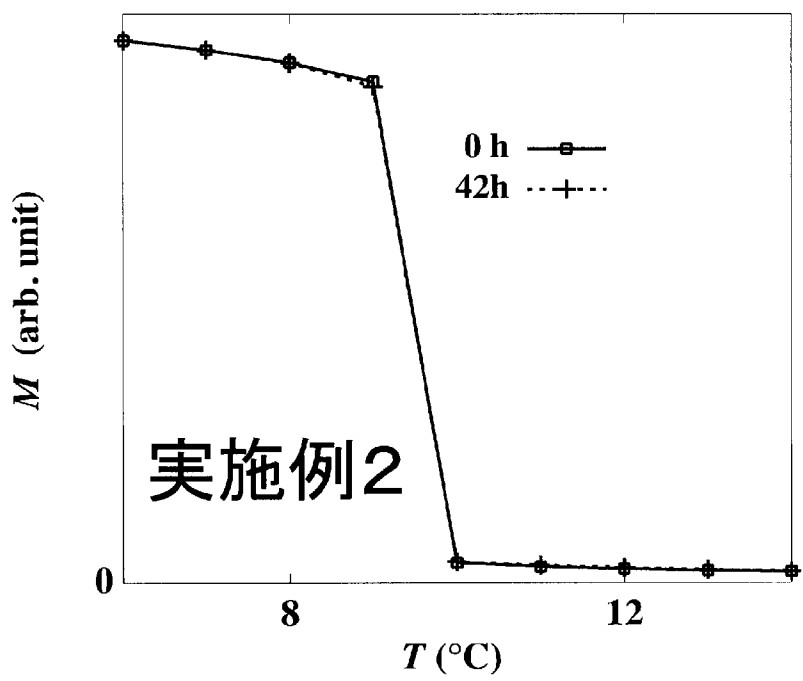
[図6]



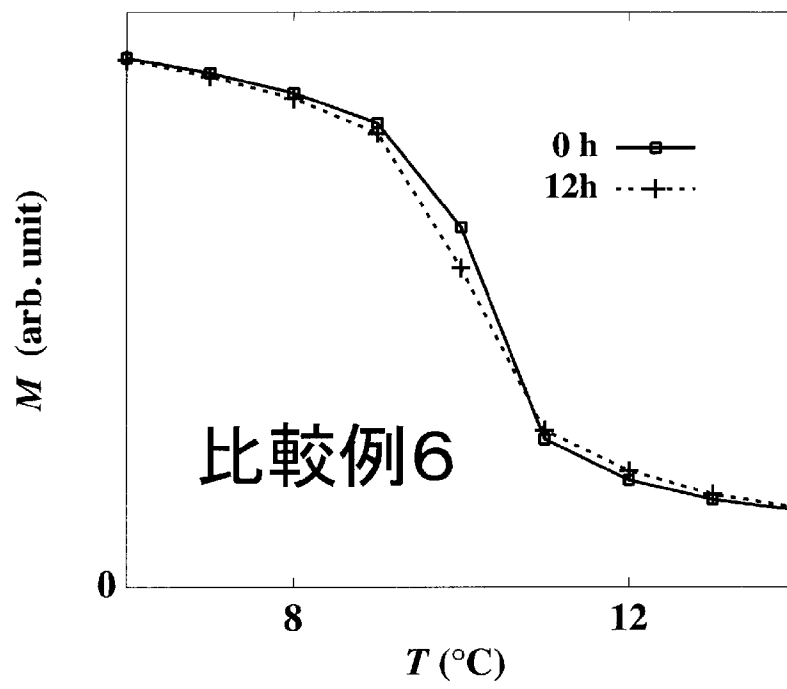
[図7]



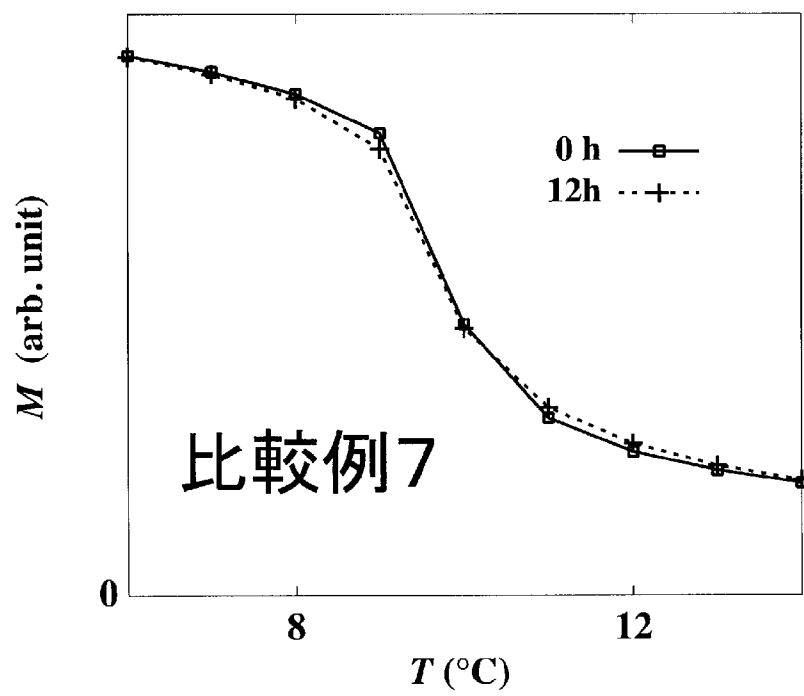
[図8]



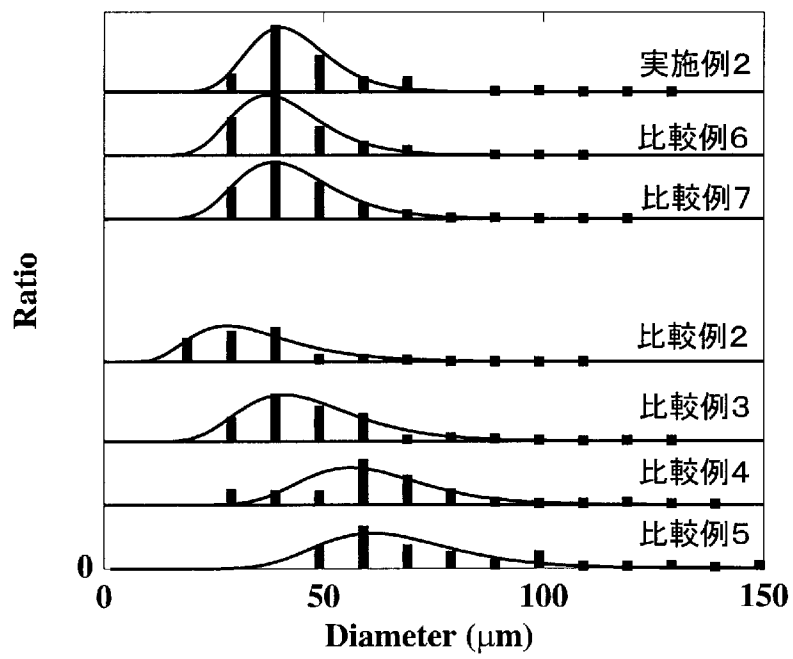
[図9]



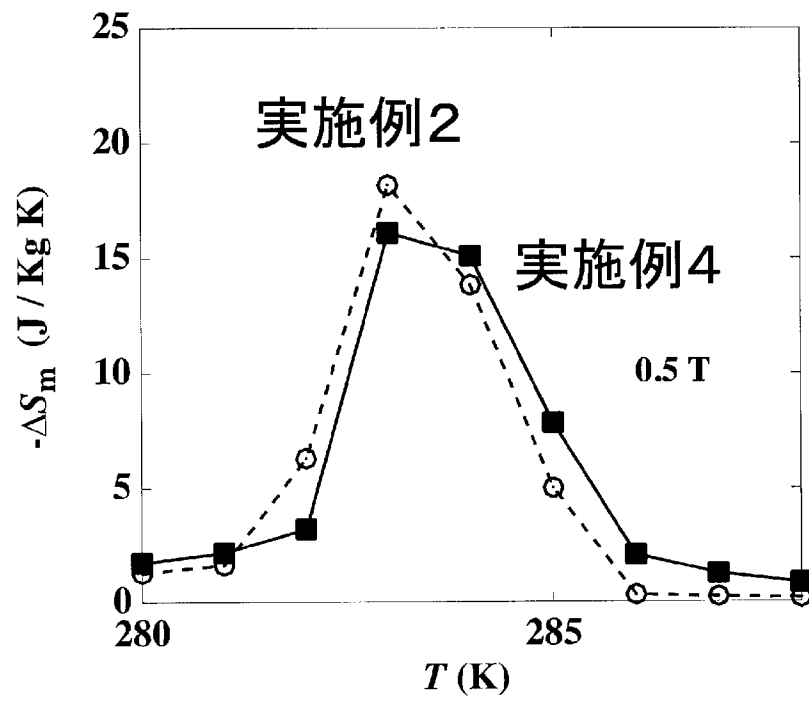
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/039676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C38/00 (2006.01) i, F25B21/00 (2006.01) i, H01F1/01 (2006.01) i, C21D6/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C22C38/00-38/60, F25B21/00, H01F1/01, C21D6/00-6/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105957672 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTHS) 21 September 2016 (Family: none)	1-4
A	JP 2012-41631 A (VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG) 01 March 2012 & US 2012/0043497 A1 & GB 2482884 A & DE 102011052611 A1 & KR 10-2012-0022553 A & CN 102516950 A	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29.11.2018

Date of mailing of the international search report
11.12.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/039676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-517023 A (ERASTEEL) 18 June 2015 & US 2015/0037558 A1 & WO 2013/135908 A1 & FR 2988206 A1 & CN 104246921 A	1-4
A	US 2016/0167134 A1 (VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG) 16 June 2016 (Family: none)	1-4
A	WO 2013/005579 A1 (SANTOKU CORPORATION) 10 January 2013 & US 2014/0123682 A1 & EP 2730673 A1 & CN 103649352 A & KR 10-2014-0044884 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, F25B21/00(2006.01)i, H01F1/01(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00-38/60, F25B21/00, H01F1/01, C21D6/00-6/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 105957672 A (BAOTOU RESEARCH INSTITUTE OF RARE EARTHS) 2016.09.21, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2012-41631 A (ヴァキュームシュメルツェ ゲーエムベーハー ウント コンパニー カーゲー) 2012.03.01, & US 2012/0043497 A1 & GB 2482884 A & DE 102011052611 A1 & KR 10-2012-0022553 A & CN 102516950 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 真明

4 K

3 6 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-517023 A (エラスティール) 2015.06.18, & US 2015/0037558 A1 & WO 2013/135908 A1 & FR 2988206 A1 & CN 104246921 A	1-4
A	US 2016/0167134 A1 (VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG) 2016.06.16, (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2013/005579 A1 (株式会社三徳) 2013.01.10, & US 2014/0123682 A1 & EP 2730673 A1 & CN 103649352 A & KR 10-2014-0044884 A	1-4