

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01609

研究課題名(和文) Fe系磁気熱量化合物の断熱過程における非平衡相転移カインेटクス

研究課題名(英文) Non-equilibrium kinetics of phase transition under adiabatic processes in Fe-based magnetocaloric compounds

研究代表者

藤田 麻哉 (Fujita, Asaya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：10323073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：遍歴電子メタ磁性転移に由来するFe系化合物の磁気熱量効果について、特に1次転移固有の断熱過程が、古典的(理想気体向け)熱力学サイクル概念にどのように取り込まれるか解明するため、断熱過程において、温度変化と磁気状態変化を同時に観測できる手法を開拓した。相転移の過渡性が関与するため、サイクル要素としての断熱経路に特有の動的性質が生じることがわかった。このことを現象論的にモデル化した状態方程式に基づいて考察し、自由エネルギーの凸曲線の鞍点を通る状態変化が断熱経路にかかわることが予想された。また実際の冷凍動作においてもその場観測を行い、局所熱サイクルに相転移の非定常性が関与することを把握した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術面としては、理想気体ベースの古典熱力学(熱サイクル概念)に相転移論を融合させることで、新たな学理基盤が固められる。特に、固体の電子自由度(スピン系)に由来する相転移は、気液相変化現象に比べ未解明な事項も多く、固体電子論的な相転移起源の解明にも寄与する。同時に、工学的側面では、現代社会において急激に重要化している熱マネジメントへの貢献として、低環境負荷/高効率な磁気冷凍技術の進展、さらには社会実装にむけた開発を大きく進展することが可能になる。

研究成果の概要(英文)：To incorporate a phase-transition kinetics into the classical (ideal gas-based) thermodynamical cycle concept, a new method was developed to observe both the temperature and magnetic state especially during an adiabatic process. Since transient characteristics of the 1st-order phase transition are involved, the adiabatic process as inevitable branches in the thermodynamic cycles accompanies a unique kinetic feature. These results are analyzed based on the phenomenological model of the equation of state (EoS) and it was found that the magnetic state varies by tracing the saddle-point at EoS during the adiabatic process. Also, an in-situ observation for the adiabatic branch in operation of the magnetic refrigeration module indicates that non-steady features of the phase transition were involved in the local feature of thermodynamic cycles.

研究分野：磁性材料工学

キーワード：磁気熱量効果 磁気冷凍 熱力学サイクル 遍歴電子メタ磁性転移 非定常現象

1. 研究開始当初の背景

現代社会における熱マネジメントはエネルギー価値の変動と環境温暖化の両面から重要視され、特に空調・冷房機器はインフラ構成に不可欠となり、また食品/医療サプライチェーンのキーテクノロジーになりつつある。現在の実用化技術は、蒸気圧縮式と呼ばれる気体-液体相変化とその潜熱を利用したヒートポンプであるが、この方式は原理自体が19世紀に着想されたものであり、機器の動作コンセプトも100年以上にわたりゲームチェンジが果たされていない。このため気-液共存に起因する蒸気圧縮方式自体の効率限界も解決できないまま棚晒しされてきた。さらに現在では、同方式の根幹をなす冷媒であるフロンあるいは代替フロンの環境破壊が問題となり、しかし唯一の永続的な代替となり得る自然冷媒はさまざまな技術課題を招いている。このような状況から、蒸気圧縮以外の原理に基づくヒートポンプ構築も模索されている。特に最近では、室温において固体(磁性体)の“熱量効果”を利用した磁気冷凍・ヒートポンプが注目されている。固体の利用は冷凍分野からフロン類を撤廃でき、いわゆる“湿り蒸気”問題にも対応できて効率も抜群に向上する。この技術には巨大潜熱を伴う磁気相転移を示す磁性体が必須であり、2000年台に物質探索が活発化したが、その頃、研究代表者は $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の巨大熱量効果を独自に発見した(A. Fujita, Y. Akamatsu and K. Fukamichi, *Journal of Applied Physics* 85,(1999)4756, A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Physical Review B* 67, (2003) 104416)。その後、本化合物は、最も実用的な材料として認知され続け、その研究は世界中に爆発的に広がった。 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ の磁気熱量効果の原因は、遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる特異磁気1次相転移である。蒸気圧縮式では(フロン系)冷媒が、同時に熱交換流体の機械要素を果たしていたが、固体冷媒の場合には、熱交換は別の流体(例えば H_2O =水)に要素分担する。このため熱サイクルは固体系独自の方式となり、固体冷媒が同時に冷気溜め(蓄冷)機能を兼ねた能動蓄冷(Active Magnetic Regenerator: AMR)方式が採用される。AMR方式サイクルは、熱力学サイクルの分類ではブレイトン・サイクルを重ね合わせた方式として知られており、2つの等磁場過程と2つの断熱過程からなるとされている。しかし歴史的には、このような熱力学サイクルの解析は、相転移に関与しない理想気体をベースにした思考実験から始まっており、相転移が関与する場合に各プロセスでどのように状態変化するかについては、全く不明である。(これだけ歴史の長い蒸気圧縮サイクルですら現代のエアコンについては一部ブラックボックスのままである。)特に1次相転移が絡む熱力学サイクルはそれ自体が学問的に整備されておらず、相転移論側から見ても非平衡性や非定常性が関与する興味深いプロセスである。特にブレイトンサイクルでは、等磁場過程は比較的トリビアルであるが、断熱過程は非平衡過程での相転移現象としても興味深い対象であり、その動的挙動の解明は磁気冷凍を成立させる上で不可欠である。

2. 研究の目的

理想気体をモデルにして発展した熱力学サイクル解析では、そもそも相転移を想定しておらず、ところが、現実に冷凍サイクルを実現し性能向上させているのは、1次転移を示す磁性体(蒸気圧縮系でも気液相転移)である。このギャップを埋めるためには、物理として、熱力学が要請する断熱過程における1次相転移現象の解明と、工学として、冷凍サイクルを成立させ、さらに性能向上につながる因子決定が重要である。そこで、熱力学サイクルに登場する実際の断熱過程に類似したモデル状態下での磁気状態変化を実験的に観察することに加え、現象論的な相転移モデルに基づき、いわゆる状態方程式(Equation of State: EOS)を構成することで理論的な遷移過程の追跡を行う。これらの結果から、断熱プロセスにおける磁気相転移(遍歴電子メタ磁性転移)の進展、また、その始状態・終状態を明確化し、平衡プロセスからの到達状態との差異などを調査することで、非平衡相転移カイネティクスを明らかにする。

3. 研究の方法

(1)磁気・温度同時観察: 磁気冷凍材料において、断熱温度変化は1つの代表値とされ、断熱過程での温度測定は、従来から頻繁に実施されている。しかし高速変動磁場中では通常の磁化測定ができないため、始・終状態の磁性はほとんど理解されていない。申請者の有する交流磁化率測定技術を応用しては、コイル付き断熱容器に応答性の高いマイクロ温度計(素線径50ミクロン)を配置し、高速変動磁場下での温度と磁化率の同時測定から、始・終状態を明確化する。

(2)状態方程式との対応: 遍歴電子メタ磁性転移の状態方程式が提唱されており、フィッティングなどを通じ、実際の系のパラメータも採取している。これを踏まえ、自由エネルギー曲線のいわゆる二重井戸形状に共通接線ルールを適用すると、熱平衡での2相共存がわかるので、実測した断熱系との比較が可能にある。理想系と実測値の対比から、断熱過程での磁気状態の理想系の素過程との異同を明らかにする。

(3)断熱過程のカイネティクス検討

断熱過程での相転移進行のカイネティクスは、相転移熱力学の学理上の価値だけでなく、磁気冷凍サイクル構築においても影響する。より効率の良いサイクルを構築するために、どの状態から

どのタイミングで相転移させるか、といった工学的に重要な情報をまとめる。

4. 研究成果

(1) 磁気・温度同時観察：磁気冷凍における AMR) サイクルに対応するエントロピー vs. 温度 (S-T) 線図は、典型的には図 1 のポンチ絵のように振る舞うことを前提としている。断熱過程とは熱力学の定義上では $dS = 0$ 、すなわちこのポンチ図では水平に状態を結ぶ過程（熱変化のない温度変化）に相当する。したがって、1 次相転移に関係して断熱温度変化が増大されるのは、磁場印加および除去した状態での転移過程の間であることがわかる。しかし、S-T 線図における転移途上の状態は、単一状態で表せる純状態ではなく、2 相共存した過渡状態である。本来、エントロピー S は状態量であり、ある点に至る経緯が異なっても終状態を指定すれば一意に値が決まらなければならない。しかし、そもそも（温度誘起）転移途上では、昇温過程と降温過程で別々の分枝をたどり、すなわち相転移履歴を示す範囲になる。逆にいうと、1 次相転移に由来する断熱温度変化は、相転移履歴を反映することになるのである。この点については、さらに状態量性あるいは経路依存の有無が問題になるが、ナイーブに捉えるならば、極端に早い（強い非平衡性を伴う）応答でない場合には、同じ温度経路・磁場下では同じ 2 相共存バランスが再現できて、温度と磁場を指定すると系としての平均状態は指定できるとみなせる。このような観点から、従来は、磁場一定（ゼロ磁場含む）のもとでの温度掃引した場合に辿る履歴ブランチ上に断熱温度変化の始状態および終状態が存在するものとみなすのが一般的である。特に、断熱温度変化の場合、磁場印加すると高温側の対応（磁気）状態が実現し、すなわち磁場中の方が高温状態に対応する（通常の平衡過程では、磁場中の状態は揺らぎが抑えられる低温状態に対応する）ことを受け、無磁場中は昇温ブランチ上に、有限磁場中は降温ブランチ上にそれぞれの始または終状態が存在する。実際の変化がもしこの描像に従う場合は、断熱温度変化の磁場に対する大きさは、転移温度の磁場依存性と、磁場で動いた先での転移点周りの履歴幅の変化から予測できることになる。ただし、磁場依存性を見積もる際の“転移温度”は、履歴に左右されない（実際のオンセット/オフセット温度ではない）平衡点に相当する転移温度 T_C でなければならず、実験的には便宜的にオンセット（降温）/オフセット（昇温）転移温度 T_{on}/T_{off} の平均として求めた。また履歴幅の変化については、断熱温度変化測定時の最大印加磁場と同じ値の固定磁場下で温度掃引して現れる昇・降温時履歴から見積もることができる。この関係が実際に成立するか確認するため、断熱温度変化 ΔT_{ad} を実測し、転移温度と履歴の磁場変化 ΔB に対して以下の式を用いて評価した。

$$\Delta T_{ad}^{calc} = \Delta B \frac{dT_C}{dB} - (T_{on} - T_C)|_{0T} - (T_C - T_{off})|_{\Delta B}$$

実測の ΔT_{ad} の場合、図 2 に示すように $\Delta B = 0.8$ T に対して最大 2.5 K 程度の値を示し、化合物レシポを変化（部分置換希土類 $R = Ce$ or Pr ）させてもあまり大きさは変わらない。一方、計算評価値の場合は、 $R = Ce$ の試料では $\Delta T_{ad}^{calc} = 2.2$ K となったが、一方 $R = Pr$ では $\Delta T_{ad}^{calc} = 3.0$ K となり、やや差が現れた。一見すると、 $R = Ce$ の場合の方が、値が近いように見えるが、図 1 の断熱過程は、磁気系だけでなく格子系の温度変化も含まれるので、実測値の方が計算値より全体的に過小評価になる傾向があるはずである。また、磁化測定に現れる履歴の大きさを比較すると、 $R = Pr$ に比べ $R = Ce$ の場合に履歴幅が大幅に増大している。これらの状況から、上式右辺の 2+3 項目（履歴により減らされるペナルティ項）が実際の ΔT_{ad} に対し影響が大きいことがわかる。その一方で、 ΔT_{ad} の ΔB 依存性を調べた際には、 T_C の ΔB による変化が履歴幅よりも小さいために（右辺のペナルティ項の方が大きく負になってしまうため） ΔT_{ad} が現れないはずの磁場領域であっても、小さいながら断熱温度変化が実測された。このような結果が生じる原因としてまず考えるべきは、当初に仮定した断熱温度変化の始・終状態と平衡過程からトレースした履歴区間 S-T との関係の妥当性である。すなわち、2 相共存状態の中の 1 点から断熱経路を経て系を動かした場合に到達する状態が、平衡状態から到達可能な領域に達しうるか、という問題である。

このような観点で系を調べるには、通常断熱プロセスの評価で実施される、温度変化モニタ

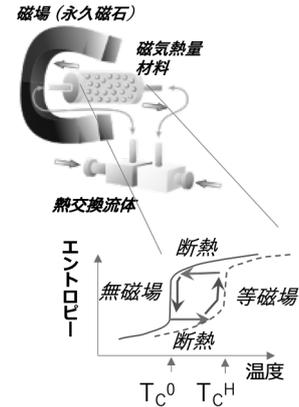


図 1 磁気冷凍 (AMR) サイクルに対応する S-T 線図の概略図

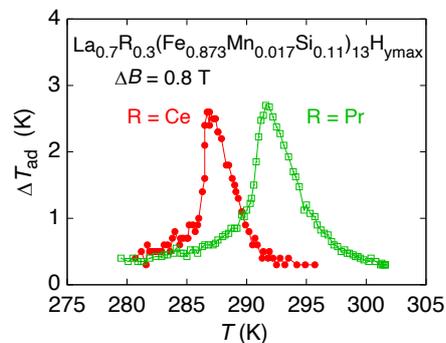


図 2 (La, R) (Fe, Mn, Si)₁₃H_y における断熱温度変化プロファイル

一だけでは情報が不足し、特に磁気状態に関する変化を追うことができない。そこで、断熱温度変化の測定手法を拡充して試料の交流磁化率を同時にモニターできる手法を確立した。この測定の様子を図3に示す。断熱温度変化の測定についてはいわゆる連続式であり、外気との熱抵抗の高い容器の中に試料を入れて、容器ごと磁場中心と無磁場空間の間を往復させる。容器は完全断熱にはできないが、磁場操作を高速化することで、外乱の熱流入・流出の影響が大きくなる前に断熱温度変化を把握する。同時に、外気から試料への緩やかな熱流入を利用して、外気をゆっくり変化させることで、昇温降温経路で断熱温度変化を連続的に測定する。この通常の温度観測と同時に、試料容器外部にピックアップコイルを巻き、インピーダンス変化から磁化率成分を抜き出すことで、磁化率変化をモニターする。この際、外部磁場を変化させざるを得ないため、断熱経路上での磁化率変化まではフォローできないが、過程前後の始状態終状態に関する情報は温度変化と同時に得ることができる。一方、同じ測定系を用いて、印加磁場を固定したまま外気温だけスイープすれば、平衡下等磁場での熱磁化(率)曲線が得られる。このようにして得られたデータから、断熱過程での始・終状態の磁化率点をエンベロープとして継続化プロットして、平衡等磁場下の磁化率-温度曲線と比較したところ、予想通り、両者の間には差が見られた。さらに、断熱経路直後に磁場変化を停止して外気温に向かう平衡経路を辿らせたところ、磁化率にも緩和が現れ、徐々に平衡等磁場下の磁化率曲線に向かうことが確認された。これらの結果をまとめると、1次転移過渡過程の磁気状態に与えた断熱変化において、平衡等磁場経路で到達できる熱力学(磁気状態)空間とは異なる到達点が見ることが判明したことをしめす極めて斬新かつユニークな結果である。

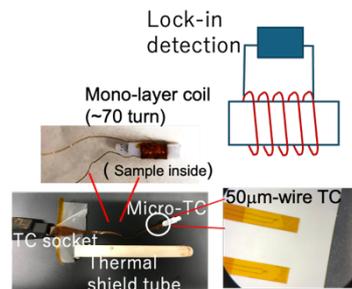


図3 本研究で開発した断熱温度-磁化率変化測定方式

(2) 状態方程式との対応: これまでに代表者は、遍歴電子メタ磁性転移の解析において、部材内包性を考慮して開拓されたランダウ展開型理論モデル(Yamada et al, PRB 65(2011) 024413.)を活用し、状態方程式 EoS を定式化して実験結果を説明してきた。この手法を断熱経路まで拡充する方法を模索し、さらに、上記(1)で説明した断熱過程でのみ到達できる状態経路に関する知見を得ることに挑戦した。前述の通り、メタ磁性転移に由来する断熱温度変化増大が生じるのは2相共存域なので、EoSが自由エネルギー空間で上に凸の領域を扱うことになり、本来はいわゆる共通接線法などで相分離バランスを考慮した混合状態を扱わないとならないが、このバランスは凸曲線の形状と場所を反映するので、連続体(断熱経路)変化も、まずEoS曲線上の挙動が定まった後に2相分離バランスが決まる、とする摂動的な見方を採用することとした。また、外場変化の速度は、スピン系の追従運動よりも極めて遅く、スピン系が格子系と $dS=0$ となるように緩和する時間スケールの間は磁場がほぼ一定であるとみなす。つまり、S固定で別の状態に視点を移す際には、温度を指定した後に、その温度を実現する磁場を評価する。こうして磁化および磁場の関数としての自由エネルギー $F(M, H, T)$ を構築し、断熱経路をトレースしたところ、断熱過程では状態が $F(M, H, T)$ の鞍点(凸曲線の頂点)を辿って動くことが予想された。この結果は、準安定性の意味でも、 F の微分に相当する駆動に対する抗力がバランスする点という意味でもリーズナブルである。さらに、平衡条件で到達する極小(凹曲線)から外れた経路を取るため、磁場変化が終了しても、わずかでも凸曲線鞍点にトラップされる要素があれば、凹曲線極小に落ち込むまでに有限時間内の動的変化の余地が残り、これが上記(1)で観測された緩和現象につながるものと説明することができた。

(3) 断熱過程のカイネティクス検討:すでに上記(1)および(2)で見たように、断熱過程では、2相共存性とEoSの特異構造に由来する緩和由来あるいは非定常な動的磁気変化が生じることが明らかになった。工学的にはこのような挙動が、冷凍サイクルの時定数の中でどのように関係しているのか把握することが重要になる。導入で説明した通り、理想気体ベースの熱サイクル概念と相転移カイネティクスは融合が不完全なので、机上計算やシミュレーションは、結局、細部をブラックボックス化することになる。そこで、上記(1)の手法をAMRモジュールそのものに当てはめる開拓を行い、冷凍動作中の局所AMRサイクルをin-situで観測することを試みた。これにより実際に動的に変化している磁気状態からS-T線図を構築し、実際の局所的なサイクルの特徴を把握した。重要なのは、相転移動動的挙動から断熱変化が理想系から外れる部分があり、AMRモジュールを構成する材料ベッドのなかで、場所によりブレイトン-likeとエリクソン-likeが個混在することを把握できた。またさらに、実機向けには材料の形状自体を整形して流路形成するため、相転移(カイネティクス)に静磁気相互作用なども絡む可能性があったが、造形体においても転移挙動を保持する工程が存在しており、またこうして得られた部材を用いてモジュール試験を行なっても、前期で把握した冷凍挙動から大きく外れることなく活用できることがわかった。以上の成果は物理的にも工学的にも大変有用な結果であるが、本研究の範囲では、たとえば断熱経路そのものの変化過程や、その非定常性(時間依存性)の把握までは到達できていないため、今後の展開においてこれらを解明していく。

参考文献:

- i) A. Fujita and K. Imaizumi, J. Phys. Energy 5 (2023) 044001.
- ii) K. Imaizumi, A. Fujita 他3名, Addit. Manuf. 83 (2024) 104076.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Imaizumi Kaoru, Fujita Asaya, Suzuki Asuka, Kobashi Makoto, Kato Masaki	4. 巻 83
2. 論文標題 Additive manufacturing for 3D microchannel structure using La(FeSi _{1-x}) ₁₃ magnetic refrigerant via laser powder bed fusion	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Additive Manufacturing	6. 最初と最後の頁 104076:1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.addma.2024.104076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Asaya, Imaizumi Kaoru	4. 巻 247
2. 論文標題 Unravelling entropic features of La(Fe,Si) ₁₃ Hy-based refrigerant inside an active magnetic regenerative bed component via in-situ magnetic observations	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 116110:1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2024.116110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Asaya, Imaizumi Kaoru	4. 巻 5
2. 論文標題 Magnetocaloric properties in (La,R)(Fe,Mn,Si) ₁₃ H (R = Ce and Pr) - toward a better alloy design that results in a reduction in volume of permanent magnets and the establishment of long-term reliability in cooling systems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy	6. 最初と最後の頁 044001:1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2515-7655/ace930	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 6件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Materials design for Fe-based magnetic refrigerants from the perspective of utilization for the AMR-type modules
3. 学会等名 MRS2023 Spring（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Essential perspective on magnetic and thermodynamical states of Fe-based magnetocaloric compounds inside the AMR-type module
3. 学会等名 TMS 2024 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Tailoring of Fe-based magnetic refrigerants based on magnetic characteristics in active regenerative actions
3. 学会等名 APS March Meeting 2024 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Phase-transition features during adiabatic temperature change in Fe-based magnetocaloric compounds
3. 学会等名 International Materials Research Congress 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Enthalpy-entropy conversion process in the first-order phase transition and theoretical maximum of latent heat in caloric materials
3. 学会等名 Calorics 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Comparison of magnetocaloric properties and hydrogen stability in La _{1-z} R _z (Fe,Si,Mn) ₁₃ H (R = Ce and Pr) compounds
3. 学会等名 9th International Conference on Caloric Cooling and Applications of Caloric Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田麻哉
2. 発表標題 Toward the construction of a true picture for magnetic-state change via an adiabatic route in La(Fe,Si) ₁₃ - based magnetocaloric compounds
3. 学会等名 2021 Eurotherm Seminar: Caloric Heating and Cooling (国際学会)
4. 発表年 2021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