

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15276

研究課題名（和文）侵入型固体元素導入による鉄系室温磁気冷凍材料の一次相転移温度制御

研究課題名（英文）Control a first-order magnetic transition temperature of an iron-based alloy by adding an interstitial element.

研究代表者

松本 圭介 (Matsumoto, Keisuke)

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・講師

研究者番号：90772377

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：室温磁気冷凍を行うには、室温で磁気相転移する磁気冷凍材料が必要である。本研究では、低温で一次の磁気相転移する鉄系合金へ侵入型元素を添加することで、磁気相転移温度を室温まで上昇させることを目指した。Bを添加すると、Bは格子内に侵入せずにBと母合金とで第2相を形成し、母相の格子定数は減少した。磁気相転移温度は室温近傍まで上昇し、二次の磁気相転移を示した。これは状態密度が増加したことによって強磁性が安定化されたためと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄系合金へ侵入型元素を導入することで、体積膨張させて転移温度を上昇させることを目指した。添加元素と母相の元素とで第2相を形成したことで体積は収縮したが、転移温度は上昇した。これは、母相合金の元素量が減少したことで母相合金よりもd電子数が減少し、フェルミ面上での状態密度が上昇した可能性が考えられる。添加元素と母相元素との間で金属間化合物を形成させることで、磁気相転移温度を制御できることが可能になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Magnetocaloric materials with magnetic order near room temperature are required for magnetic refrigeration near room temperature. In this work, I aimed to increase magnetic transition temperature to room temperature by adding an interstitial element to an iron-based alloy with exhibits a first-order magnetic transition at low temperatures. A second-order magnetic phase transition was observed at around room temperature by increasing B content. This may be due to the stabilization of ferromagnetism by the increase in the density of states.

研究分野：磁性

キーワード：磁性 磁気熱量効果

1. 研究開始当初の背景

近年、原理的に高効率な磁気冷凍が注目されている。吸熱量は磁場による磁気エントロピー変化 ΔS_m の大きさに依存するので、磁気冷凍材料には大きな ΔS_m が求められる。 ΔS_m は、一次磁気相転移など材料の磁氣的性質が大きく変化する温度近傍で大きくなる。そのため、一次磁気相転移温度を室温近傍にもつ材料が、室温磁気冷凍材料として適している。申請者は、六方晶 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ に着目した。この系は $x=0$ (HfFe_2)では二次の強磁性相転移を示すが、 $0.14 < x \leq 0.2$ において、反強磁性から強磁性へ一次磁気相転移するとき大きな ΔS_m を示す。しかし、その温度は220 K程度と低温であるため、 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ を材料として用いて室温磁気冷凍を行うには、相転移温度を室温に上昇させる必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ の一次転移温度を、固体の侵入型元素を添加することにより、室温に上昇させることを目指した。 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ へ圧力を印加して体積収縮させると一次の磁気相転移温度が低下するという報告がある。逆に $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ へ侵入型元素として原子半径の小さなBやCを添加して体積膨張させることで、その ΔS_m の大きさを維持しながら、一次相転移温度を室温付近まで上昇させられると期待した。

3. 研究の方法

本研究では、 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ へBやCを添加したときの磁気相転移温度や磁性、 ΔS_m を明らかにするために、以下の流れで研究を進めた。 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ はTa置換量やFe含有量、熱処理条件など作製条件によって物性が大きく変わることが報告されている。Ta置換量は、先行研究より一次相転移が出現し、かつ相転移温度の高い $x=0.17$ に固定した。まずはFeの仕込み量を化学量論比から変えたときに、磁性や磁気転移温度に与える影響について調べた。次に熱処理条件が物性に与える影響について調べるために、アーク溶解後に熱処理しないas cast、石英管に真空封入して1000で3日間熱処理した試料、1100で7日間熱処理した試料を準備した。一次相転移による大きな ΔS_m を示すFeの仕込み量や熱処理条件で作製した $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ へBやCを添加し、その結晶構造や相転移温度、磁性、 ΔS_m を調べた。

4. 研究成果

Feの仕込み量

鉄含有量と磁性について調べるために $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_{2+y}$ をアーク溶解法で作製した。粉末X線回折(XRD)により、 y を変化させても単相試料であることを確認した。磁化測定から、 $y=0, 0.02$ で、240 K以下で一次転移的な急峻な磁化の増加とメタ磁性転移を観測した。一方、 $y \geq 0.06$ では、350 K以下で二次相転移のようにブロードに磁化が増加し、メタ磁性を示さなかった。 $y=0, 0.02$ の ΔS_m の最大値は、磁場変化1 Tで2.7 J/K kgであったが、 $y \geq 0.06$ では、二次相転移になった影響もあり、1 J/K kg以下であった。以上の結果より、仕込み組成を、相転移で一番急峻な異常を示した $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_{2.02}$ で固定した。

熱処理条件

$\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ の磁性に対する熱処理効果について調べた。アーク溶解したままの as cast, 1000°C で3日間熱処理した試料, 1100°C で7日間熱処理した試料を作製した。XRDパターンに変化はなかった。磁気相転移温度は熱処理を高温・長時間するに従って低下した。 1100°C , 7日間熱処理した試料の磁化の温度依存性は、一次相転移のような鋭い異常を示した。また、 ΔS_m もこの試料で一番大きくなった。これは熱処理を高温・長時間行うことで、アーク溶解時に残存していたFeなどの強磁性相が $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{Fe}_2$ 相に固溶・均一化したためだと考えられる。

元素添加効果

最初に $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ 合金をアーク溶解法で作製した後、侵入型元素としてBまたはCを添加し、再度アーク溶解して $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{M}_z$ ($\text{M}=\text{B}, \text{C}$)の作製を試みた。M=Cは、Cの融点が高いためアークの出力を上げる必要があった。均一に溶解させるために複数回溶解すると、アーク溶解後の重量はアーク溶解前と比べて10%程度減少した。

一方、M=BはCよりも融点が低いため、Cのときよりもアークの出力を上げる必要がなく、アーク溶解後の重量減少量は3%未満だったので、B添加試料の作製を進めた。Bの仕込み組成は $0.01 \leq z \leq 0.5$ とした。XRDの結果、回折ピークはB添加で高角側にシフトしていることから、 MgZn_2 型構造の格子定数は減少することを示唆する。B添加すると第2相である HfB_2 相が出現した。添加量を増加させると、 HfB_2 相の割合が増加し、 $z=0.5$ では MgZn_2 相と HfB_2 相の割合が同程度であった。このことは、Bが侵入型元素として入るよりも、 HfB_2 相を形成するほうが安定であることを示唆する。また、B添加で MgZn_2 型構造の格子定数が低下したが、これは HfB_2 が形成されるため、 $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ 中のHfが欠損したためと考えられる。図1に磁化の温度依存性を示す。強磁性転移温度は、 $z=0$ の210 Kから $z=0.01$ で200 K付近へ一旦低下し、 $z>0.01$ では300 K以上へと大幅に上昇した。図2に $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{B}_{0.01}$ の磁化の磁場依存性を示す。150 Kでは強磁性的磁場依存性であるが、 $210 \leq T \leq 240$ Kではメタ磁性転移を示した。しかし、 $z>0.01$ では常磁性から二次の強磁性転移のみ観測された。図3に $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{B}_z$ の磁気エントロピー変化の温度依存性を示す。 $z=0$ と $z=0.01$ では一次のメタ磁性転移を示したため最大磁気エントロピー変化の絶対値は 4 J/K kg 以上であったが、メタ磁性を示さない $z=0.03$ では 1.5 J/K kg 程度であった。

一方、M=BはCよりも融点が低いため、Cのときよりもアークの出力を上げる必要がなく、アーク溶解後の重量減少量は3%未満だったので、B添加試料の作製を進めた。Bの仕込み組成は $0.01 \leq z \leq 0.5$ とした。XRDの結果、回折ピークはB添加で高角側にシフトしていることから、 MgZn_2 型構造の格子定数は減少することを示唆する。B添加すると第2相である HfB_2 相が出現した。添加量を増加させると、 HfB_2 相の割合が増加し、 $z=0.5$ では MgZn_2 相と HfB_2 相の割合が同程度であった。このことは、Bが侵入型元素として入るよりも、 HfB_2 相を形成するほうが安定であることを示唆する。また、B添加で MgZn_2 型構造の格子定数が低下したが、これは HfB_2 が形成されるため、 $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2$ 中のHfが欠損したためと考えられる。図1に磁化の温度依存性を示す。強磁性転移温度は、 $z=0$ の210 Kから $z=0.01$ で200 K付近へ一旦低下し、 $z>0.01$ では300 K以上へと大幅に上昇した。図2に $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{B}_{0.01}$ の磁化の磁場依存性を示す。150 Kでは強磁性的磁場依存性であるが、 $210 \leq T \leq 240$ Kではメタ磁性転移を示した。しかし、 $z>0.01$ では常磁性から二次の強磁性転移のみ観測された。図3に $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{B}_z$ の磁気エントロピー変化の温度依存性を示す。 $z=0$ と $z=0.01$ では一次のメタ磁性転移を示したため最大磁気エントロピー変化の絶対値は 4 J/K kg 以上であったが、メタ磁性を示さない $z=0.03$ では 1.5 J/K kg 程度であった。

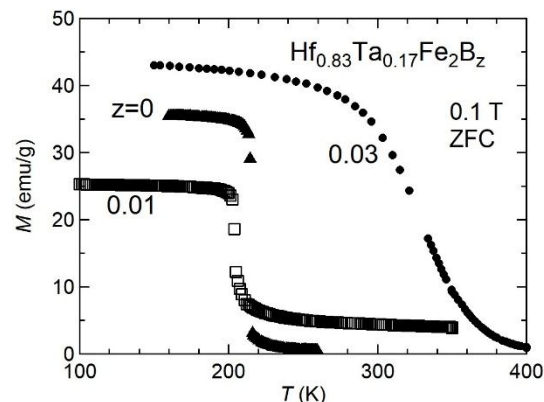


図 1. $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{B}_z$ ($z=0, 0.01, 0.03$)の磁化の温度依存性

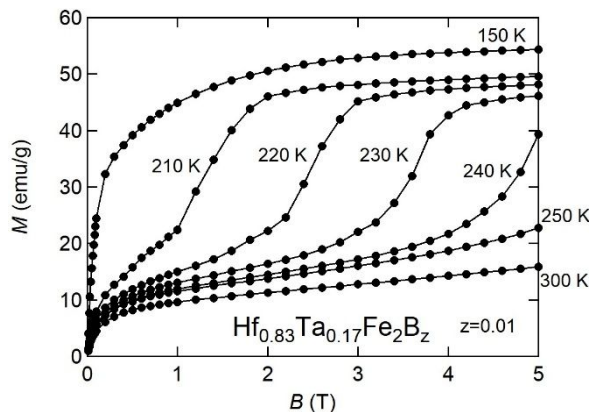


図 2. $\text{Hf}_{0.83}\text{Ta}_{0.17}\text{Fe}_2\text{B}_{0.01}$ の磁化の磁場依存性

Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe₂B_z (z=0.01)では、格子定数の減少とともに、一次相転移の温度も低下した。これは、圧力効果の実験結果と符号する。一方、同じく格子定数が減少した0.01<z<0.1では磁気転移温度が上昇した。HfFe₂の状態密度はフェルミ準位近傍に2つのピークをもつ。B添加でHfとBの化合物が析出して(Hf, Ta)Fe₂相のHfが減少するとフェルミ準位が移動し、状態密度が増加すると予想される。そのため、強磁性が安定化し、一次相転移の消失へつながったと考えられる。

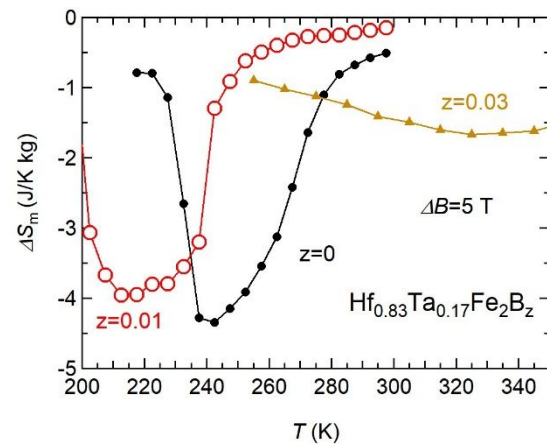


図 1. Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe₂B_z (z=0, 0.01, 0.03)の磁気エントロピー変化の温度依存性 (磁場変化 5 T)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K. Matsumoto, K. Ishihara, J. Gouchi, Y. Uwatoko, K. Hiraoka
2. 発表標題 Magnetocaloric effect in Hf _{1-x} Ta _x Fe ₂ By
3. 学会等名 Intermag 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本圭介, 石原憲, 宮本諒人, 在家空, 平岡耕一
2. 発表標題 Hf _{0.83} Ta _{0.17} Fe ₂ Byの結晶構造と磁気熱量効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本圭介, 石原憲, 郷地順, 上床美也, 平岡耕一
2. 発表標題 六方晶Hf _{1-x} Ta _x Fe ₂ の磁性に対するB添加効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石原憲, 松本圭介, 郷地順, 上床美也, 平岡耕一
2. 発表標題 六方晶Hf _{0.83} Ta _{0.17} Fe _{2+y} の磁性と磁気熱量効果
3. 学会等名 IEEE関西四国磁性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石原憲, 松本圭介, 郷地順, 上床美也, 平岡耕一
2. 発表標題 六方晶 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_{2+y}$ の磁気熱量効果の格子定数依存性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石原憲, 松本圭介, 郷地順, 上床美也, 平岡耕一
2. 発表標題 六方晶 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_{2+y}$ の磁気熱量効果
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本圭介, 石原憲, 郷地順, 上床美也, 平岡耕一
2. 発表標題 六方晶 $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ の磁気特性に対する熱処理効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------