(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
2021年8月12日(12.08.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/157735 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01)　*C04B 35/58* (2006.01)
F25B 21/00 (2006.01)　*H01F 1/01* (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/004463

(22) 国際出願日：　2021年2月5日(05.02.2021)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

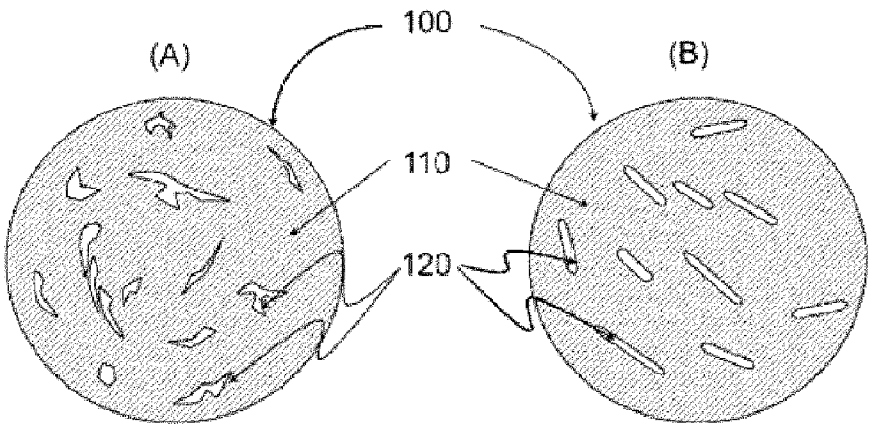
(30) 優先権データ：
特願 2020-017991　2020年2月5日(05.02.2020)　JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(**NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE**) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 高 野　義 彦 (**TAKANO Yoshihiko**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 竹屋 浩幸(**TAKEYA Hiroyuki**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 寺嶋 健成(**TERASHIMA Kensei**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). バプティスタ デ カストロ ペドロ (**BAPTISTA DE CASTRO Pedro**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 山本 貴史(**YAMAMOTO Takafumi**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 齋藤 明子(**SAITO Akiko**); 〒3050047 茨城県つ

(54) **Title:** MAGNETIC REFRIGERANT MATERIAL AND AMR BED USING SAME, AND MAGNETIC REFRIGERATION DEVICE

(54) 発明の名称： 磁気冷凍材料、これを用いたＡＭＲベッド、および、磁気冷凍装置



(57) **Abstract:** Provided are: a magnetic refrigerant material which can be installed in an AMR-cycle-type magnetic refrigerator capable of being operated at a low temperature range of 10 to 80K and has high performance and high reliability; an AMR bed using the magnetic refrigerant material; and a magnetic refrigeration device employing the AMR bed. In examples of the present invention, the magnetic refrigerant material has an AlB_2-type crystal structure, has a main phase comprising crystals each represented by a compositional formula: RB_2 (wherein B represents boron; and R represents at least one rare earth element) or a solid solution of the crystals and subphases (comprising an R phase and/or an RB_4 phase) dispersed finely in the main phase.

(57) 要約：１０－８０Ｋの低温域で動作するＡＭＲサイクルの磁気冷凍機に搭載可能な高性能で信頼性の高い磁気冷凍材料、それを用いたＡＭＲベッド、および、これを用いた磁気冷凍装置を提供すること。 本発明の実施例において、磁気冷凍材料は、ＡＩＢ$_2$型結晶構造を有し、組成式ＲＢ$_2$（Ｂはホウ素、Ｒは少なくとも１種の希土類元素）で表される結晶または結晶の固溶体である主相とし、前記主相中に副相（Ｒ相および／またはＲＢ$_4$相を含む）が微細に分散されている。

WO 2021/157735 A1

［続葉有］

くば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人：相 川 俊 彦 (AIKAWA, Toshihiko); 〒1710022 東京都豊島区南池袋２丁目１２番５号 第３中野ビル 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

磁気冷凍材料、これを用いたＡＭＲベッド、および、磁気冷凍装置

技術分野

[0001] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料、これを用いたＡＭＲベッド、および、磁気冷凍装置に関する。

背景技術

[0002] 冷凍技術は人類にとって必要不可欠な技術であり、古くから技術開発が行われてきた。現在、最も良く使われている冷凍技術は気体冷凍であり、気体を圧縮・膨張させることによって気体のエントロピーを変化させ、温度変化を発生させている。しかし、気体冷凍では環境負荷冷媒の使用や、コンプレッサを用いた圧縮・膨張による振動や騒音などといった問題があり、必ずしも最適な冷凍技術とはいえない。

[0003] そこで、気体冷凍の課題を解決する技術として近年注目を集めており、また実用化への可能性が高い冷凍技術として、磁気冷凍がある。これは、磁性体の磁気熱量効果を用いた冷凍技術である。磁気熱量効果とは、磁性体に磁場を印加（または除去）することにより、磁気エントロピーが変化し、磁性体の温度が変化する現象を指す。磁気冷凍技術の実用化には、大きな磁気熱量効果を示す磁性体を使用する必要があり、様々な種類の磁性体を対象として探索が行われている。その際、等温状態で磁場を零磁場から有限磁場まで変化させた際に得られる磁気エントロピー変化の大きさ（ΔS_M）、または、断熱状態で磁場を零磁場から有限磁場まで変化させた際に磁性体が示す断熱温度変化（ΔT_{ad}）が、磁性体の磁気冷凍性能を表す指標として主に使われている。本明細ではΔS_MおよびΔT_{ad}の大きさは、これらの絶対値を示すものとする。気体冷凍では室温域の冷凍効率と比べてその原理から大きく効率が低下する例えば１００Ｋ以下の冷凍温度域においても、磁気冷凍では、磁気エントロピー変化ΔS_Mの大きな材料を用いれば、高い冷凍効率が期待でき

る。

[0004] 他方で、水素は化石燃料に変わる次世代エネルギー源の有力候補の１つとして考えられており、水素社会実現のためには、効率の高い水素液化技術開発が不可欠となっている。磁気冷凍によって水素を液化するためには、液体水素の沸点温度近傍（１０－３０Ｋ）で大きな磁気熱量効果を示す磁気冷凍材料が不可欠である。強磁性体の磁気エントロピー変化ΔS_Mは、キュリー点近傍においてピークを示すことから、これまでにも、液体水素温度近傍にキュリー点を持つ幾つかの磁性体が磁気冷凍材料として提案されている。

[0005] また、このような水素液化を目指した磁気冷凍の研究では、能動的蓄冷式磁気冷凍（ＡＭＲ：Ａｃｔｉｖｅ Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｖｅ）方式が有望な冷凍方法として、活発に研究開発が進められている。ＡＭＲにおいては、磁気冷凍材料は、磁気熱量効果による冷凍作業と蓄冷作業の両方を担い、ＡＭＲベッドと呼ばれる容器内に充填された磁気冷凍材料は、ＡＭＲサイクルによって容器内部に温度勾配を形成して、ＡＭＲベッド両端に温度差が生成される。ＡＭＲベッド内に、数種の異なるキュリー点をもつ磁気冷凍材料をキュリー点の順に並べて用いることで、より広い温度差の冷凍を実現できることが知られている。従って、例えば液体窒素を予冷に活用する磁気冷凍システムでは、液体窒素温度近傍から液体水素温度近傍の広い温度範囲（例えば１０－８０Ｋ）で大きな磁気熱量効果を示す幾つかの磁気冷凍材料が必要となる。工学的な観点では、単位体積当たりの磁気エントロピー変化ΔS_M（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）が大きい材料が好ましい。

[0006] 磁気冷凍材料としては、磁気エントロピー変化ΔS_M（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）のピーク値が大きく且つピーク幅も大きな材料が理想的である。磁気エントロピー変化ΔS_Mの値が大きいことは、材料コストの低減または省スペースな冷凍機の設計につながるため望ましい。磁気エントロピー変化ΔS_Mのピーク幅が大きいことは、１つの材料で大きな冷凍温度差が得られるため、冷凍サイクルの設計自由度が高くなるほか、より大きな冷凍温度差を得るために用いる材料の種類を少なくすることができる。上述した液体窒素を予冷に活用す

る磁気冷凍装置を想定すると、液体窒素温度近傍から液体水素温度近傍の広い温度範囲（例えば１０－８０Ｋ）の全領域にわたって、大きな磁気エントロピー変化ΔS_Mを示す物質を磁気冷凍材料として用いることが好ましいが、このような物質は現実的ではない。

[0007] 図１は、従来の代表的な磁気冷凍材料とその磁気エントロピー変化の温度依存性を示した図である。

[0008]

[表1]

物質	T_{mag}(K)	ΔS_M@5T		ヒステリシス	相転移
		ピーク値(J/cm^3・K)	温度幅($DS_M \geq 0.1$)(K)		
$ErAl_2$	12	0.21	16.8	なし	2次
$HoAl_2$	26.8	0.17	22	なし	2次
$(Ho,Dy)Al_2$	43	0.13	20	なし	2次
$DyAl_2$	57	0.11	10.5	なし	2次
$GdNi_2$	73	0.13	18.4	なし	2次
$DyNi_2$	19.3	0.24	22	なし	2次
$ErCo_2$	32	0.41	12	あり	1次
$Gd_5(Si,Ge)_4$	70-80	0.32	22	あり	1次

表１．磁気冷凍材料の候補物質の特性

[0009] 図１は、これまでに磁気冷凍材料の候補として提案されている物質について、磁場を０から５Ｔまで変化させた時の単位体積当たりの磁気エントロピ

一変化ΔS_M（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）を示している（例えば、非特許文献１を参照）。

[0010] これらの中で、$ErAl_2$、$HoAl_2$、$Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al_2$、$DyAl_2$、$GdNi_2$については、山形でなだらかな裾をひくΔS_Mのピークを有している。一方、$ErCo_2$および$Gd_5(Si_{0.0825}Ge_{0.9175})_4$は、急峻な立ち上がりを示す台形状の$\Delta S_M$のピークを有している。

[0011] 表１に、各物質のΔS_Mのピーク温度（T_{mag}）、ピーク値、および、ΔS_Mが０．１（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）以上の値となる温度域の幅を示した。ここで、０．１（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）は特別な閾値ではないが、材料のΔS_Mがこの値より大きい時はとくに高い磁気冷凍機能が得られることから、磁気冷凍材料が良好に機能する温度範囲を比較するための目安として温度幅（$\Delta S_M \geqq$０．１Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）を示している。

[0012] これらにおいて、磁気エントロピー変化ΔS_Mのピーク値が０．３（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$Ｋ$^{-1}$）を超える物質は$ErCo_2$と$Gd_5(Si_{0.0825}Ge_{0.9175})_4$のみである。しかしながら、この２つの物質の大きな磁気エントロピー変化の起源は、１次相転移によるものであり、相転移現象にはヒステリシスが伴う。磁気冷凍サイクルでは、磁場の印加／除去の繰り返しにより磁気冷凍材料の温度を繰り返し変化させて冷凍サイクルを形成するが、相転移におけるヒステリシスが大きい場合には、定常的なサイクルを形成することができず、安定した冷凍動作を行うことができない。$ErCo_2$や$Gd_5(Si_{0.0825}Ge_{0.9175})_4$では、磁場の印加／除去による磁化の振る舞いに大きなヒステリシスが現れることが知られており（例えば、非特許文献２、非特許文献３を参照）、磁気冷凍材料としてはこの点で好ましくない。ここで、一般に、ギブスの自由エネルギーの１階微分が不連続を起こす相転移を１次相転移と言い、体積あるいはエントロピーの不連続変化が起こる現象のことであり、２階微分以上の量が不連続を起こす相転移を２次相転移という。

[0013] $Gd_5(Si_{0.0825}Ge_{0.9175})_4$を含む$Gd_5(Si, Ge)_4$系の物質は、ヒステリシスがあるものの、磁気エントロピー変化のピーク値が高くピ

ーク幅も広いことから、冷凍サイクルへの適用が期待され、ＦｅやＴｉなどの微量添加によるヒステリシス抑制についても報告がある。しかし、$Gd_5(Si, Ge)_4$系物質は非常に脆弱であり、機械的刺激に対して容易に微粉化するという更なる欠点がある。磁気冷凍材料を実際の冷凍機に搭載してＡＭＲサイクルに適用する際には、材料をサブミリサイズに整形してＡＭＲベッドに充填して外部より磁場を印加／除去するとともに、材料が充填されたＡＭＲベッド内部に熱輸送のための冷媒流体を往復流動させるため、磁気冷凍材料は磁力や高圧の流体に晒されて周期的な力学的応力を受けることになる。$Gd_5(Si, Ge)_4$系の物質は脆弱で容易に微粉化することから、冷凍サイクルにおいて繰り返し力学的応力を受けると微粉が発生して、ＡＭＲベッド内の熱輸送冷媒の流路に蓄積して一部を閉塞しスムーズな冷媒流動を阻害する恐れがある。このような微粉発生は、冷凍サイクルの圧力損失を上昇させて、ひいては冷凍サイクルの効率低下につながる。

[0014] このように、水素液化を目的とした磁気冷凍材料の候補として挙げられている上記の物質においては、相転移に大きなヒステリシスを持たず、磁気エントロピー変化ΔS_Mのピークが０．３（$J \cdot cm^{-3}K^{-1}$）以上（磁場を０から５Ｔまで変化させたとき）の大きな値を示し、且つ、ピークの裾幅も広く、さらに機械的強度も良好な物質はないというのが現状であった。

先行技術文献

非特許文献

[0015] 非特許文献1：ＮＩＭＳ Ｎｏｗ， Ｖｏｌ．１９， Ｎｏ．４

非特許文献2：Ｙ． Ｚｈｕｏら， ＩＥＥＥ Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ ｏｎ Ｍａｇｎｅｔｉｃｓ ３９， ３３５８ （２００３）．

非特許文献3：Ｙ． Ｏｎｅｒら， Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｌｌｏｙｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ ４２４， ６０ （２００６）．

非特許文献4：Ｋ．Ｈ．Ｊ．Ｂｕｓｃｈｏｗ，Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ ｏｆ Ｂｏｒｉｄｅｓ． Ｉｎ Ｂｏｒｏｎ ａｎｄ Ｒｅｆｒａｃｔｏｒｙ Ｂｏｒｉｄｅｓ，ｅｄ．Ｖ．Ｉ．Ｍａｔｋｏｖｉｃｈ，Ｎ

ｅｗ　Ｙｏｒｋ　ｐ．４９４－５１５，　１９７７．

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明の実施例においては、１０－８０Ｋの低温域で動作するＡＭＲサイクルの磁気冷凍機に搭載可能で体積当たりの磁気エントロピー変化が大きな磁気冷凍材料、それを用いたＡＭＲベッド、および、これを用いた磁気冷凍装置を提供することができる。例えば、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲に幅広で大きな磁気エントロピー変化のピークを有し、継続的なＡＭＲサイクルの運転にも適応できる高い機械強度を有する磁気冷凍材料、これを充填したＡＭＲベッド、およびこれを用いた磁気冷凍装置を提供することができる。

課題を解決するための手段

[0017] 本願発明者らは、鋭意研究を行った結果、これまでに知られていなかったHoB_2が低温域で優れた磁気エントロピー変化を有することを見出した。具体的には、HoB_2は、１５Ｋ近傍で大きな磁気エントロピー変化ΔS_Mを示し、磁場を０から５Ｔまで変化させた時の体積当たりのΔS_Mのピーク値は０．３（$Jcm^{-3}K^{-1}$）より大きく、ピーク幅も広いことを初めて見出した。ΔS_Mが０．１（$J \cdot cm^{-3}K^{-1}$）以上となる温度幅は３２Ｋであり、表１に示した従来の$ErCo_2$や$HoAl_2$などの候補物質よりも広い温度域で大きな磁気エントロピー変化が得られることを明らかにした。そこで、発明者らは、さらに希土類ホウ化物（例えば、非特許文献４を参照）に注目して研究を行ない、特に希土類二ホウ化物RB_2（Ｒは少なくとも１種の希土類元素）は、ピーク幅が大きな磁気エントロピー変化を示すことを見出した。中でも、RB_2はＲ＝Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒの場合で比較的キュリー点が低く、１０Ｋ～８０Ｋの温度範囲で体積当たり大きな磁気エントロピー変化ΔS_Mを示すことを確認した。その値を表２に示す。

[0018]

[表2]

物質	T_{mag}(K)	ΔS_M@5T		ΔT_{ad}(K)@5T
		ピーク値(J/cm^3・K)	温度幅($\Delta S_M \geqq 0.1$)(K)	
HoB_2	11, 15	0.35	32	12
ErB_2	11, 16	0.2	28	8

表2：RB_2(R=Ho、Er)の磁気転移温度、磁気冷凍性能

[0019] 一方で、ＨｏＢ$_2$をはじめとする希土類二ホウ化物ＲＢ$_2$は非常に脆く、このままでは、ＡＭＲサイクル方式の磁気冷凍機に搭載する磁気冷凍材料としては、機械強度の点で好ましくない。そこで、本願発明者らは、更なる研究を行った結果、以下の形態をとるとき、ＲＢ$_2$の優れた磁気エントロピー変化の特性を大きく損なうことなく、１０－８０Ｋの温度域で動作するＡＭＲサ

イクルの磁気冷凍機に搭載可能な磁気冷凍材料を提供できることを見出した。

[0020] 本発明の実施例における磁気冷凍材料は、ＡｌＢ$_2$型結晶構造を有し、組成式ＲＢ$_2$（Ｂはホウ素、Ｒは少なくとも１種の希土類元素）で表される結晶または前記結晶の固溶体を含む主相と、前記主相中に存する副相とを含んでよい。主相は、副相に対してマトリクスを形成してもよい。この副相は、Ｒ相および／または組成式ＲＢ$_4$で表される結晶相を含んでよい。前記副相が、前記主相中に微細に分散されていることを特徴としてもよい。前記主相に前記副相を微細に分散させることができる。主相（ＲＢ$_2$相を含む）に含まれるＲ（元素又は元素の組合せ）は、副相（Ｒ相および／またはＲＢ$_4$相を含む）に含まれるＲ（元素又は元素の組合せ）と共通する。Ｒが元素の組合せの場合は、組合せ比が実質的に同じであってもよい。副相と主相との境界部（または界面）のマッチングが良く、機械強度の向上に効果的であると考えられる。

前記Ｒの主たる構成元素は、具体的には、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、および、イッテルビウム（Ｙｂ）からなる群から少なくとも１種選択される希土類元素を含んでもよい。

好ましくは、前記Ｒは、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、および、Ｅｒから選択される少なくとも１種の希土類元素を含有する。さらに好ましくは、前記Ｒは、Ｈｏ、および、Ｅｒから選択される少なくとも１種の希土類元素をＲの主たる構成元素とすることを特徴とする。例えば、ＧｄＢ$_2$、ＴｂＢ$_2$、ＤｙＢ$_2$、ＨｏＢ$_2$、ＥｒＢ$_2$、ＴｍＢ$_2$、およびＹｂＢ$_2$から選択される少なくとも１種の希土類ホウ化物であってもよい。例えば、（Ｇｄ，Ｔｂ）Ｂ$_2$、（Ｇｄ，Ｄｙ）Ｂ$_2$、（Ｇｄ，Ｈｏ）Ｂ$_2$、（Ｇｄ，Ｅｒ）Ｂ$_2$、（Ｇｄ，Ｔｍ）Ｂ$_2$、（Ｇｄ，Ｙｂ）Ｂ$_2$、（Ｔｂ，Ｄｙ）Ｂ$_2$、（Ｔｂ，Ｈｏ）Ｂ$_2$、（Ｔｂ，Ｅｒ）Ｂ$_2$、（Ｔｂ，Ｔｍ）Ｂ$_2$、（Ｔｂ，Ｙｂ）Ｂ$_2$、（Ｄｙ，Ｈｏ）Ｂ$_2$、（Ｄｙ，Ｅｒ）Ｂ$_2$、（Ｄｙ，Ｔｍ）Ｂ$_2$、（Ｄｙ，Ｙｂ）Ｂ$_2$、（Ｅｒ，Ｔｍ）Ｂ$_2$、

（Ｅｒ，Ｙｂ）$Ｂ_2$、または、（Ｔｍ，Ｙｂ）$Ｂ_2$、からなる擬二元系の希土類ホウ化物であってもよい。

前記磁気冷凍材料において、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲において２つの相転移点を有してもよい。好ましくは、相転移点の間隔が、２Ｋ以上１０Ｋ以下の範囲であってもよい。

前記２つの相転移点のうち低温側の相転移点においては、スピン再配列による相転移が生じてもよい。

前記固溶体は、組成式$Ｒ_{1-x}Ｍ１_xＢ_{2-2y}Ｍ２_{2y}$で表され、ｘは０≦ｘ＜１、且つ、ｙは０≦ｙ≦０．５の範囲であり、但し、ｘ＝０とｙ＝０を同時に満たす場合を除くものとすることができる。Ｒは少なくとも１種の希土類元素であり、Ｍ１はイットリウム（Ｙ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジウム（Ｐｒ）、ネオジウム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユーロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、および、ルテチウム（Ｌｕ）の中で前記Ｒとは異なる元素であり、Ｍ２は、アルミニウム（ＡｌＩ）、炭素（Ｃ）、ケイ素（Ｓｉ）、コバルト（Ｃｏ）およびニッケル（Ｎｉ）からなる群から少なくとも１種選択される元素であってもよい。尚、前記結晶や固溶体においては、微量の不可避な不純物を含むものも前記結晶や固溶体として含まれてもよい。

好ましくは、前記Ｒは、少なくとも、Ｈｏ、および、Ｅｒから選択される少なくとも１種の希土類元素である。さらに好ましくは、前記Ｒは、少なくとも、Ｈｏおよび／またはＥｒを含有し、前記Ｍ１は、Ｅｕ、Ｇｄ、ＴｂおよびＤｙからなる群から少なくとも１種選択される希土類元素である。

前記副相は、前記Ｍ１で表される元素、および／または、前記ＲとＭ１との固溶体を含有してもよい。

前記Ｒ相は、０．１体積％以上１０体積％以下の範囲で含有されることが好ましい。

前記組成式RB_4で表される結晶相は、０．１体積％以上２０体積％以下の範囲で含有されることが好ましい。

本発明の実施例において、磁気冷凍材料の１つの形態は、５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の粒子径を有する粒子である。

本発明の実施例において、磁気冷凍材料の別の形態は、５０μｍ以上１０００μｍ以下の直径を有する線材である。

本発明の実施例において、磁気冷凍材料のさらに別の形態は、５０μｍ以上１０００μｍ以下の厚さを有する板材である。

本発明の実施例において、ＡＭＲベッドは、上述の磁気冷凍材料を備えてもよい。例えば、低温域に大きな磁気熱量効果を有する上記主相を備え、前記の副相が主相中に微細に分散し、上記の形態をとる磁気冷凍材料が充填されて成ることを特徴とするＡＭＲベッドである。好ましくは、アスペクト比（長径と短径の比）が１：４以下の形態をもつ上記磁気冷凍材料の粒子が、熱輸送冷媒の流路を妨げないように充填されてなることを特徴とするＡＭＲベッドである。ＡＭＲベッドへの磁気冷凍材料の好ましい充填率は５０体積％から７０体積％の範囲であってもよい。充填率が低すぎると磁気冷凍材料の十分な冷凍機能を確保することができない恐れがあり、充填率が高すぎるとＡＭＲサイクル運転の際に冷媒の圧力損失が上昇し十分な冷凍性能を得ることができない恐れがあるためである。

本発明における実施例において、磁気冷凍装置は、上述のＡＭＲベッドを備え、前記ＡＭＲベッドに磁場を印加する磁場印加手段と、冷温により例えば水素やヘリウムなどの被冷却物（これらが濃縮液化されるべく供給される液化容器を含んでもよい）を冷却する冷却ステージと、前記ＡＭＲベッドにより発生する温熱を排熱する熱交換器とをさらに備えてもよい。

発明の効果

[0021] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料は、AlB_2型結晶構造を有し、組成式RB_2（Ｂはホウ素、Ｒは少なくとも１種の希土類元素）で表される結晶または結晶の固溶体である主相と、その主相中に微細に分散した副相とを含

有する。上記主相により、低温域において大きな磁気エントロピー変化のピークを付与することができる。さらに、上記主相中に副相を微細に分散させることにより、外部からの機械的刺激に対して微粉の発生を抑制する機械強度を保持させることが可能となる。副相としてＲ相を用いると、大きな磁気エントロピー変化を保持したまま機械強度を高めることができ、副相として組成式$ＲＢ_4$で表される結晶相を用いると、ヒステリシスを発現することなく機械強度を高めることができる。このような磁気冷凍材料を充填したＡＭＲベッドを用いれば、磁気冷凍効率が高く長期信頼性に優れた磁気冷凍装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]従来の代表的な磁気冷凍材料とその磁気エントロピー変化の分布を示した図

[図2A]本発明の実施例において、磁気冷凍材料の相構成を模式的に示す図

[図2B]本発明の実施例において、主相及び副相の関係を模式的に示す図

[図3A]本発明の実施例において、磁気冷凍装置の主要部を示す模式図

[図3B]粒子径の測定方法を図解する模式図

[図3C]実際に得られた$ＲＢ_2$線材を示す図

[図3D]$ＲＢ_2$粉体をシースに詰めて形成された線材の断面模式図

[図3E]$ＲＢ_2$インゴットから切り出した板材の模式図

[図3F]$ＲＢ_2$粉体をシースに詰めて、平ロール等の装置により加工された板材の断面模式図

[図4]複数の磁気冷凍材料を備えるＡＭＲベッドを示す模式図

[図5]実施例２の試料のＸＲＤパターンを示す図

[図6]実施例２の試料の断面のＳＥＭの反射電子像を示す図

[図7]磁化測定結果を用いて（１）式より評価した実施例１の試料の磁気エントロピー変化$ΔＳ_M$の温度依存性を示す図

[図8]実施例１と比較例２の試料の磁化過程を、磁場５Ｔのときの磁化で規格化して示した図

[図9]副相（Ｈｏ相）の含有率とヒステリシスの磁化に対する影響との関係を示す図

[図10]実施例５の試料のＸＲＤパターンを示す図

[図11]実施例６の試料の断面のＳＥＭの反射電子像を示す図

[図12]実施例３と比較例４の試料の磁化過程を示した図

[図13]副相（HoB_4相）の含有率と磁化の低下との関係を示す図

[図14]$Ho_{1-x}Gd_xB_2$を主相とする磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図

[図15]$Ho_{1-x}Tb_xB_2$を主相とする磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図

[図16]$Ho_{1-x}Dy_xB_2$を主相とする磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図

[図17]$Ho_{1-x}Er_xB_2$を主相とする磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照しながら本発明の実施例において、実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

[0024] （実施の形態１）

実施の形態１では、本発明の実施例において、磁気冷凍材料について説明する。

[0025] 本願発明者らは、水素液化を目的とする磁気冷凍の実用に向けて鋭意研究を行った結果、AlB_2型結晶構造をもち組成式RB_2（Ｒは１種以上の希土類元素）で表される化合物（結晶）が、低温域において、体積当たりの磁気エントロピー変化が大きいことを見出した。しかし、これらの物質は非常に

脆いため、このままでは、繰り返し機械的刺激に晒されるＡＭＲサイクル方式の磁気冷凍機に搭載する磁気冷凍材料として長期的に安定な冷凍性能や信頼性を確保することは難しい。そこで、本願発明者らは、磁気エントロピー変化の優位性を活かしつつ、１０－８０Ｋの低温域で動作するＡＭＲサイクルの磁気冷凍機に搭載可能な磁気冷凍材料を提供するために、鋭意研究を行った。

[0026] この結果、ＡＩＢ$_2$型結晶構造を有し、組成式ＲＢ$_2$（Ｂはホウ素、Ｒは少なくとも１種の希土類元素）で表される結晶、または、この結晶の固溶体を主相とし、その主相中にＲ相および／またはＲＢ$_4$相を副相として分散させることにより、機械的強度を大幅に改善できることを見出した。以下に本発明の実施例において、磁気冷凍材料を詳述する。

[0027] 図２Ａは、本発明の実施例において、磁気冷凍材料の相構成を模式的に示す図である。

[0028] 図２Ａ（Ａ）は、主相中に不定形の副相が微細に分散した１つの形態を示す模式図であり、図２Ａ（Ｂ）は、主相中に俵状の副相が微細に分散した別の形態を示す模式図である。

[0029] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００は、上述したように、ＡＩＢ$_2$型結晶構造を有し、組成式ＲＢ$_2$（Ｂはホウ素、Ｒは少なくとも１種の希土類元素）で表される結晶またはこの結晶の固溶体である主相１１０と、主相１１０中に分散した少なくともＲ相および／またはＲＢ$_4$相で表される副相１２０とを含む。

[0030] 図２Ａでは模式的に示すが、主相１１０は、ＡＩＢ$_2$型結晶構造、即ち層状構造を有するため、層に沿う方向に劈開し易い性質を持つと考えられる。一方、Ｒ相および／またはＲＢ$_4$相で表される副相１２０が主相１１０中に分散すると、この劈開を止める効果があると考えられる。このように材料全体を補強した複合材料となると、外部からの機械的刺激が生じても、副相１２０の存在によって主相１１０のクラックの伸展が抑制され、微粉化することを抑制できると考えられる。

[0031] なお、Ｒは、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、および、イッテルビウム（Ｙｂ）からなる群から少なくとも１種選択される希土類元素を含んでもよい。

[0032] 中でも、Ｒは、好ましくは、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、および、Ｅｒからなる群から少なくとも１種選択される希土類元素を含有する。これらのRB_2結晶は、比較的低いキュリー点を有し、大きな磁気エントロピー変化を実現できる。特に好ましくは、Ｒの主たる構成元素はＨｏまたはＥｒである。この場合、RB_2結晶は、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲で、大きな磁気エントロピー変化を得ることが可能となる。特に、HoB_2は、$HoAl_2$などの従来材料と比べてピーク値が大きいのみならず、ピークの幅が広い。例えば、５Ｔの磁場で測定した際に、１５Ｋ近傍に磁気エントロピー変化のピークを有し、そのピーク値（$J \cdot cm^{-3}K^{-1}$）は０．３５以上であり、磁気エントロピー変化が０．１以上の温度幅は３０Ｋ以上である。

[0033] ＡＭＲサイクルでは、これに用いる磁気冷凍材料の磁気エントロピー変化のピーク値が大きいことに加えて、ピーク幅が広いとき、より高い冷凍機能が得られる。このような観点から、HoB_2は特に高い磁気冷凍機能を発揮するポテンシャルを有する。

[0034] ここで、組成式RB_2（Ｒはガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、および、イッテルビウム（Ｙｂ）からなる群から少なくとも１種選択される希土類元素）で表される結晶（以降では単にRB_2結晶と称する）について説明する。RB_2結晶はAlB_2型結晶構造を有し、Ｐ６／ｍｍｍ空間群（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｔａｂｌｅｓ ｆｏｒ Ｃｒｙｓｔａｌｌｏｇｒａｐｈｙの１９１番の空間群）に属す。表３Ａから表３Ｇには、Ｒが、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、および、イッテルビウム（Ｙｂ）である場合の結晶構造パラメータおよび原子

座標位置をそれぞれ示す。これらから分かるように、何れも同形の結晶構造を有する。また、格子定数も互いに近似する。そして、これらの希土類元素は、何れも３価となり得る。故に、これらの希土類元素は、互いに置換可能で、２種類以上の希土類元素を含むホウ化物（RB_2）は、１種類のみの希土類元素を含むホウ化物（RB_2）と、以下に述べるような特性において共通するものと考えられる。

[0035] [表3A]

結晶組成	GdB_2			
式量（Z）	178.87（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.314	Å	
	b	3.314	Å	
	c	3.934	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Gd(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ａ：GdB_2結晶構造パラメータ

[0036]

[表3B]

結晶組成	TbB_2			
式量（Z）	180.54（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.2963	Å	
	b	3.2963	Å	
	c	3.8875	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Tb(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ｂ：TbB_2結晶構造パラメータ

[0037] [表3C]

結晶組成	DyB_2			
式量（Z）	184.12（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.287	Å	
	b	3.287	Å	
	c	3.845	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Dy(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ｃ：DyB_2結晶構造パラメータ

[0038] [表3D]

結晶組成	HoB_2			
式量（Z）	186.55（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.281	Å	
	b	3.281	Å	
	c	3.813	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Ho(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ｄ：HoB_2結晶構造パラメータ

[0039] [表3E]

結晶組成	ErB_2			
式量（Z）	188.87（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.273	Å	
	b	3.273	Å	
	c	3.7835	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Er(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ｅ：ErB_2結晶構造パラメータ

[0040] [表3F]

結晶組成	TmB_2			
式量（Z）	190.55（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.261	Å	
	b	3.261	Å	
	c	3.755	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Tm(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ｆ：TmB_2結晶構造パラメータ

[0041] [表3G]

結晶組成	YbB_2			
式量（Z）	194.67（1）			
結晶構造の型	AlB_2-type			
空間群	P6/mmm			
空間群番号	191			
格子定数	a	3.250	Å	
	b	3.250	Å	
	c	3.731	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Yb(1)	0	0	0	1
B(2)	1/3	2/3	1/2	1

表３Ｇ：YbB_2結晶構造パラメータ

[0042] 表３Ａから表３Ｇにおいて、格子定数ａ、ｂ、ｃは単位格子の軸の長さを示し、α、β、γは単位格子の軸間の角度を示す。原子座標は単位格子中の各原子の位置を、単位格子を単位とした０から１の間の値で示す。

[0043] 表３Ａから表３Ｇに示すように、Ｒ（希土類元素）の種類が変わったり、ＲおよびＢの一部が他の元素で置き換わったりすることによって格子定数が変化する場合においても、ＡｌＢ$_2$型結晶構造が保持され得る。結晶構造の判定方法として、ＡｌＢ$_2$型結晶のＸ線回折パターンの主要ピーク（例えば、回折強度の強い８本程度）と、対象となる物質のＸ線回折パターンとを比較してもよい。

[0044] このような観点から、本発明の実施例において、組成式ＲＢ$_2$（Ｒは少なくとも１種以上の希土類元素）で示される結晶は、ＲＢ$_2$結晶それ自身、ＲとＢとのモル比がずれているもの（すなわち、Ｒリッチ又はＢリッチ）、または、ＲおよびＢの一部が他の元素（例えば、後述するＭ１、Ｍ２元素等）で置き換わったものであって、ＡｌＢ$_2$型結晶構造を有するものを含むものとする。ここで、ＲＢ$_2$結晶それ自身以外を、ＲＢ$_2$結晶の固溶体結晶という。

[0045] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料は、上述したＲＢ$_2$結晶またはその固溶体結晶を主相１１０に加えて、それに分散したＲ相または組成式ＲＢ$_4$で表される結晶相を副相１２０として含むことにより、高い機械強度を有すると考えられる。

[0046] （１）本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００が副相１２０（Ｒ相を含む）を含む場合

Ｒ相は、ＨＣＰ（六方最密充填）構造の結晶構造を有するＲ結晶を含む。表４Ａから表４Ｆには、Ｒが、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、および、ツリウム（Ｔｍ）である場合のＲ結晶の結晶構造パラメータを示す。これらのＲ結晶の結晶型はいずれもＭｇ型であり、ｈｃｐ構造を有する。

[0047]

[表4A]

結晶組成	Gd			
式量（Z）	157.25（1）			
結晶構造の型	Mg-type			
空間群	$P6_3/mmc$			
空間群番号	194			
格子定数	a	3.634	Å	
	b	3.634	Å	
	c	5.785	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Gd(1)	1/3	2/3	1/4	1

表4A：Gd結晶構造パラメータ

[0048] [表4B]

結晶組成	Tb			
式量（Z）	158.92（1）			
結晶構造の型	Mg-type			
空間群	$P6_3/mmc$			
空間群番号	194			
格子定数	a	3.606	Å	
	b	3.606	Å	
	c	5.698	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Tb(1)	1/3	2/3	1/4	1

表4B：Tb結晶構造パラメータ

[0049] [表4C]

結晶組成	Dy			
式量（Z)	162.50（1）			
結晶構造の型	Mg-type			
空間群	$P6_3/mmc$			
空間群番号	194			
格子定数	a	3.458	Å	
	b	3.458	Å	
	c	5.466	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Dy(1)	1/3	2/3	1/4	1

表4C：Dy結晶構造パラメータ

[0050] [表4D]

結晶組成	Ho			
式量（Z)	164.93（1）			
結晶構造の型	Mg-type			
空間群	$P6_3/mmc$			
空間群番号	194			
格子定数	a	3.615	Å	
	b	3.615	Å	
	c	5.6605	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Ho(1)	1/3	2/3	1/4	1

表4D：Ho結晶構造パラメータ

[0051] [表4E]

結晶組成	Er			
式量（Z)	167.26（1）			
結晶構造の型	Mg-type			
空間群	$P6_3/mmc$			
空間群番号	194			
格子定数	a	3.565	Å	
	b	3.565	Å	
	c	5.590	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Er(1)	1/3	2/3	1/4	1

表4E：Er結晶構造パラメータ

[0052] [表4F]

結晶組成	Tm			
式量（Z)	168.93（1）			
結晶構造の型	Mg-type			
空間群	$P6_3/mmc$			
空間群番号	194			
格子定数	a	3.541	Å	
	b	3.541	Å	
	c	5.572	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	120	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Tm(1)	1/3	2/3	1/4	1

表4F：Tm結晶構造パラメータ

[0053] ここで、ＹｂがＲ相を構成する場合、Ｒ結晶は、面心立方構造（ＦＣＣ）を取る。その結晶構造パラメータは一般に知られている。以上のように、Ｒ相を構成する結晶相は、いずれもＨＣＰ（六方最密充填）の結晶構造を有しており、また、格子定数も近似する。従って、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、および、ツリウム（Ｔｍ）から選択される２種以上の元素の組合せにおいても、同じ結晶構造を有する合金を構成すると考えられる。

[0054] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００の主相１１０をなすRB_2結晶またはその固溶体結晶は、AlB_2型結晶構造、即ち層状構造を有するため、層に沿う方向に劈開し易い性質を持つ。本願発明者らは、副相１２０を主相１１０中に微細に分散することで材料全体を補強した複合材料をなすことができることを見出した。この副相は、後述するＲ相および／またはRB_4相を含んでよい。そして、外部からの機械的刺激によりクラックが発生しても、副相１２０の存在によって、主相１１０中のクラック伸展を抑え磁気冷凍材料１００の微粉化を抑制することができることを見出した。Ｒ相は微量であっても巧く分散すればクラック伸展抑制の効果が得られるが、含有量は０．１体積％以上とすることが好ましい。

[0055] 副相１２０として含有するＲ相の含有量を増加させると、機械強度の上昇効果は得られる。しかしながら、Ｒ相の含有量が多すぎると、磁場の印加／除去の磁気冷凍サイクルにおいて好ましくないヒステリシスが現れる恐れがあることを見出した。磁化過程のヒステリシスが大きくなると、ＡＭＲサイクルにおいて磁気冷凍材料が十分な冷凍機能を発揮できない恐れがある。磁化過程におけるヒステリシスは、Ｒ相の含有量が１０体積％を超えると特に顕著になるかもしれない。従って、Ｒ相を副相として含有する場合、高い機械強度を有し、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲で高い磁気冷凍性能を得ることができるように、Ｒ相の含有量は０．１体積％以上１０体積％以下とすることが好ましい。Ｒ相の含有量は、なおさらに好ましくは、１体積％以上１０体積％以下の範囲である。

[0056] （２）本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００が副相１２０（RB_4相を含む）を含む場合

RB_4相は、UB_4－ｔｙｐｅの結晶構造を有するRB_4結晶を含む。ここで、Ｒは、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、および、イッテルビウム（Ｙｂ）から選択される少なくとも一種の希土類元素を含む。表５Ａから表５Ｇには、Ｒが、それぞれ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、および、Ｙｂである場合の組成式RB_4で表されるRB_4結晶の結晶構造パラメータを示す。

[0057] [表5A]

結晶組成	GdB_4			
式量（Z）	200.49（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.120	Å	
	b	7.120	Å	
	c	4.018	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Gd(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.042			
y	0.174			
u	0.190			
v	0.086			
w	0.286			

表5A：GdB_4結晶構造パラメータ

[0058] [表5B]

結晶組成	TbB_4			
式量（Z)	202.16（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.120	Å	
	b	7.120	Å	
	c	4.031	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Tb(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.044			
y	0.176			
u	0.183			
v	0.082			
w	0.293			

表5B：TbB_4結晶構造パラメータ

[0059]

[表5C]

結晶組成	DyB_4			
式量（Z)	205.74（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.1082	Å	
	b	7.1082	Å	
	c	4.0196	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Dy(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.0386			
y	0.1769			
u	0.18238			
v	0.0876			
w	0.2987			

表5C：DyB_4結晶構造パラメータ

[0060]

[表5D]

結晶組成	HoB_4			
式量（Z)	208.17（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.091	Å	
	b	7.091	Å	
	c	4.0086	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Ho(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.0391			
y	0.1773			
u	0.18197			
v	0.0859			
w	0.2938			

表5D：HoB_4結晶構造パラメータ

[0061]

[表5E]

結晶組成	ErB_4			
式量（Z）	210.50（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.071	Å	
	b	7.071	Å	
	c	4.000	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Er(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.0382			
y	0.1767			
u	0.1817			
v	0.0859			
w	0.2969			

表5E：ErB_4結晶構造パラメータ

[0062]

[表5F]

結晶組成	TmB_4			
式量（Z)	212.17（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.057	Å	
	b	7.057	Å	
	c	3.987	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Tm(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.042			
y	0.170			
u	0.187			
v	0.087			
w	0.288			

表5F：TmB_4結晶構造パラメータ

[0063]

[表5G]

結晶組成	YbB_4			
式量（Z)	216.29（1）			
結晶構造の型	UB_4-type			
空間群	P4/mbm			
空間群番号	127			
格子定数	a	7.074	Å	
	b	7.074	Å	
	c	3.990	Å	
	a	90	度	
	b	90	度	
	g	90	度	
原子(多重度)	原子座標			席占有率
	x	y	z	
B(1)	x	y	0	1
Yb(1)	u	1/2+u	1/2	1
B(2)	1/2+v	v	0	1
B(3)	0	0	w	1
x	0.038			
y	0.176			
u	0.182			
v	0.087			
w	0.297			

表5G：YbB_4結晶構造パラメータ

[0064] 以上述べてきたように、ＲＢ$_2$相、Ｒ相、ＲＢ$_4$相は、全て構造が本願明細書または本願出願時の公知事実として知られている。そして、これらの相の同定は、それぞれの結晶構造パラメータが判別しているので、Ｘ線回折分析により行うことができる。

[0065] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００の主相１１０をなすＲＢ$_2$結晶またはその固溶体結晶は、ＡＩＢ$_2$型結晶構造、即ち層状構造を有するため、層に沿う方向に劈開し易い性質を持つ。しかしながら、本願発明者らは、組成式ＲＢ$_4$で表される相を副相１２０として主相１１０中に微細に分散する

ことで材料全体を補強した複合材料をなすことができることを見出した。そして、外部からの機械的刺激によりクラックが発生しても、副相１２０の存在によって、主相１１０中のクラック伸展を抑え磁気冷凍材料１００の微粉化を抑制することができることを見出した。例えば、１０００μｍ程度の直径を有する粒子において調べると、最低限機械強度を向上させる分布の度合いとして、ＳＥＭ像観察から、半径１５０μｍ以内に副相が見られる領域では、クラックの伸展が抑えられ、機械強度の向上が得られた。主相中の副相の分散の状態と機械強度について、１０００μｍ程度の直径を有する粒子について調べたところ、主相の最大拡がり径が半径１５０μｍ以内であるとき、機械強度の改善が認められた。ここで、主相の最大拡がり径とは次のように定義する。ＳＥＭ観察による断面像において、ランダムに主相中の１０点をとり、この点を含み副相を含まない最大径の円（円の内部に副相が含まれない）を描く（図２Ｂ参照）。この円の半径を測定し、最大値を主相の最大拡がり径と定義する。即ち、粒子直径～１０００μｍの粒子において、主相の最大拡がり径が半径１５０μｍ以上になると、先述した繰り返しの応力印加の試験において、主相中に顕著なクラックの発生と伸展が認められた。従って、副相は主相中に最大拡がり径が半径１５０μｍ以内となるように分散させることが好ましい。尚、磁気冷凍材料粒子をＡＭＲベッドに充填して用いる場合には、上記の分散状態を満たす粒子が９割以上とすることが好ましい。割合は、ＡＭＲベッドに充填された粒子から無作為に選択された粒子をＳＥＭ観察することで同定することが可能である。例えば、Ｎ数として３０粒をランダムに選び、上記の分散状態を満たす粒子が２７粒以上あるとき、ＡＭＲベッドに充填された粒子全体が冷凍サイクル運転による振動に曝された場合にも、本発明の効果が発揮される。即ち、冷凍サイクル運転における、粒子の割れに起因した微粉の発生を抑制し、冷凍機性能の長期的な信頼性を確保することが可能となる。

[0066] 副相１２０として含有するRB_4相の含有量を増加させると機械強度の上昇効果は得られる。しかしながら、RB_4相の含有量が多すぎると磁化の低下の

恐れがある。そして、これに伴って磁気エントロピー変化も低下するかもしれないことを見出した。磁化および磁気エントロピー変化の低下は、RB_4相の含有量が２０体積％を超えると特に顕著になるかもしれない。RB_4相を副相として含有する場合、高い機械強度を有し、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲で高い磁気冷凍性能を得ることができる磁気冷凍材料が得られるかもしれない。RB_4相の含有量は０．１体積％以上２０体積％以下とすることが好ましい。RB_4相の含有量は、なおさらに好ましくは、１体積％以上２０体積％以下の範囲であってもよい。

[0067] なお、副相として前記Ｒ相およびRB_4相を組み合わせて、主相中に分散させてもよい。副相として含有されるＲ相とRB_4相の含有量を適正化することにより、所望の磁気冷凍材料が得られるかもしれない。副相の全体の含有量を低く抑えつつ、磁気エントロピー変化を低下させることなく磁気ヒステリシスもなく、機械的脆弱性を補強することが可能となる。

[0068] なお、主相１１０と副相１２０の結晶相の同定、ならびに、副相含有量の同定は、例えば、粉末Ｘ線回折による結晶構造解析と材料断面の電子顕微鏡観察とを組み合わせることで行うことができる。

[0069] 上述したように、結晶相の同定は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）や中性子回折を行えばよい。主相については、表３Ａから表３Ｇを参照した解析により導出される主要ピークと比較して、或いは、得られたＸ線回折ピークをＩＣＤＤカード（若しくは、結晶構造ごとのＸ線回折ピークテーブルのデータベース）に照合させることで相を同定できる。RB_2相以外のピークは第二相であるが、これらのピークが、Ｒ相またはRB_4相に相当するか同定すればよい。簡易的には、副相の同定は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）等の電子顕微鏡観察によって行ってもよい。ＳＥＭによる反射電子像の観察結果とＸＲＤによる結晶相解析や主要ピークデータベースの参照を併せることで、副相を同定することができる。例えば、それぞれの標準サンプルを作成し、一部を粉砕して、粉末Ｘ線解析を行い、同定すると共に、塊状の標準サンプルをＳＥＭによる反射電子像により観察する。これにより、それぞれの相のＳＥＭ像と、そ

れぞれの相のＸ線解析で同定した結晶とを関連付ける。このようにしてＳＥＭ像により、ＲＢ$_2$相、ＲＢ$_4$相、Ｒ相を区別することができる。また、ＳＥＭ像で見分けた各相につき、元素分析をすることで、組成を確認することができる。

[0070] 尚、副相１２０の含有量は、ＳＥＭ等の電子顕微鏡による材料の断面観察像において、ランダムに３視野観察した時の、視野全体に対する副相の占める割合の平均として定義するものとする。例えば、最低倍率で材料全体のＳＥＭ像を取る。その全体像を縦横それぞれ５００μｍ×５００μｍ程度の小領域に分割する。次に、これらの小領域に番号を付ける。そして、乱数表に基づき、小領域の最大の番号までの数をランダムに生成させ、乱数に対応する番号の小領域を選択する。選択した小領域で×２００～３００程度の倍率で５００μｍ×５００μｍ程度のＳＥＭ像を測定する。上述するように、ＳＥＭ像により、その相の種類が判別できるので（元素分析でＢの相対量を調べて確認を取ってもよい）、その画像における相毎の面積を求め、ＲＢ$_2$相、ＲＢ$_4$相、Ｒ相、および、その他の相を判別する。その他は、本サンプルでは、ごくわずかであるので無視することができる。判別したＲＢ$_2$相、ＲＢ$_4$相、および、Ｒ相の相対量を求める。特別な平面の深さ方向依存性はないという仮定が成り立ち得るので、この表面（若しくは断面）の面積比を体積比として読み替えることができる。このようにして、第１の小領域のＳＥＭ像から体積比がえられたら、第２、第３・・・の小領域のＳＥＭ像を乱数に基づき選んだ小領域で取得し、同様に体積比を求める。好ましくは、５個以上のＳＥＭ像について行い、その結果について、算術平均を取ることが好ましい。

[0071] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００は、好ましくは、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲において２つの相転移点を有し、かつ、２つの相転移点の間隔は、２Ｋ以上１０Ｋ以下の範囲である。これにより半値幅の大きな磁気エントロピー変化が得られ、１種の材料でカバーできる温度範囲を広くすることができる。ここで、相転移点とは、磁化の温度変化の１次微分が

ピークを示す温度を相転移点と規定する。一般に、結晶の磁性は、結晶を構成する原子中における電子スピンによるが、秩序あるスピンの配列を形成する交換相互作用に比べ、熱エネルギーによる揺らぎが大きいと、定まった配列とならず、自発的な磁化を有しない（常磁性）。温度を下げていくと、特定の温度を境界として、熱の揺らぎよりスピンの相互作用が大きくなり、スピンの配列が形成されていく。このとき、それぞれのスピンが同一の向きにそろうようになると自発的な磁化を有することになる（強磁性体）。互い違いにそろうようなこともある（反強磁性体）。磁気冷凍材料においては、外部磁場をかけると、スピンが同一の向きにそろい、いわゆる磁化されたことになる。また、スピン再配列とは、磁性体が温度、圧力、磁界等の変化により、反強磁性、キャント磁性、フェリ磁性、強磁性等の異なるスピン秩序状態の間に転移を起こしたり、磁化容易軸を変えたりする現象を言う。

[0072] ２つの相転移は、常磁性相から第一の磁気秩序相への磁気相転移と、第一の磁気秩序相から第二の磁気秩序相へのスピン再配列相転移でも構わないし構造相転移を伴っても良いし電子状態の秩序形成による相転移でもよい。本明細書において、磁気相転移は、磁化の温度変化に異常が見られる（従って一次微分がピークを示す）ことを指してよい。このように判定した磁気相転移が、構造相転移を伴うかは格子定数の温度変化をＸ線回折で測定することで、またスピン再配列の向きの詳細は中性子散乱でスピンの向きに対応した回折ピーク強度の温度依存性を測定することで議論できる。ここで、例えば、常磁性相とはスピンの空間的秩序のない相を指し、磁気秩序相とはスピンの空間的秩序が存在する相を意味する。第一、第二の磁気秩序相とは、スピンの空間的秩序の仕方や結晶に対する向きがお互い異なる相を意味してもよい。より具体的には、第一、第二の磁気秩序相としては、強磁性相、フェリ磁性相、ヘリカル磁性相、反強磁性相などが挙げられる。

[0073] 主相１１０は、RB_2結晶の固溶体であってもよいが、固溶体は、組成式$R_{1-x}M1_xB_{2-2y}M2_{2y}$で表され、ｘは０≦ｘ＜１、且つ、ｙは０≦ｙ≦０．５の範囲であり、但し、ｘ＝０とｙ＝０を同時に満たす場合を除くものとす

る。Ｒは少なくとも１種の希土類元素であり、Ｍ１はイットリウム（Ｙ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジウム（Ｐｒ）、ネオジウム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユーロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、および、ルテチウム（Ｌｕ）の中で前記Ｒとは異なる元素である。Ｍ２は、アルミニウム（Ａｌ）、炭素（Ｃ）、ケイ素（Ｓｉ）、コバルト（Ｃｏ）およびニッケル（Ｎｉ）からなる群から少なくとも１種選択される元素である。尚、前記結晶や固溶体は、ごく微量の不可避な不純物を含む場合も含まれる。Ｍ１およびＭ２がそれぞれ２種以上の元素である場合、ｘおよび２ｙは、それぞれ、２種以上の元素の合計である。このような固溶体であれば、ＡｌＢ$_2$型結晶構造を維持し、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲に磁気エントロピー変化のピークを有し得る。

[0074] さらに好ましくは、ｘは０≦ｘ≦０．５、且つ、ｙは０≦ｙ≦０．３の範囲であり、但し、ｘ＝０とｙ＝０を同時に満たす場合を除くものとする。これにより、結晶構造が安定するため、歩留まりよく製造できる。

[0075] 好ましくは、Ｒは、少なくともＨｏおよび／またはＥｒを含有し、Ｍ１は、Ｅｕ、Ｇｄ、ＴｂおよびＤｙからなる群から少なくとも１種選択される希土類元素である。これは、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲に大きな磁気エントロピー変化のピークを得るのに効果的である。

[0076] 主相１１０が上述の組成式に示す固溶体である場合、副相として上述したＲ相またはＲＢ$_4$相を含有し得るが、Ｍ１で表される金属、および／または、ＲとＭ１との固溶体をさらに含有してもよい。これにより、機械的脆弱性をさらに補強できる。ＲとＭ１との固溶体には、例えば、（Ｈｏ，Ｇｄ）、（Ｈｏ，Ｙ）等のような合金が挙げられる。

[0077] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００は、ＡＭＲベッドに充填されて磁気冷凍装置に用いられる。例えば、このようなＡＭＲベッドを用いて水素液化用のＡＭＲサイクル運転に適用する場合、ＡＭＲベッド内に充填さ

れた磁気冷凍材料の間隙を熱輸送冷媒（例えばヘリウム（Ｈｅ）ガス等）が往復運動する。

[0078] このことから、磁気冷凍材料１００の１つの形態としては、５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の粒子径を有する粒子であることが好ましい。粒子形態を採るとＡＭＲベッドへの充填率を高めることができ、粒子径により熱輸送冷媒との熱交換断面積や圧力損失を変化させることができる。粒子径が小さくなるほど熱交換断面積は大きくなり、この観点では冷凍性能向上に有効であるが、一方で、粒子径が小さくなるほど圧力損失が上昇して冷凍性能を低下させる。実際の圧力損失の大きさは、粒子径のみならず熱輸送冷媒の種類や運転条件にも依存するが、本発明の実施例において、磁気冷凍装置では、粒子径が５０μｍよりも小さい場合には、圧力損失は非常に高くなり、高い冷凍性能を得ることは難しい。他方、粒子径が大きくなるほど圧力損失は低下してこの観点では冷凍性能向上に有効であるが、一方で熱交換断面積が小さくなり冷凍性能を低下させる。粒子径が１０００μｍよりも大きい場合には、熱交換断面積は著しく小さくなるため、高い冷凍性能を得ることは難しくなる。冷凍サイクルの周波数や熱輸送冷媒の種類にも依存するが、本発明の実施例において、磁気冷凍装置に搭載する磁気冷凍材料の特に好ましい粒子径は、１００μｍ以上３００μｍ以下の範囲である。ここで、粒径は、体積基準のメディアン径（ｄ５０）とし、体積基準の平均粒径の測定は、例えば、マイクロトラックやレーザ散乱法によって測定できる。より具体的には、静的画像解析法及び動的画像解析法が採用され得る。前者は、図３Ｂのように多数の粒子画像（ＳＥＭ像など）を撮影し、Ｉｍａｇｅ－Ｊなどの画像解析ソフトを用いて各粒子の面積から、円形に換算した粒子径を求めることができる。この図において、左から、HoB_2ＳＥＭ像（例）、粒子画像認識像、面積分布ヒストグラムである。本願の実施例においては、この方法を採用した。

[0079] 磁気冷凍材料１００の別の形態としては、５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の直径を有する線材であることが好ましい。本願の実施例において、

得られたRB_2線材（長さ約３００ｍｍ）を図３Ｃに図示する。線材の長さは、用途に応じて自由に変更が可能である。線材形態に加工した磁気冷凍材料（図３Ｄの断面模式図参照）を、ＡＭＲベッド内で熱輸送冷媒の流動方向に線材長手方向を合わせて充填することにより、ＡＭＲベッド内の熱輸送冷媒の圧力損失を低く抑えることができ、冷凍サイクルの高速化による冷凍能力の高出力化に有効である。

[0080] 磁気冷凍材料１００のさらなる別の形態としては、５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の厚さを有する板材であることが好ましい（図３Ｅ参照）。例えば、縦横がそれぞれ１５０ｍｍ程度の板材を用いることができる。板材には、本発明の複合材そのままの板材、本発明の複合材の粉体を金属シースに詰めた板材の２種類の形態をとり得る。前者は、インゴットから放電加工機等で板材を直接切り出してもよい。後者は、線材と同様にRB_2粉体をシースに詰めて、平ロール等の装置により板状に加工できる（長さ３００ｍｍのものも形成できる）（図３Ｆ参照）。板材形態に加工した磁気冷凍材料を、ＡＭＲベッド内で熱輸送冷媒の流動方向に板面を平行に配置して充填することにより、ＡＭＲベッド内の熱輸送冷媒の圧力損失を低く抑えることができ、冷凍サイクルの高速化による冷凍能力の高出力化に有効である。

ここで、板材形態に加工した磁気冷凍材料をＡＭＲベッドおよび磁気冷凍装置に用いる場合には、ＡＭＲベッド内で熱輸送冷媒の流動方向に平行で且つ、ＡＭＲベッドに印加される磁場方向に平行となるように磁気冷凍材料の板面を向けてＡＭＲベッド内に配置されることが、高い冷凍性能を得るために特に有効である。

[0081] なお、磁気冷凍材料１００が、線材や板材である場合、希土類金属、低融点金属、エポキシ系樹脂等のバインダを含有してもよい。

[0082] 次に、上述したような本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００を製造する方法について説明する。

[0083] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料の製造方法は特に制限されないが、例えば、少なくとも１種以上の希土類元素（Ｒ）とホウ素（Ｂ）とを含む

原料を溶融し、凝固させることによって製造される。

[0084] 出発原料としては、Ｒの金属またはＲを含有する化合物、ホウ素単体またはＢを含有する化合物を用いるとよい。Ｒを含有する化合物は、例えば、Ｒの酸化物、炭酸塩、塩化物、フッ化物、酸フッ化物を含んでもよい。Ｂを含有する化合物は、例えば、Ｂの酸化物、炭酸塩、塩化物、フッ化物、酸フッ化物を含んでもよい。

[0085] 原料の溶融には、融点以上の温度まで加熱可能な焼成炉を使ってもよいが、ホウ素の融点が２０００℃を超えることを考慮すると、真空アーク溶解法、プラズマアーク溶解法、電子ビーム溶解法、コールドクルーシブル誘導溶解法を使用することが好ましい。

[0086] 副相１２０としてＲ相を含有する本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００を製造する場合、出発原料中のＲとＢとは、組成式RB_2の化学量論組成を満たすのではなく、化学量論組成よりもＲリッチとすることが有効である。また、前記の溶融工程で、溶融温度を２０００℃以下に抑えることもＲ相を析出させることに有効である。さらに、前記の溶融工程で、溶融液を十分に対流させた後、急冷凝固させることにより、主相１１０中にＲ相を副相として微細に分散させることができる。ここで、急冷とは、一般的なアーク炉における水冷されたＣｕハースで達成可能な急冷を意味してもよく、または、一般的な液体ロール急冷法における回転するＣｕロールによる溶湯急冷で達成可能な急冷を意味しても良い。さらには、原料を溶融後に液滴化して球状化するガスアトマイズにより達成可能な急冷を意味しても良い。

[0087] 副相１２０としてRB_4相を含有する本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００を製造する場合、出発原料中のＲとＢとは、組成式RB_2の化学量論組成を満たすのではなく、化学量論組成よりもＢリッチとすることが有効である。また、前記の溶融工程で、溶融時の最高温度を２２００℃以上まで上げることもRB_4相を析出させることに有効である。さらに、前記の溶融工程で、溶融液を十分に対流させた後、急冷凝固させることにより、主相１１０中にRB_4相を副相として微細に分散させることができる。ここで、副相１２

０となるＲ相及びＲＢ$_4$相は、典型的に溶融温度が異なってもよい。Ｒ相の溶融温度がＲＢ$_4$相のそれより低い場合は、溶融時の最高温度を２０００℃以下に抑えることにより、Ｒ相をより十分に得ることができてもよい。ＲＢ$_4$相をより十分に得るのに、溶融時の最高温度を２２００℃以上まで上げることもできる。

[0088] なお、溶融と凝固とを繰り返してもよい。これにより、ＲとＢとの反応が促進し、ＲＢ$_2$結晶またはその固溶体を高い収率で得ることができる。

[0089] また、凝固に続いて、得られた合金を８００℃以上１６００℃以下の温度範囲で５時間以上２４時間以下の時間、ポストアニーリングしてもよい。ポストアニーリングによって、材料内部のひずみや空孔等が除去され、組成ムラが解消される効果がある。

[0090] このようにして、ＲＢ$_2$結晶およびその固溶体である主相１１０とＲ相を含有する副相１２０とが複合化した本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００が得られるが、これをさらに伸線加工、板加工、粉砕加工等をすることによって、所望の形状に加工できる。

[0091] 粉砕加工は、上述の凝固後に、ボールミルやビーズミルなどの粉砕機によって粉砕し、分級を行ってもよい。伸線加工は、例えば、凝固後または粉砕後に、希土類金属や低融点金属等のバインダを添加し、溝ロール、穴ダイスなどの伸線処理されてもよい。板加工は、例えば、凝固後または粉砕後に、希土類金属や低融点金属等のバインダを添加し、熱間等方圧加圧法（ＨＩＰ）、冷間静水等方圧加圧法（ＣＩＰ）、スパークプラズマ焼結法（ＳＰＳ）などの処理により加工されてもよい。

[0092]（実施の形態２）

実施の形態２では、本発明の実施例の磁気冷凍材料を用いた磁気冷凍装置について説明する。

図３Ａは、本発明の実施例において、磁気冷凍装置の主要部を示す模式図である。

[0093] 実施の形態１で説明した本発明の実施例の磁気冷凍材料１００を備えた本

発明の実施例において、磁気冷凍装置２００は、超低温の生成、例えば水素の液化に用いることができる。本発明の実施例において、磁気冷凍装置２００は、磁気冷凍材料２１０が充填されたＡＭＲベッド２２０と、これに磁場を印加する磁場印加手段２３０と、冷温により被冷却物を冷却する冷却ステージ２９０と、ＡＭＲベッド２２０における磁気冷凍仕事により発生した温熱を排熱する熱交換器２４０とをさらに備える。ここで、磁気冷凍材料２１０は、実施の形態１で説明した少なくとも１種の磁気冷凍材料１００を含有する。

[0094] 磁場印加手段２３０は、ＡＭＲベッド２２０に磁場を印加する任意の手段を適用でき、例えば、１～１０Ｔ（テスラ）程度の強度の磁場を用いることが現実的である。磁場印加手段２３０として、超伝導マグネット、永久磁石等を採用できる。また、図示しない駆動機構によって、磁場印加手段２３０とＡＭＲベッド２２０との相対位置を変化させて、ＡＭＲベッド２２０に印加される磁場の大きさを変化させることができる。

[0095] ＡＭＲベッド２２０の高温側には予冷段２６０が設けられ、予冷段２６０の低温側には８０Ｋシールド２７０が、予冷段２６０の高温側には３００Ｋシールド２８０がそれぞれ接続して具備されている。さらに、ＡＭＲベッド２２０の低温側には、冷却ステージ２９０が設けられ、液化容器２５０が冷却ステージ２９０と熱的に接続して具備されている。つまり、液化容器２５０には被冷却物となる気体が供給され液化される。また、ＡＭＲベッド２２０には熱輸送冷媒の流出入口が設けられ、磁気冷凍材料２１０の間隙を通って熱輸送冷媒がＡＭＲベッド２２０の内部を往復流動できる構造となっている。

[0096] 液化容器２５０には、液化させるべき気体３１０（例えば、水素、ヘリウム（Ｈｅ）等）が、図示しないタンクより供給される。

[0097] 本発明の実施例において、磁気冷凍装置２００は、以下のようにして動作し、液体水素を製造ないしガス冷却できる。

[0098] まず、磁気冷凍材料２１０が充填されたＡＭＲベッド２２０に、磁場印加

手段２３０により磁場を印加し、磁気冷凍材料２１０の温度を上昇させる。

[0099] 次いで、ＡＭＲベッド２２０の低温端側から高温端側に向かう方向３００Ａに熱輸送冷媒を流動させる。熱輸送冷媒はＡＭＲベッド２２０の内部に充填された磁気冷凍材料２１０と熱交換して温熱を受け取りながら、磁気冷凍材料２１０の隙間を縫って流動し、ＡＭＲベッド２２０の高温端部より流出する。ＡＭＲベッド２２０の高温端部より流出した熱輸送冷媒は予冷段２６０を介して温熱を排熱する熱交換器２４０に流入し、余分な熱が外部へ排熱される。

[0100] 次いで、磁気冷凍材料２１０が充填された磁場を取り除き（減少させて）、磁気冷凍材料２１０の温度を降下させる。

[0101] 次いで、ＡＭＲベッド２２０の高温端側から低温端側に向かう方向３００Ｂに熱輸送冷媒を流動させる。熱輸送冷媒は予冷段２６０を介してＡＭＲベッド２２０の高温端部に流入し、内部に充填された磁気冷凍材料２１０と熱交換して冷却されながら、磁気冷凍材料２１０の隙間を縫って流動し、ＡＭＲベッド２２０の低温端部に到達する。尚、熱輸送冷媒の流動は図示しない冷媒駆動手段によって駆動される。冷媒駆動手段は熱輸送冷媒をＡＭＲサイクルに同期して往復流動する振動流を駆動できれば特に限定されるものではなく、ピストン、ブロアとバルブを組み合わせる方式等が挙げられる。

[0102] ＡＭＲベッド２２０の低温端部の温度が液体水素の沸点（大気圧にて２０Ｋ）よりも低下すると、液化容器２５０に供給される水素ガスは、ＡＭＲベッド２２０の低温端側に設けられた冷却ステージ２９０との熱交換により冷却され、濃縮液化する。

[0103] このような工程を繰り返し、液化容器２５０の内部ではガスを周期的に液化ないし冷却する。

[0104] 図３Ａでは、ＡＭＲベッド２２０に充填された磁気冷凍材料２１０が単一の本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００であるとして説明してきたが、磁気冷凍材料２１０は、本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００に加えて、他の磁気冷凍材料を備えてもよい。

[0105] 図４は、複数の磁気冷凍材料を備えるＡＭＲベッドを示す模式図である。

[0106] 図４に模式的に示したように、ＡＭＲベッド２２０に本発明の実施例の磁気冷凍材料を含む、複数の異なる磁気冷凍材料４１０～４５０を充填して用いることができる。磁気冷凍材料４１０～４５０は、仕切り４６０で空間を仕切って配置される。仕切り４６０は、異なる材料が混合せず、熱輸送冷媒３００（図３Ａ）の流動を妨げなければどのような形態であっても構わないが、具体的な形態としてはメッシュや微細孔を有する仕切板等が挙げられる。

[0107] 磁気冷凍材料４１０～４５０は、磁気エントロピー変化のピーク温度が異なるものを選択することで、単一の磁気冷凍材料２１０を用いる場合に比べて、より広い温度範囲で高い磁気冷凍の機能を発揮させることが可能となる。ＡＭＲベッド２２０が磁気冷凍装置２００に組み込まれて運転する際に、ＡＭＲベッド２２０の高温側に相当する側に、磁気エントロピー変化のピーク温度が高くなるように、磁気冷凍材料４１０～４５０を逐次配置して充填すると、冷凍性能を高めるのに効果的である。異なるピーク温度を有する磁気冷凍材料として組み合わせる種類の数は、図４の模式図に示した数に特に限定されるものではなく、それぞれの磁気エントロピー変化の温度依存性の特徴を考慮して適切な複数の材料を組み合わせて用いることができる。異なるピーク温度を有する複数の磁気冷凍材料、即ち、最適動作温度域が異なる複数の磁気冷凍材料を、動作温度域の順番に逐次配置することにより、複数の高効率な熱サイクルが組み合わさり、高温から２０Ｋ以下の極低温まで、効率的に冷却することが可能となる。

[0108] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００と組み合わせる他の磁気冷凍材料は特に限定されるものではなく、他の磁気冷凍材料の磁気エントロピー変化とキュリー温度とを参照すれば、本発明の実施例において、磁気冷凍材料１００と適宜組み合わせることが可能である。また、本発明の実施例の磁気冷凍材料１００の中でも特にHoB_2を主相とする場合には、１５Ｋ近傍で広いピーク幅をもつ大きな磁気エントロピー変化を有し、高い機械強度も

確保できるため、本材料をＡＭＲベッド内で２０Ｋ近傍で動作する位置に配置して、他の材料と組み合わせることが、水素液化の目的に特に有効である。

[0109] 次に具体的な実施例を用いて本発明の実施例について詳述するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0110] ［実施例１～２、比較例１～３］

仕込みの組成比をＨｏ：Ｂが１．２：２から１：２の範囲で変える以外は同様の方法で、アーク溶解法を用いて、インゴット試料を作成した（実施例１～２、比較例１～３）。ここでは、仕込みの組成比ではなく、生成されたインゴット試料の組成を定量することにより、主相及び副相（Ｒ相及びRB_4相）の組成を求め、併せて、主相及び副相の組成比を求めた（表７参照）。詳しくは、ホルミウム金属（純度９９．９％、日本イットリウム株式会社製）およびホウ素（純度９９．５％、株式会社高純度化学研究所製）を秤量・混合し、水冷式銅製アーク溶解炉の銅ハースに配置し、アルゴン雰囲気中で、アーク溶解を行った。粉末Ｘ線回折（Ｃｕ、Ｋα線）およびＳＥＭ観察により、材料の相構成を同定した。得られたインゴット試料の形態は、およそ１ｃｍ程度の球であった。これらの試料について、磁化の磁場依存性および温度依存性を測定し、（１）式を用いて磁気エントロピー変化ΔS_Mを見積もった。（１）式において、Ｍは磁化、Ｔは温度、Ｈは外部印加磁場である。さらに外部からの機械的応力印加に対する耐性を評価するため、独自の加速試験を実施し、試料の強度について比較検討した。ここでは、３ｘ３ｘ３ｍｍ^{3}のサイズに切り出した各試料に対して、プレス型破砕機を用いて繰り返し応力印加による破砕試験を行った。各試料に印加する力の大きさを同一にして、最も大きい試料片の質量がもとの質量の１／１０以下になるまでのプレス回数を計測した。これらの結果を図５～図９および表６に示す。

[0111]

[数1]

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \qquad (1)$$

[0112] [表6]

	相構成			特　性	
	主相	第１の副相	第１の副相含有率(vol%)	偏考	試料片質量が1/10になるまでのプレス回数と備考	磁気ヒステリシスの有無
比較例１	AlB_2型結晶構造相	—	—	HoB_2単相	9(脆い、微粉発生)	ほぼなし
実施例１	AlB_2型結晶構造相	HCP構造相	5	—	27(クラック発生しても進展せず)	僅か(許容範囲内)
実施例２	AlB_2型結晶構造相	HCP構造相	9	—	32(クラック発生しても進展せず)	僅か(許容範囲内)
比較例２	AlB_2型結晶構造相	HCP構造相	12	僅かに第2の副相あり	35(クラック発生しても進展せず)	顕著
比較例３	AlB_2型結晶構造相	HCP構造相	26	僅かに第2の副相あり	38(クラック発生しても進展せず)	顕著

表６：比較例１～３および実施例１～２の試料の相構成と特性

[0113] 図５は、実施例２の試料のＸＲＤパターンを示す図である。

図６は、実施例２の試料の断面のＳＥＭの反射電子像を示す図である。

図７は、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した実施例１の試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図である。

図８は、実施例１と比較例２の試料の磁化過程を、磁場５Ｔのときの磁化で規格化して示した図である。

図９は、副相（Ｈｏ相）の含有率とヒステリシスの磁化に対する影響との関係を示す図である。

[0114] 比較例１の試料は、ＳＥＭ観察（図示せず）からほぼ単相（異相の割合＜０．１体積％。主相のみからなるとみなすことができる。）が生成していることが確認され、Ｘ線回折（図示せず）から、その相はAlB_2型構造を有するHoB_2であることが同定された。Ｈｏ相またはHoB_4相は検出されなかった。比較例１の試料の磁化曲線（磁化の磁場依存性）における磁気ヒステリシスは殆ど観測されず、（１）式を用いて見積もったΔS_Mのピーク値は０．３５（Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ）と大きな値であった。一方、外部より機械的な応力を加えると容易に破砕し微粉の発生が認められた。

[0115] 実施例１，２および比較例２，３の試料では、AlB_2型結晶構造を持つ主相と、ＨＣＰ構造の副相とが観察された。比較例３の試料では、ＨＣＰ構造相の副相に加えて、別の結晶構造を持つ副相が僅かに存在していた。上記のAlB_2型結晶構造を持つ主相およびＨＣＰ構造の副相は、それぞれHoB_2相およびＨｏ相であることが、Ｘ線回折の解析結果とＳＥＭのＥＤＸ分析から同定された。また、副相は主相に分散して位置しており、複合材料をなしていることを確認した。図５に、実施例２の試料のＸ線$\theta-2\theta$測定による回折パターンを例示した。図中◎および▽で示したピークは、それぞれAlB_2型結晶構造およびＨＣＰ構造による回折ピークである。尚、副相の含有率はＳＥＭの反射電子像から評価した。図６に、実施例２の試料断面の反射電子像を例示したが、明暗の明るい部分がＨｏ相（図中のＲ相で示す）に対応している。

[0116] 図７には、磁場を０から５Ｔまで変化させたときの磁化測定結果を用いて（１）式より評価した実施例１の試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性（ただし、磁場が３Ｔおよび５Ｔのとき）を示す。磁場を０から５Ｔまで変化させたときの体積当たりの磁気エントロピー変化ΔS_Mのピーク値は０．３６（Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ）であり、表１に示した従来の磁気冷凍候補材料と比べて大きな値であることが確認された。この試料では、T_{mag}が約１１Ｋと約１５Ｋに、磁気相転移に伴う磁気エントロピー変化のピークが認められた。２つの磁気相転移が比較的狭い温度域で逐次的に起こることにより、全体の磁気エントロピー変化のピーク幅が拡がる効果があり、ΔS_Mが０．１（Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ）以上の値となる温度幅は３２Ｋと見積もられた。実施例２の試料についても磁気エントロピー変化ΔS_Mは同様に大きなピーク値を示した。

[0117] 表６に示したように、ＡｌＢ$_2$型結晶構造を持つＨｏＢ$_2$相（ほぼ単相）の場合（比較例１）では、外部からの機械的な応力の印加に対して、容易に破砕して微粉の発生を招いたが（試験片試料が１／１０になるまでのプレス回数は９回）、ＨＣＰ構造を有するＨｏ相を副相として含有する場合（実施例１～２および比較例２～３）では、クラックが発生してもなかなか伸展せず破砕に至るまでのプレス回数も比較例１の３倍以上と強度が高まっていることが確認された。先出の図６に示した実施例２の試料断面の反射電子像においても、脆弱なＨｏＢ$_2$相にクラックが発生した場合でも、延性をもつＨｏ相が関与してクラックの伸展が抑えられる様子（矢印で示す箇所）が認められる。

[0118] 一方、上記Ｈｏ相の割合を増加させてゆくと、磁化過程におけるヒステリシスが顕著になることが分かった。すなわち、実施例１および実施例２の試料では磁化に僅かなヒステリシスが観測されたが、比較例２および比較例３の試料ではヒステリシスが顕著となった。磁化過程におけるヒステリシスの存在は、磁場の印加／除去を繰り返し行うＡＭＲサイクルにおける磁気冷凍材料の冷凍機能を著しく阻害するものである。図８は、実施例１と比較例２の試料の磁化過程を、磁場５Ｔのときの磁化で規格化して示したものである

。実施例１の試料ではヒステリシスによる磁化の低下は僅かに３％未満であったのに対して、比較例２の試料では最大で７割弱にまで減少し、有意な磁化の低下が認められた。同様にして求めた磁化の低下と副相の含有率との関係を図９に示す。図９より、Ｈｏ相の割合が１０体積％を超えるとヒステリシスによる磁化の低下は顕著になることが分かった。

ここで、磁化の磁場依存性に関する測定では、（１）磁場を増加させながら磁化を測定する場合と、（２）磁場を減少させながら磁化を測定する場合の２通りの磁化過程評価を行って、両者の比較により判定することができる。磁気冷凍材料として理想的にヒステリシスが無い場合には、（１）（２）の磁化過程の曲線は一致する。実際の物質では完全一致することは殆どないことが実情である。例えば、許容できる誤差程度の範囲（例えば、相対誤差において、５％以下）で僅かにズレる。

本発明の実施例において、冷凍サイクルに適用する際に、実際のＡＭＲサイクルの運転で支障がでる大きなヒステリシスを発現しているかどうか、言い換えると観測したヒステリシスの度合いが問題となるかならないかの判定は、（１）（２）の磁化過程の磁化の差で評価できる。これは、磁化の低下とヒステリシスの有無は原則１対１対応しており、磁化の低下が著しい際には、ＡＭＲサイクルにおける磁場の印加／除去のサイクルで、温度サイクルの形成に支障をきたし、磁気冷凍性能が得られないかもしれない。本発明者らの研究から、例えば、図９に示す規格化された磁化で２０％程度以下であれば、許容されてもよい。

[0119] 以上のことより、ＡｌＢ$_2$型結晶構造をもち組成式ＲＢ$_2$（Ｒは少なくとも１種以上の希土類元素）で表される化合物を主相とし、主相中に副相としてＲ相が微細に分散し、その含有量が全体の１０体積％以下であるとき、機械的強度が強く磁気ヒステリシスによる磁化低下が少なく、良好な磁気エントロピー変化を示す磁気冷凍材料が提供される。

[0120] ［実施例３～６、比較例１、４］

仕込みの組成比をＨｏ：Ｂが１：２～１：２．３の範囲で変化させた以外

は［実施例１～２、比較例１～３］と同様の方法で、アーク溶解法を用いて、インゴット試料を作製した（実施例３～６、比較例１、４）。これらの試料について、Ｘ線回折およびＳＥＭ観察により材料の相構成を同定し、磁化の磁場依存性および温度依存性から（１）式を用いて磁気エントロピー変化を算出し、機械強度についても評価検討した。これらの結果を図１０～図１３および表７に示す。

[0121]

[表7]

	相構成				特性		
	主相	第１の副相	第１の副相含有率(vol%)	備考	試料片質量が1/10になるまでのプレス回数と備考	磁化の減少	温度幅 ($\Delta S_M \geq 0.1$)(K)
比較例1	AlB_2型結晶構造相	—	—	異相<0.1vol% (ほぼ単相)	9(脆い、微粉発生)	—	32
実施例3	AlB_2型結晶構造相	UB_4型構造相	3	—	16(微粉僅か)	僅か	30
実施例4	AlB_2型結晶構造相	UB_4型構造相	9	—	18(微粉僅か)	僅か	—*
実施例5	AlB_2型結晶構造相	UB_4型構造相	15	僅かに第2の副相あり	20(微粉僅か)	僅か	28
実施例6	AlB_2型結晶構造相	UB_4型構造相	17	—	20(微粉僅か)	僅か	—*
比較例4	AlB_2型結晶構造相	UB_4型構造相	23	—	22(微粉僅か)	顕著	20

表７：実施例３～６および比較例１、４の試料の相構成と特性
—＊の項目は測定未実施を示す。

[0122] 図１０は、実施例５の試料のＸＲＤパターンを示す図である。

図１１は、実施例６の試料の断面のＳＥＭの反射電子像を示す図である。

図１２は、実施例３と比較例４の試料の磁化過程を示した図である。

図１３は、副相（ＨｏＢ$_4$相）の含有率と磁化の低下との関係を示す図である。

[0123] 表７における比較例１の試料は、表６の比較例１の試料と同じであるため、詳細な説明を省略する。実施例３～６および比較例４の試料では、ＡｌＢ$_2$型結晶構造を持つ主相と、ＵＢ$_4$型構造の副相とが観察された。実施例５の試料では、ＵＢ$_4$型構造相の副相に加えて、別の結晶構造を持つ副相が僅かに存在していた。上記のＡｌＢ$_2$型結晶構造を持つ主相およびＵＢ$_4$型構造の副相は、それぞれＨｏＢ$_2$相およびＨｏＢ$_4$相であることが、Ｘ線回折の解析結果とＳＥＭのＥＤＸ分析から同定された。また、副相は主相に分散して位置しており、複合材料をなしていることを確認した。図１０に、実施例３の試料のＸ線$\theta-2\theta$測定による回折パターンを例示した。図中◎および▽で示したピークは、それぞれＡｌＢ$_2$型結晶構造およびＵＢ$_4$構造による回折ピークである。副相の含有率はＳＥＭの反射電子像から評価した。図１１に、実施例６の試料断面の反射電子像を例示したが、明暗の暗い部分がＨｏＢ$_4$相（図中のＲＢ$_4$相で示す）に対応している。

[0124] これらの試料の磁気特性を評価したところ、第１の副相としてＲ相ではなくＵＢ$_4$型構造を有するＲＢ$_4$相を含有した実施例３～６、比較例４においては、比較例２や３に見られたような磁気ヒステリシスはほぼ観測されなかった。磁化から求めた磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性においては、何れの試料もピーク幅（ΔS_Mが０．１（Ｊ／ｃｍ^3・Ｋ）以上の値となる温度幅）が比較的広いことが確認された。

[0125] 表７に示したように、ＡｌＢ$_2$型結晶構造を持つＨｏＢ$_2$相（ほぼ単相）の場合（比較例１）では、外部からの機械的な応力の印加に対して、容易に破砕して微粉の発生が認められたのに対して、ＵＢ$_4$構造を有するＨｏＢ$_4$相を副相として含有する実施例３～６と比較例４の試料では、クラックの発生が抑制され、比較例１に比べて高い機械特性を有することがプレス試験からも確認された。先出の図１１に示した実施例６の試料断面の反射電子像におい

ては、HoB_4相は一方向に長く分布する傾向にあり、クラックが発生した場合でも、層状のHoB_2が劈開してしまうのを防ぐ様子が認められた。

[0126] 他方、UB_4型構造を有するHoB_4相の割合が多すぎると、磁化の値や磁気エントロピー変化自体が小さくなることが判明した。HoB_2相（ほぼ単相）である比較例１の試料と比べて、HoB_4相を副相として含有する実施例３～６の試料において磁化の減少は僅かであったが、比較例４では大きな磁化の減少が確認された。図１２に示した磁化過程において、実施例３と比較して比較例４の磁化の減少は顕著である。このような磁化の減少は磁気エントロピー変化の減少を招き、磁気冷凍材料の冷凍機能のポテンシャルが低下する。比較例１の試料を基準として５Ｔにおける磁化の値および磁気エントロピー変化の値を整理し、磁気冷凍性能と副相の含有率との関係を図１３に示す。図１３より、副相の含有量が２３体積％の比較例４の試料では、磁化や磁気エントロピー変化の値に顕著な低下が認められた。HoB_4相の割合が２３体積％未満であると、磁化および磁気冷凍性能の低下が殆どないことが分かった。

[0127] 以上のことより、AlB_2型結晶構造をもち組成式RB_2（Ｒは少なくとも１種以上の希土類元素）で表される化合物を主相とし、主相中に副相としてRB_4相が微細に分散し、その含有量が全体の２０体積％以下であるとき、機械的強度が強く磁気ヒステリシスによる磁化低下が少なく、良好な磁気エントロピー変化を示す磁気冷凍材料が提供される。

[0128] ［その他の実施形態］

これまで、一種類のＲに関するものについて述べてきたが、本発明の実施例において、２種または複数種のＲからなるRB_2相を得ることができる。これらは、それぞれ、好ましい磁気特性を有していた。例えば、図１４は、$Ho_{1-x}Gd_xB_2$を主相とする本発明の実施例の磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図である。図１５は、$Ho_{1-x}Tb_xB_2$を主相とする本発明の実施例の磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価し

た試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図である。図１６は、$Ho_{1-x}Dy_xB_2$を主相とする本発明の実施例の磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図である。図１７は、$Ho_{1-x}Er_xB_2$を主相とする本発明の実施例の磁気冷凍材料について、磁化測定結果を用いて（１）式より評価した試料の磁気エントロピー変化ΔS_Mの温度依存性を示す図である。これらから分かるように、何れも高い磁気エントロピー変化ΔS_Mを有する。

表３Ａから表３Ｇに示すようにRB_2相を構成するRB_2結晶は、いずれも同じ結晶構造型を有しており、それぞれの格子定数は互いに近似する。上述のように２種類の希土類元素を含むRB_2結晶を含むRB_2相を含む主相を有する磁気冷凍材料は、何れも高い磁気エントロピー変化ΔＳＭを有するが、これは、主相がRB_2結晶のいわゆる固溶体を含んで機能したためと思われる。そして、このような磁気冷凍材料は、主相に加え、副相を含んでよい。この副相は、Ｒ相および／またはRB_4相を含むが、Ｒは主相に含まれる希土類元素Ｒ（特に、２種以上の希土類元素）と共通してよい。表４Ａから表４Ｆ並びに表５Ａから表５Ｇに示すように、Ｒ相に含まれるＲ結晶（希土類金属結晶）は、それぞれ同じ結晶構造型を有し、格子定数も近似する。また、RB_4相に含まれるRB_4結晶は、それぞれ同じ結晶構造型を有し、格子定数も近似する。従って、２種以上の希土類元素を含む磁気冷凍材料についても同様な効果が得られることが分かる。そして、３種以上の希土類元素を含む磁気冷凍材料についても同様な効果が得られることが分かる。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の実施例において、磁気冷凍材料は、１０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲に磁気エントロピー変化のピークを有し、継続的なＡＭＲサイクルの運転にも適応できる高い機械強度を有するので、このような磁気冷凍材料をＡＭＲベッドに充填すれば磁気冷凍効率に優れた信頼性の高い磁気冷凍装置を提供できる。

符号の説明

[0130] １００、２１０、４１０、４２０、４３０、４４０、４５０　磁気冷凍材料

１１０　主相

１２０　副相

２００　磁気冷凍装置

２２０　ＡＭＲベッド

２３０　磁場印加手段

２４０　熱交換器

２５０　液化容器

２６０　予冷段

２７０　８０Ｋシールド

２８０　３００Ｋシールド

２９０　冷却ステージ

３００Ａ　熱輸送冷媒の移動方向

３００Ｂ　熱輸送冷媒の移動方向

４６０　仕切り

請求の範囲

[請求項1] 主相および副相を含む磁気冷凍材料であって、

前記副相は、前記主相中に分散され、

前記主相は、ＡＩＢ$_2$型結晶構造を有し、組成式ＲＢ$_2$（Ｂはホウ素、Ｒは少なくとも１種の希土類元素）で表される結晶または前記結晶の固溶体を含み、

前記副相は、Ｒ相および／またはＲＢ$_4$相を含む、磁気冷凍材料。

[請求項2] 前記希土類元素は、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、および、イッテルビウム（Ｙｂ）からなる群から選択される少なくとも１種の希土類元素を含む、請求項１に記載の磁気冷凍材料。

[請求項3] 前記希土類元素は、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、および、Ｅｒからなる群から選択される少なくとも１種の希土類元素を含む、請求項２に記載の磁気冷凍材料。

[請求項4] １０Ｋ以上８０Ｋ以下の温度範囲において２つの相転移点を有し、かつ、前記２つの相転移点の間隔は、２Ｋ以上１０Ｋ以下の範囲である、請求項１～３のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

[請求項5] 前記２つの相転移のうち低温側の相転移は、スピン再配列による相転移である、請求項４に記載の磁気冷凍材料。

[請求項6] 前記主相がｕ体積％であり、

前記Ｒ相がｖ体積％であり、

前記ＲＢ$_4$相がｗ体積％であり、

前記ｕ、ｖ、ｗが、

$0<u<100$、

$0 \leqq v \leqq 10$、

$0 \leqq w \leqq 20$、

$0<v+w$、及び

ｕ＋ｖ＋ｗ＝１００、

の関係を満足する、請求項１～５のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

[請求項7] 前記Ｒは、少なくとも、Ｈｏおよび／またはＥｒを含み、更に、Ｅｕ、Ｇｄ、ＴｂおよびＤｙからなる群から選択される少なくとも１種の希土類元素を含む、請求項６に記載の磁気冷凍材料。

[請求項8] 前記副相は、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、および、Ｙｂからなる群から選択される少なくとも２種の希土類元素からなる固溶体を含む、請求項６または７に記載の磁気冷凍材料。

[請求項9] 前記Ｒ相は、０．１体積％以上１０体積％以下の範囲で含有される、請求項１～８のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

[請求項10] 前記組成式RB_4で表される結晶相は、０．１体積％以上２０体積％以下の範囲で含有される、請求項１～８のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

[請求項11] ５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の粒子径を有する粒子である、請求項１～１０のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

[請求項12] ５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の直径を有する線材である、請求項１～１０のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

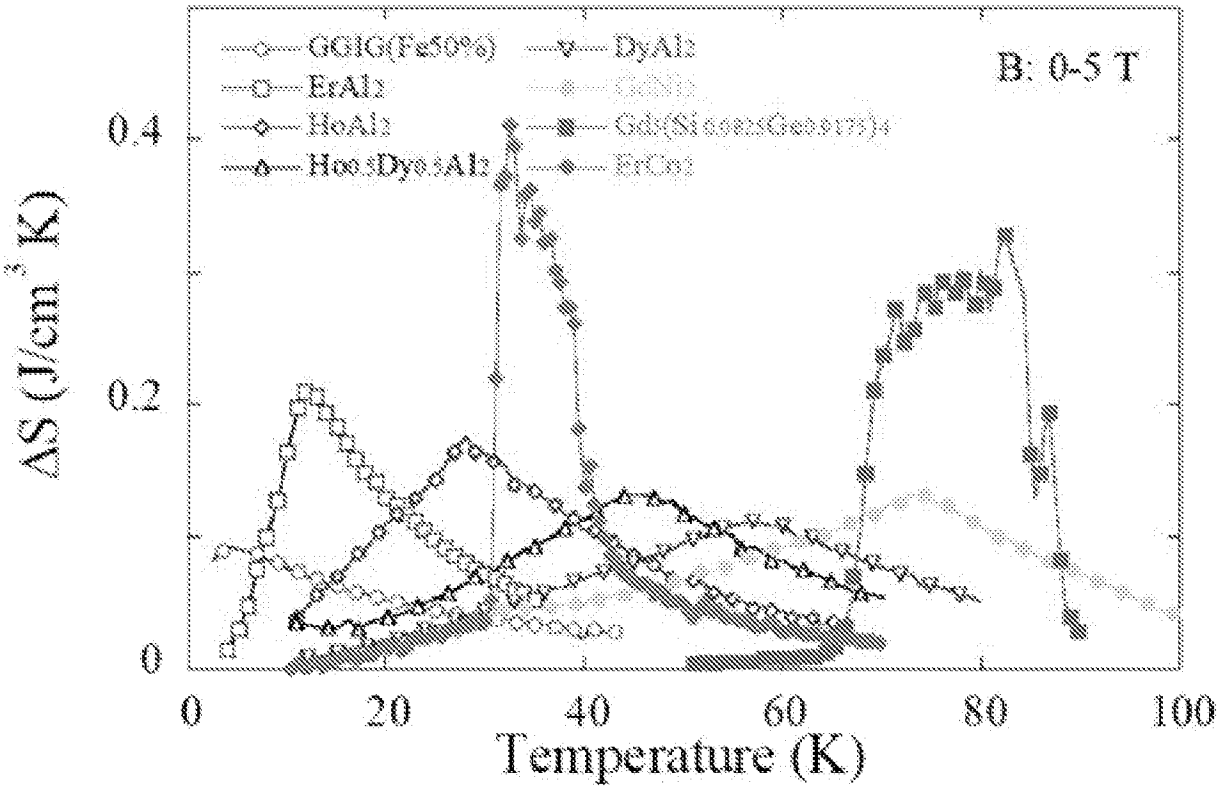
[請求項13] ５０μｍ以上１０００μｍ以下の範囲の厚さを有する板材である、請求項１～１０のいずれかに記載の磁気冷凍材料。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれかに記載の磁気冷凍材料を備えるＡＭＲベッド。

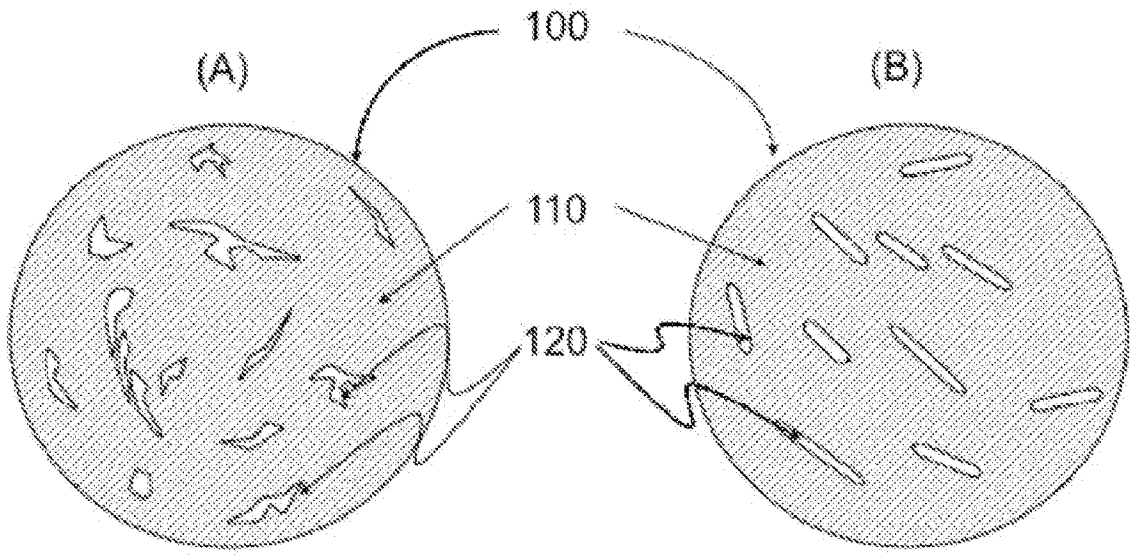
[請求項15] ＡＭＲベッドを備えた磁気冷凍装置であって、前記ＡＭＲベッドは、請求項１４に記載のＡＭＲベッドである、磁気冷凍装置。

[請求項16] 前記ＡＭＲベッドに磁場を印加する磁場印加手段と、冷温により被冷却物を冷却する冷凍ステージと、前記ＡＭＲベッドにより発生する温熱を排熱する熱交換器とをさらに備える、請求項１５に記載の磁気冷凍装置。

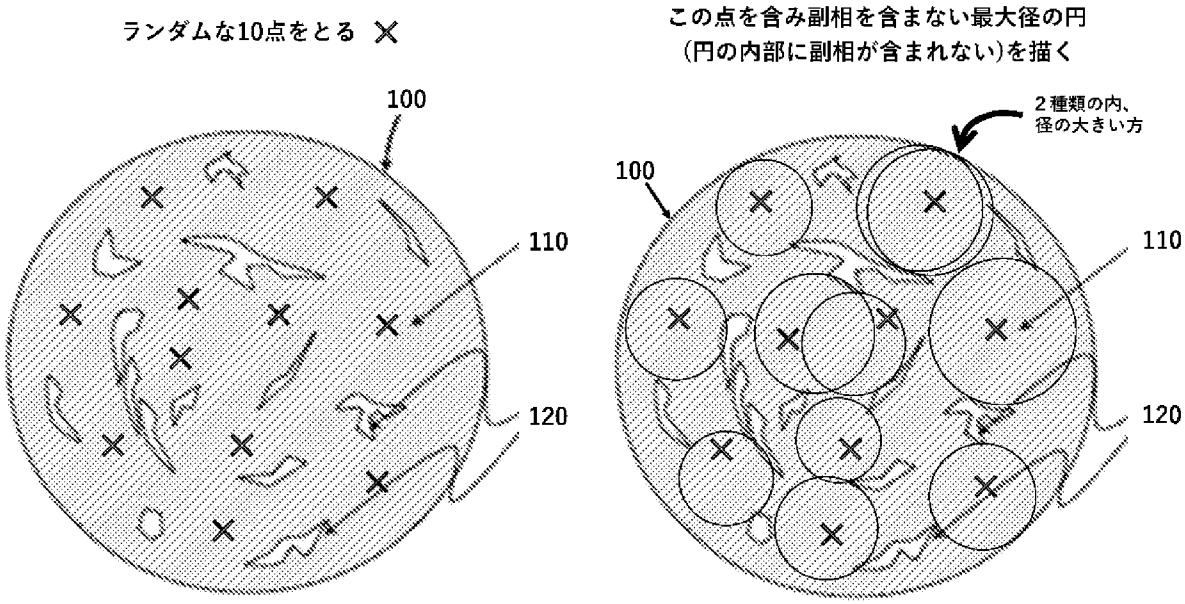
[図1]


GGIG(Fe50%)
ErAl2
HoAl2
Ho0.5Dy0.5Al2
DyAl2
Gd5(Si0.02Ge0.98)4
ErCo2
B: 0-5 T
ΔS (J/cm3 K)
0.4
0.2
0
0
20
40
60
80
100
Temperature (K)

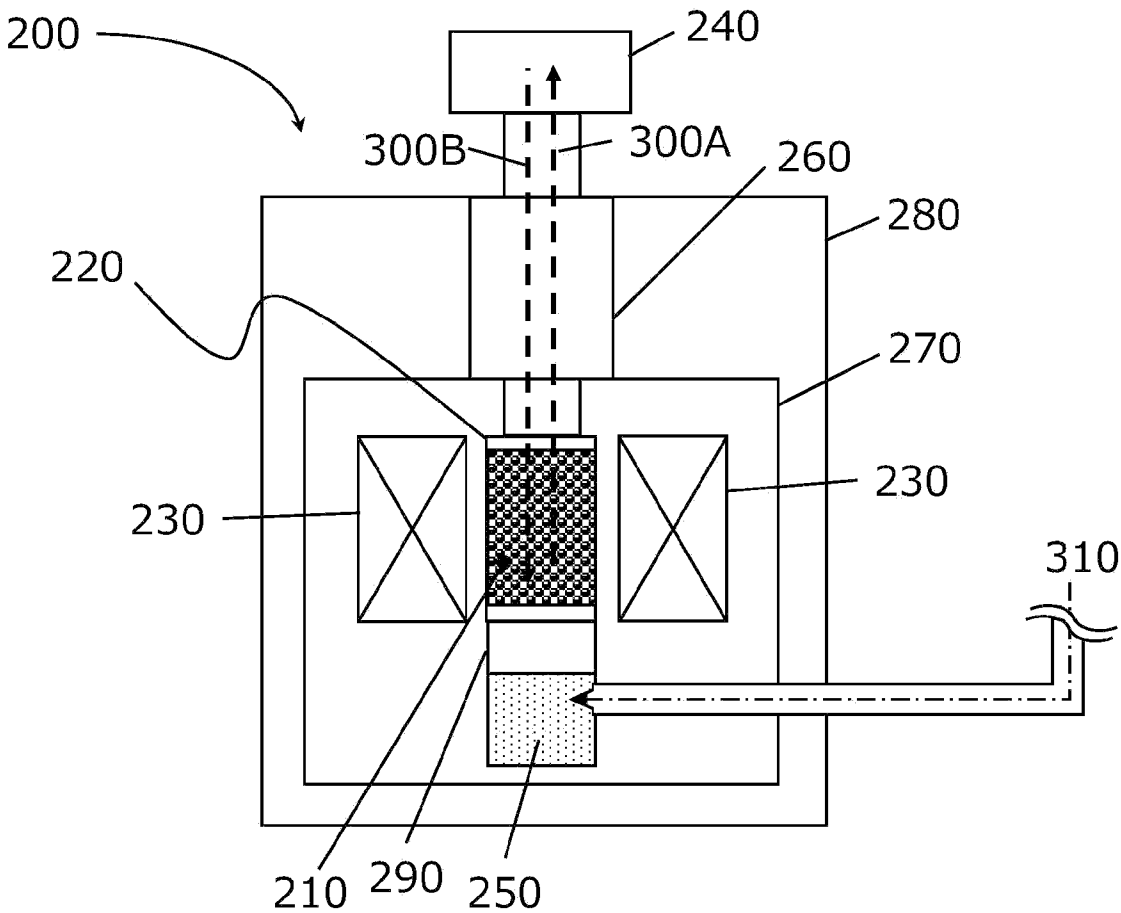
[図2A]


100
(A)
(B)
110
120

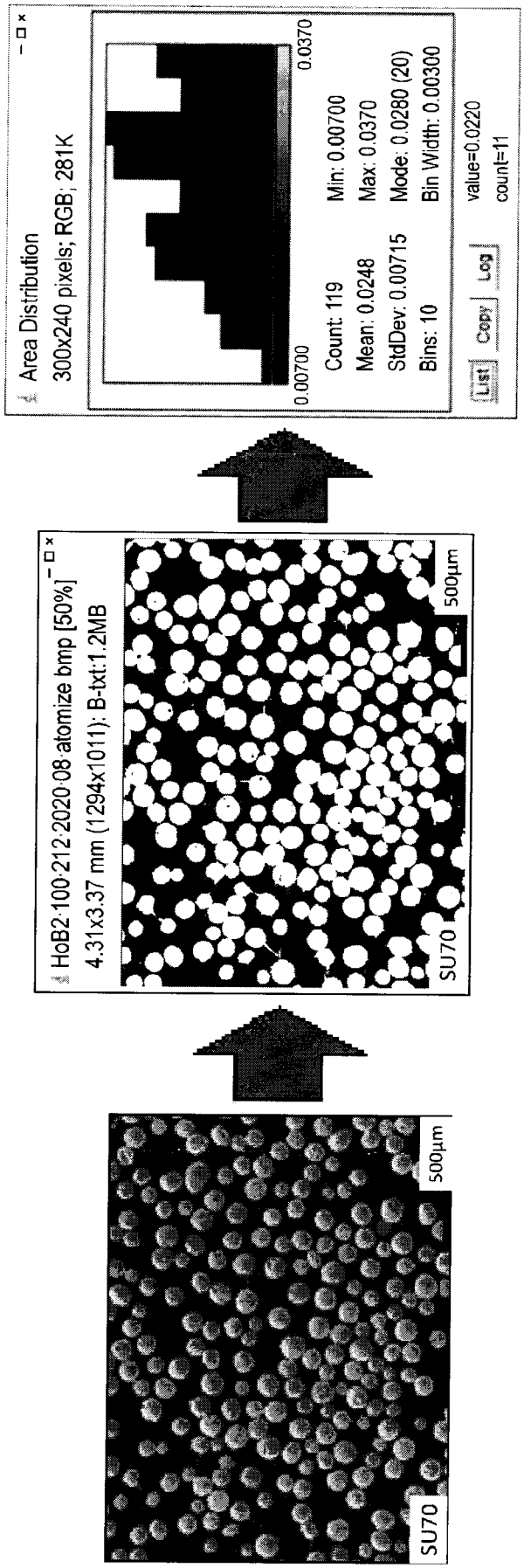
[図2B]


ランダムな10点をとる
この点を含み副相を含まない最大径の円
(円の内部に副相が含まれない)を描く
100
110
120
2種類の内、
径の大きい方
100
110
120

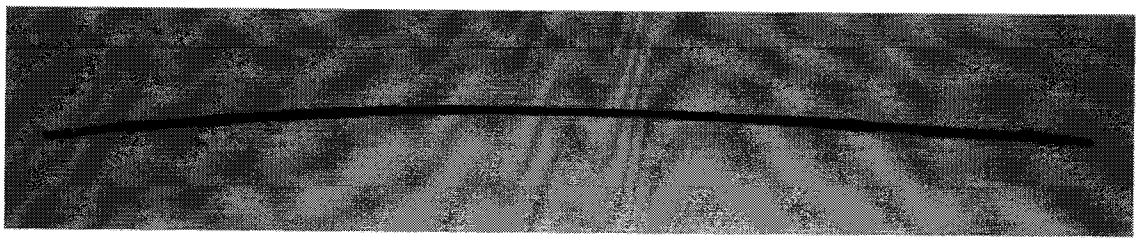
[図3A]


200
240
300B
300A
260
280
220
270
230
230
310
210
290
250

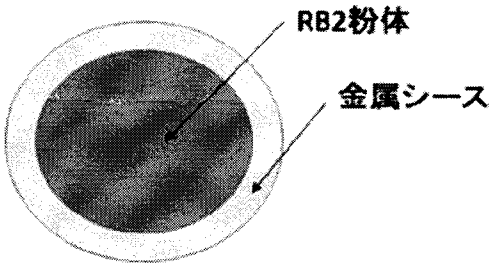
[図3B]


Area Distribution
300x240 pixels; RGB; 281K
0.0370
0.00700
Count: 119
Mean: 0.0248
StdDev: 0.00715
Bins: 10
Min: 0.00700
Max: 0.0370
Mode: 0.0280 (20)
Bin Width: 0.00300
List
Copy
Log
value=0.0220
count=11
HoB2·100·212·2020·08 atomize bmp [50%]
4.31x3.37 mm (1294x1011); B-txt:1.2MB
500µm
SU70
500µm
SU70

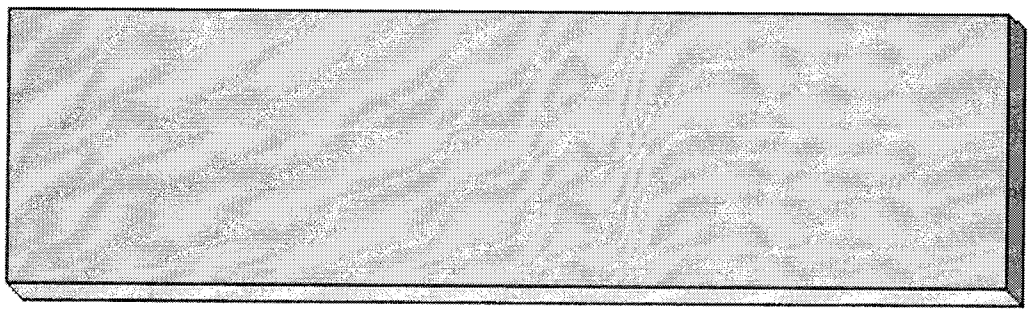
[図3C]



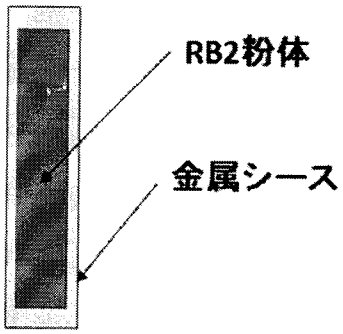
[図3D]



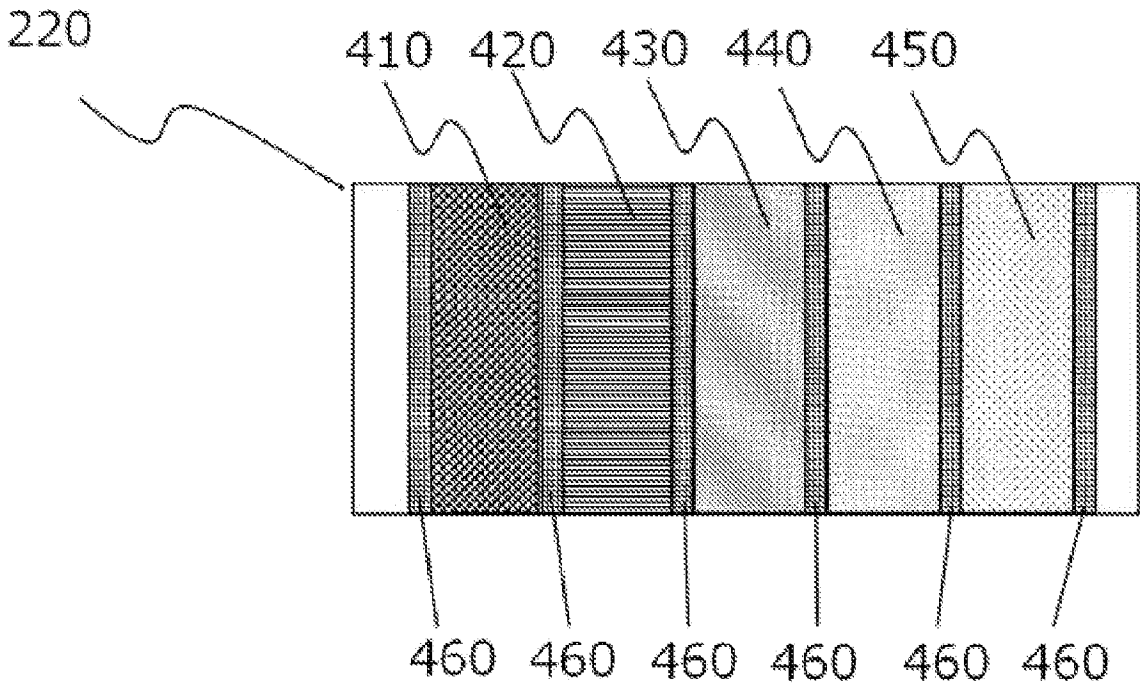
[図3E]



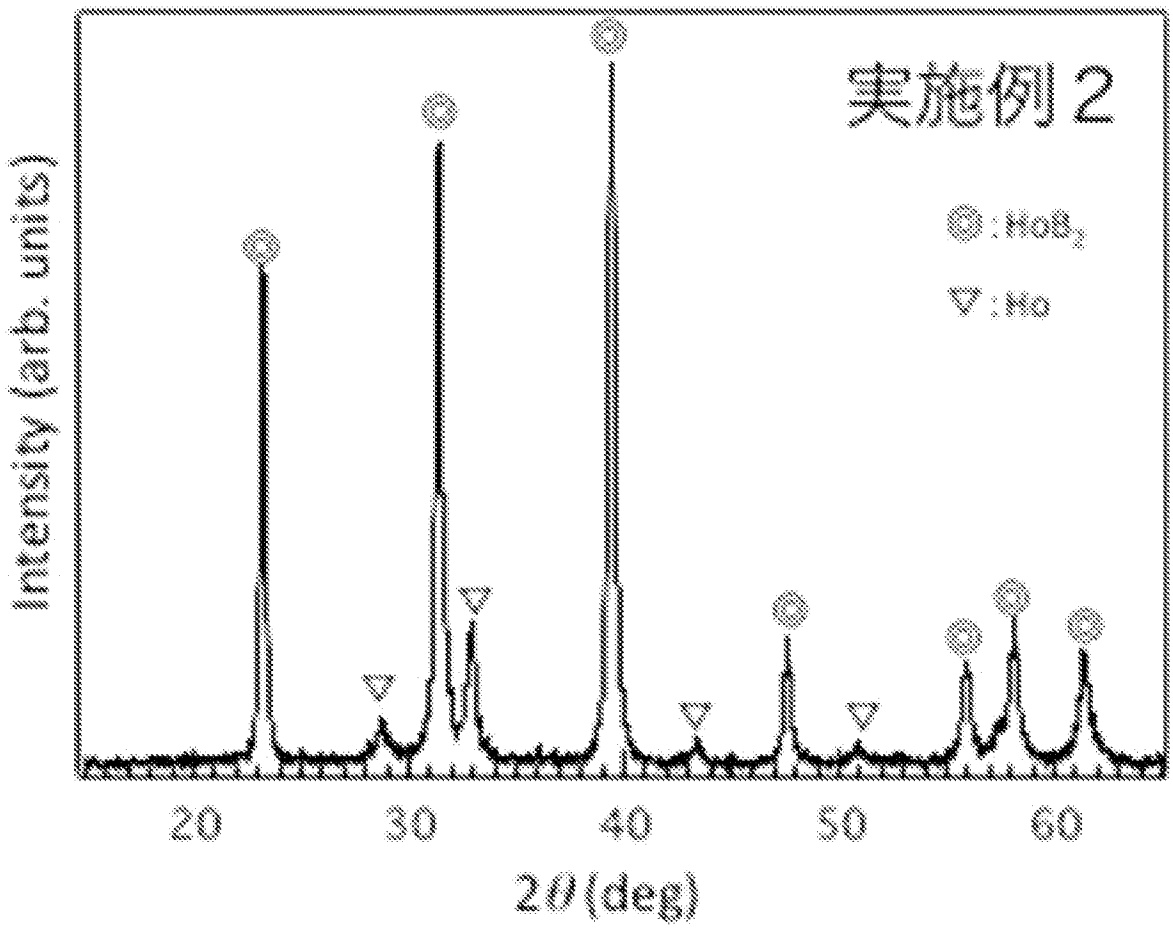
[図3F]



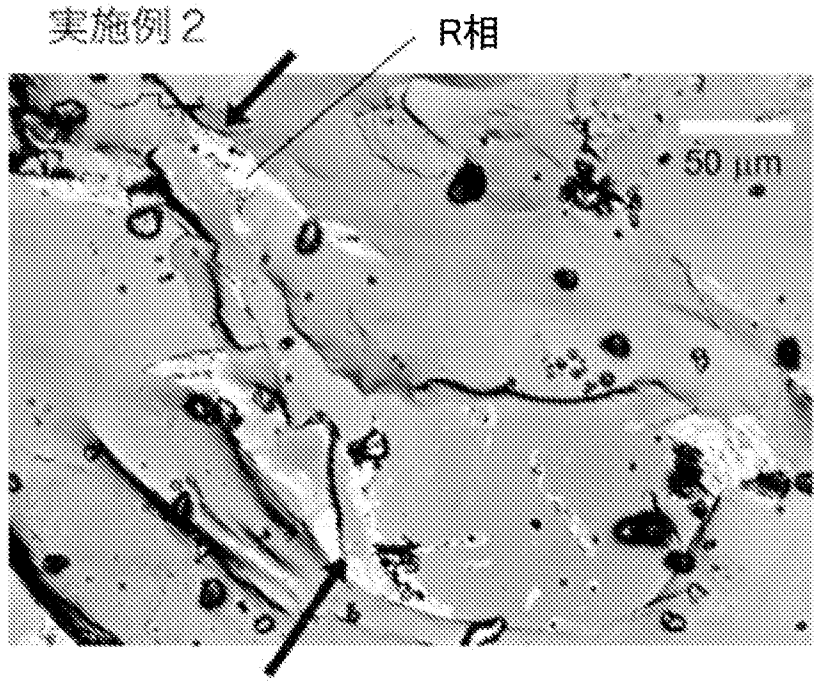
[図4]


220
410
420
430
440
450
460
460
460
460
460
460

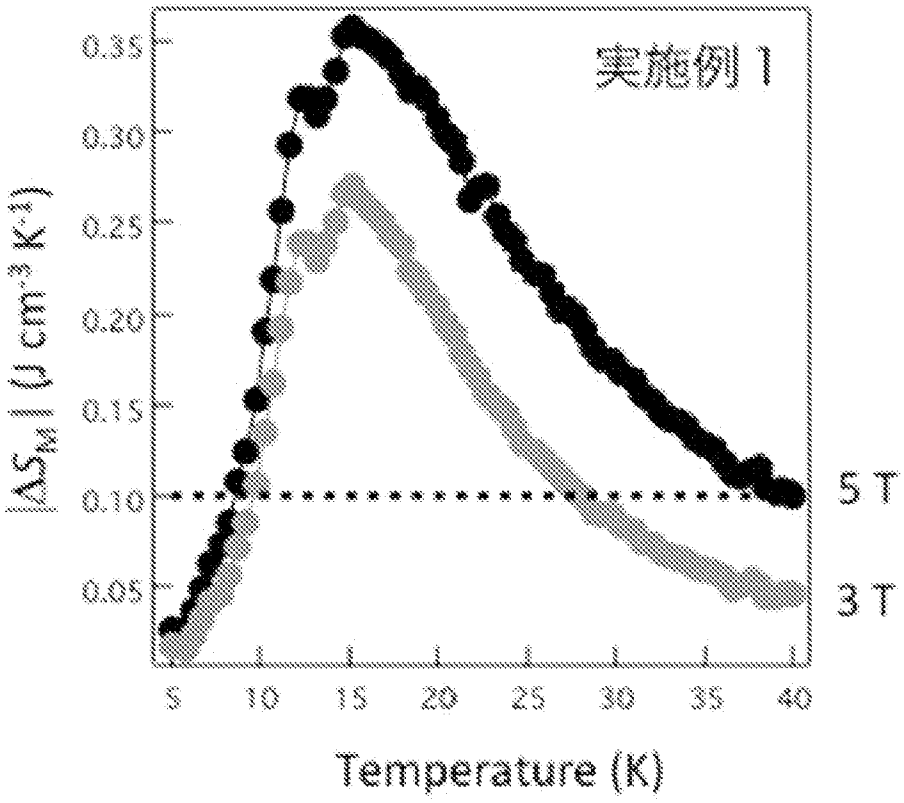
[図5]


実施例2
: HoB_2
: Ho
Intensity (arb. units)
20
30
40
50
60
2θ (deg)

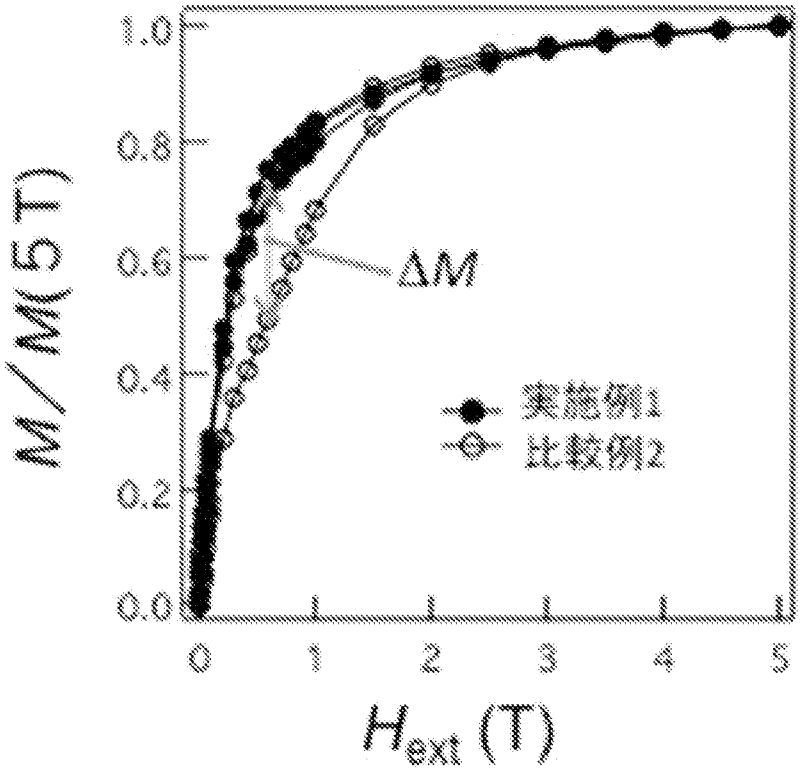
[図6]


実施例２
R相
50 μm

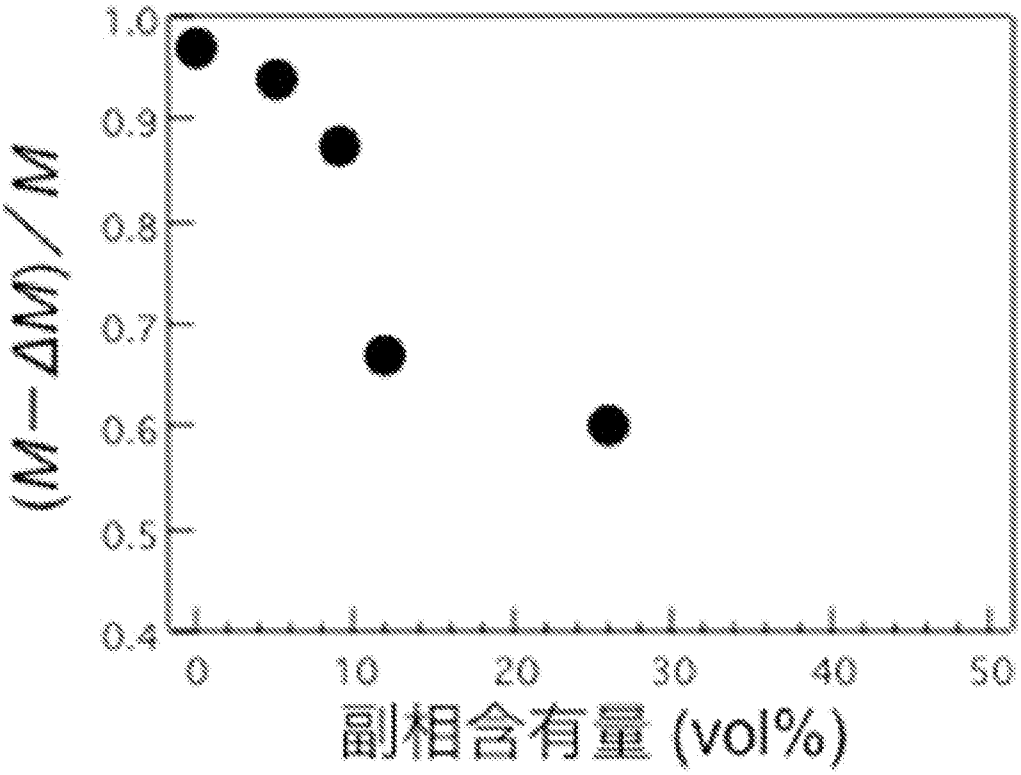
[図7]


実施例１
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
$-\Delta S_M$ / (J cm^{-3} K^{-1})
5 T
3 T
5
10
15
20
25
30
35
40
Temperature (K)

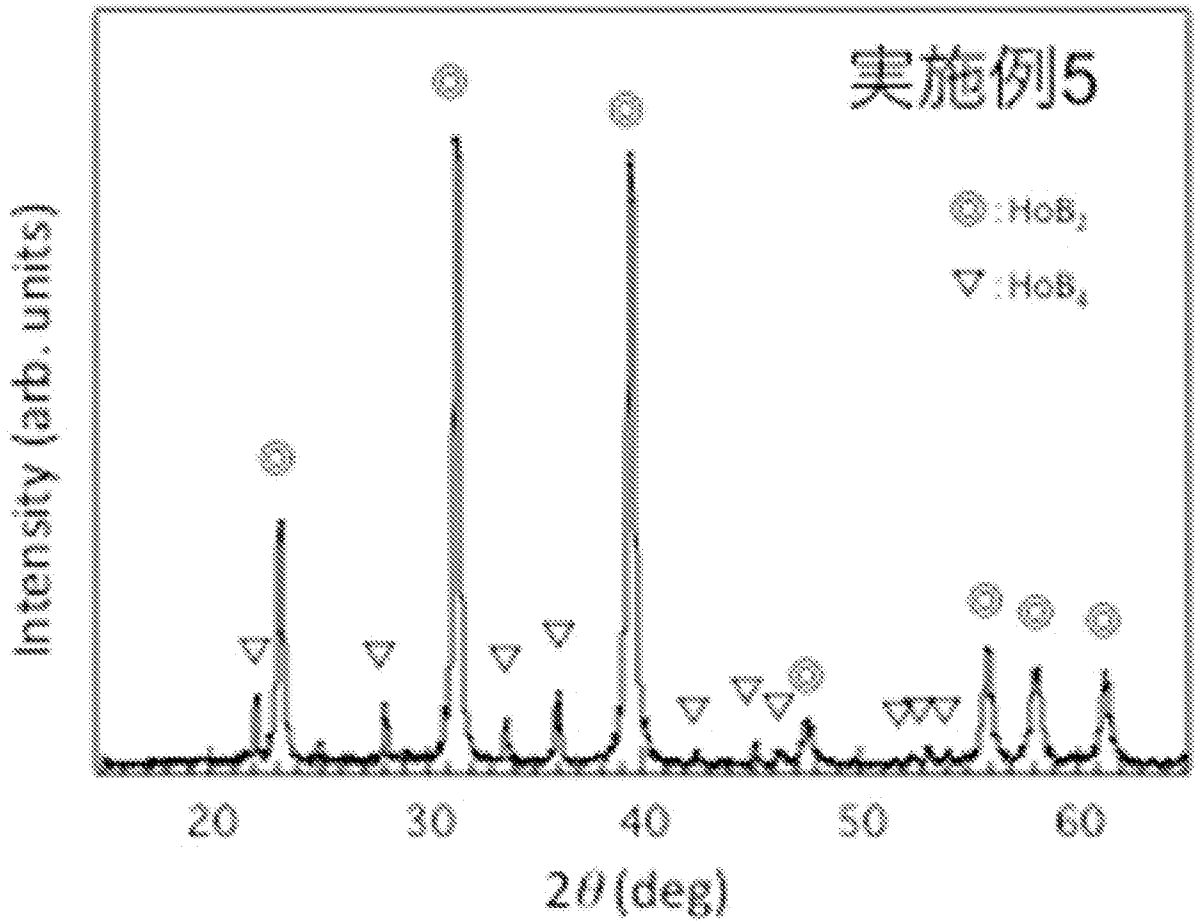
[図8]


M / M(5 T)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
ΔM
実施例1
比較例2
0
1
2
3
4
5
H_ext (T)

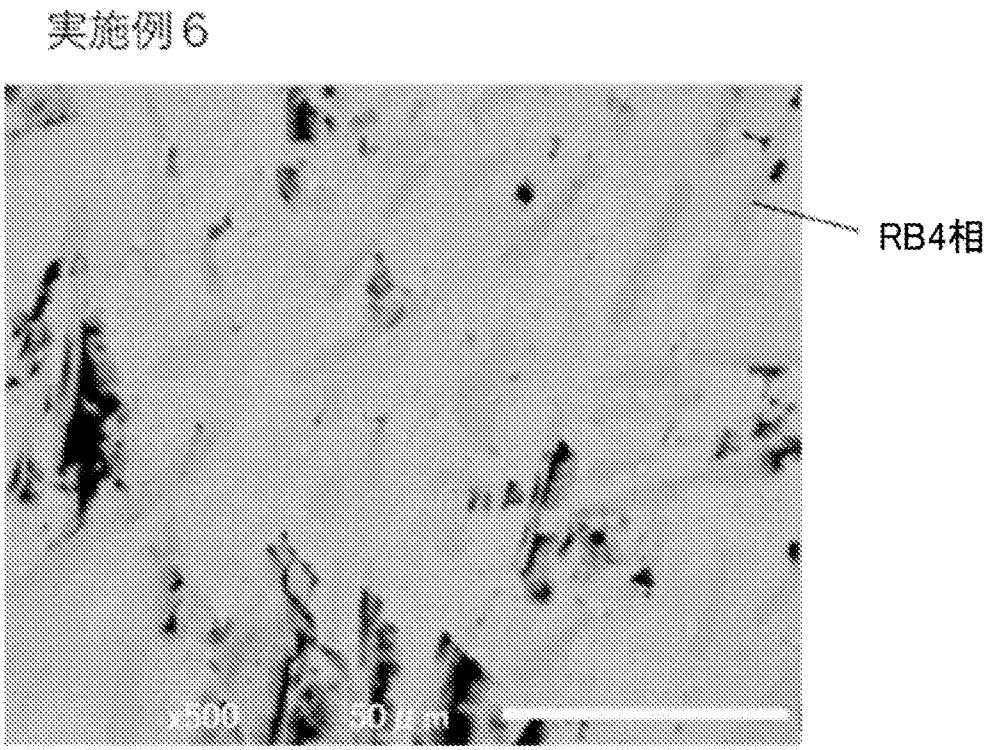
[図9]


(M−ΔM) / M
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0
10
20
30
40
50
副相含有量 (vol%)

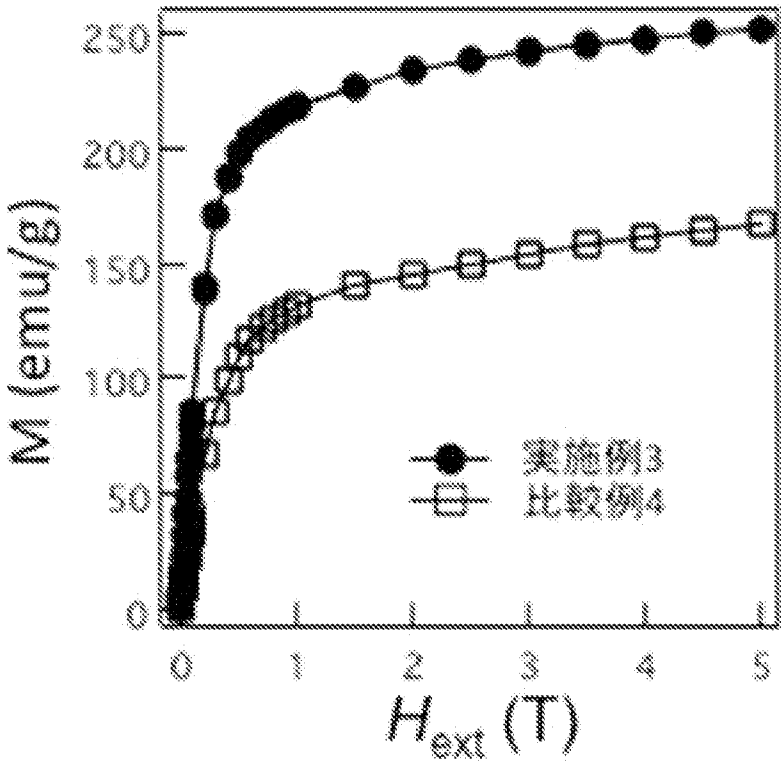
[図10]


実施例5
○ : HoB2
▽ : HoB4
Intensity (arb. units)
20
30
40
50
60
2θ (deg)

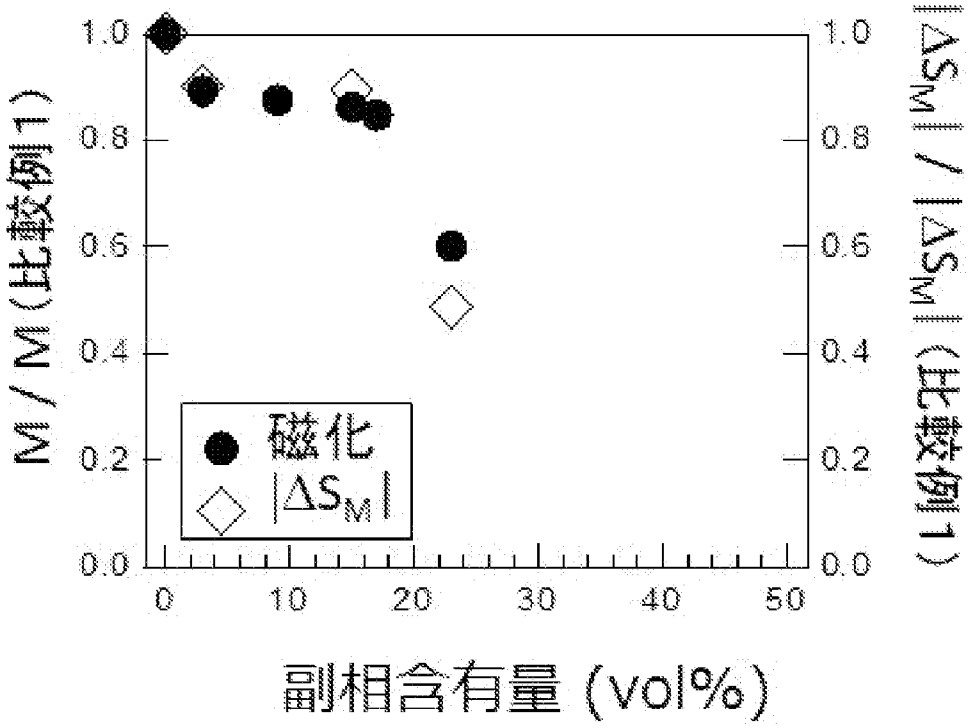
[図11]


実施例6
RB4相

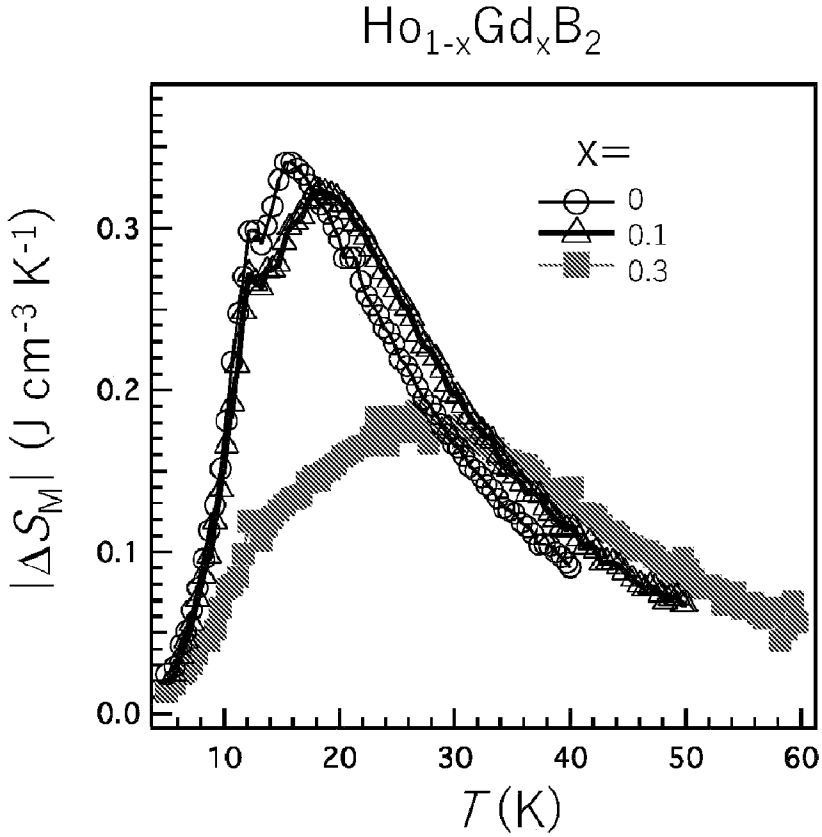
[図12]


M (emu/g)
250
200
150
100
50
0
0
1
2
3
4
5
H_{ext} (T)
実施例3
比較例4

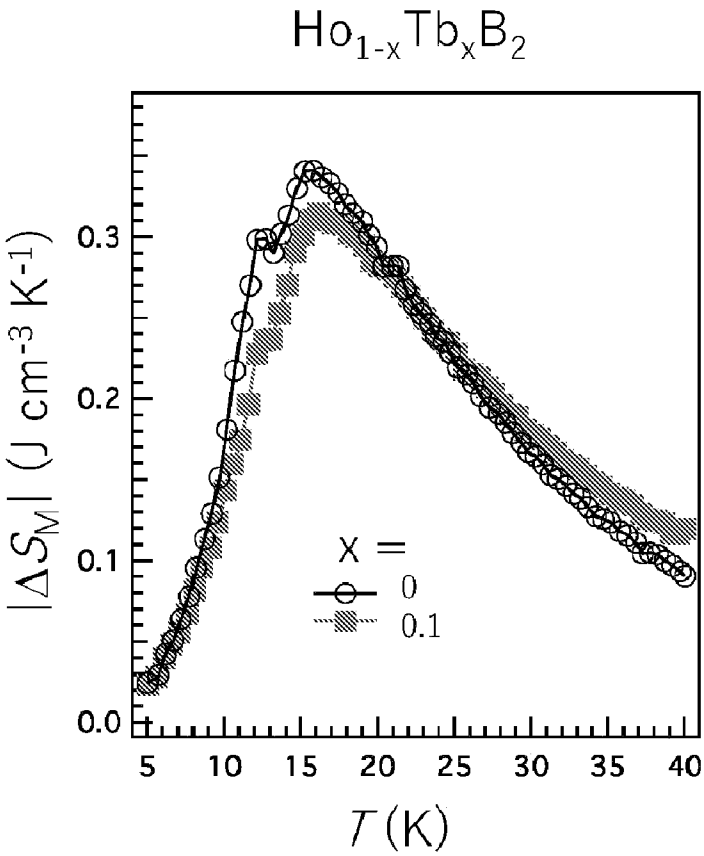
[図13]


M / M（比較例1）
$|\Delta S_M| / |\Delta S_M|$（比較例1）
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
40
50
磁化
$|\Delta S_M|$
副相含有量（vol%）

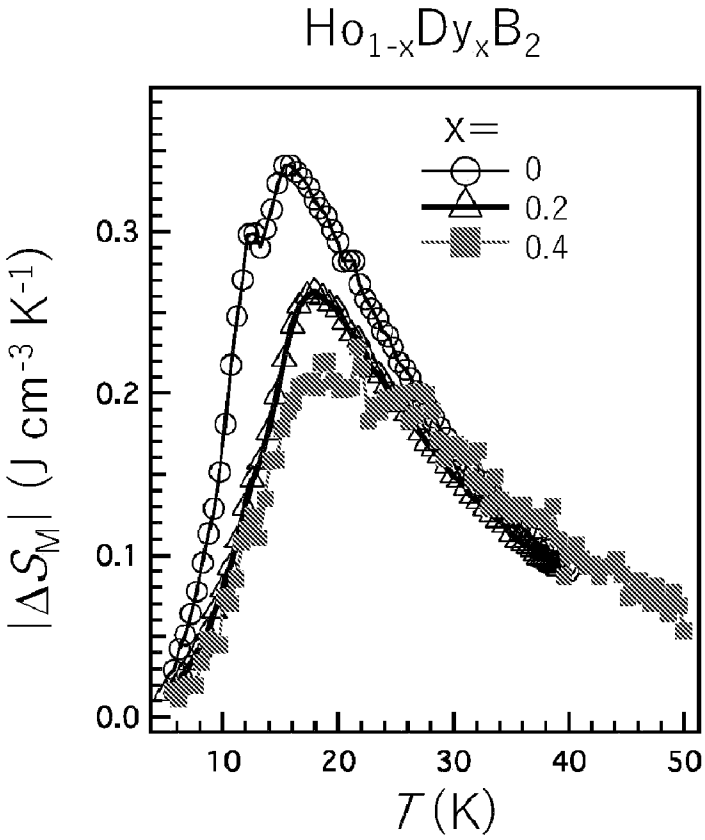
[図14]


Ho1-xGdxB2
x=
0
0.1
0.3
|ΔSM| (J cm-3 K-1)
0.0
0.1
0.2
0.3
10
20
30
40
50
60
T (K)

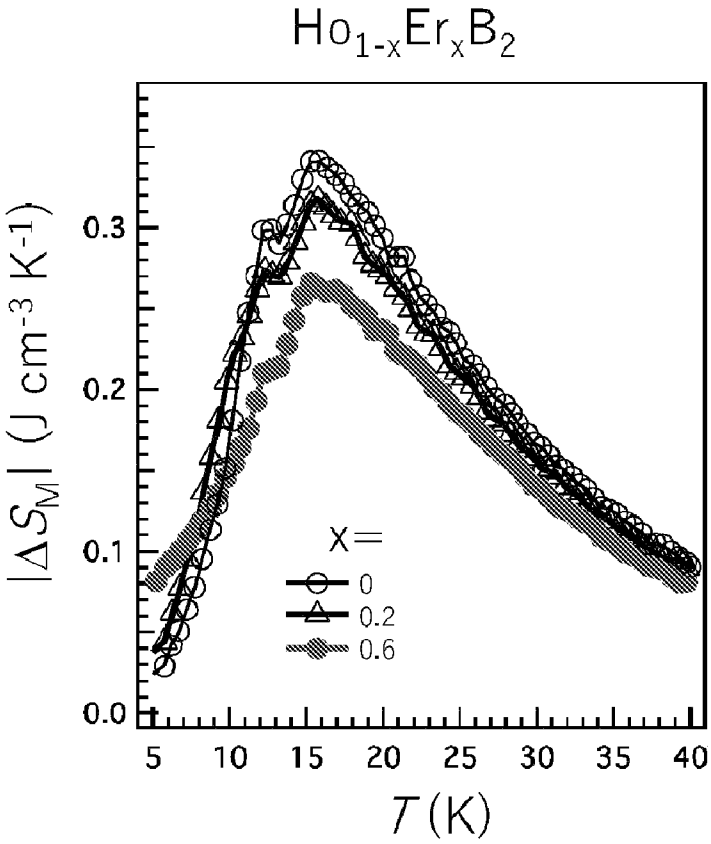
[図15]


Ho1-xTbxB2
x =
0
0.1
|ΔSM| (J cm-3 K-1)
0.0
0.1
0.2
0.3
5
10
15
20
25
30
35
40
T (K)

[図16]


Ho1-xDyxB2
x=
0
0.2
0.4
|ΔSM| (J cm-3 K-1)
0.0
0.1
0.2
0.3
10
20
30
40
50
T (K)

[図17]


Ho1-xErxB2
x=
0
0.2
0.6
|ΔSM| (J cm-3 K-1)
0.0
0.1
0.2
0.3
5
10
15
20
25
30
35
40
T (K)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/004463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F 1/00(2006.01)i; F25B 21/00(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/58(2006.01)i; H01F 1/01(2006.01)i
FI: H01F1/01 150; F25B21/00 A; B22F1/00 R; C04B35/58 050; C04B35/50
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)
B22F1/00; F25B21/00; C04B35/50; C04B35/58; H01F1/01

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/199139 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 30 December 2015 (2015-12-30)	1-16
A	JP 2012-67329 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KANAZAWA UNIVERSITY) 05 April 2012 (2012-04-05)	1-16
A	JP 2015-141016 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03 August 2015 (2015-08-03)	1-16
A	JP 2008-277727 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 13 November 2008 (2008-11-13)	1-16
A	WO 2011/039804 A1 (TOSHIBA CORP.) 07 April 2011 (2011-04-07)	1-16
A	JP 3-177083 A (TOSHIBA CORP.) 01 August 1991 (1991-08-01)	1-16

☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 April 2021 (07.04.2021)	20 April 2021 (20.04.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2021/004463

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2015/199139 A1	30 Dec. 2015	US 2017/0130999 A1 EP 3163223 A1 EP 3514463 A2	
JP 2012-67329 A	05 Apr. 2012	(Family: none)	
JP 2015-141016 A	03 Aug. 2015	US 2015/0211771 A1 KR 10-2015-0089789 A	
JP 2008-277727 A	13 Nov. 2008	(Family: none)	
WO 2011/039804 A1	07 Apr. 2011	US 2012/0174597 A1	
JP 3-177083 A	01 Aug. 1991	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/004463

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F 1/00(2006.01)i; F25B 21/00(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/58(2006.01)i; H01F 1/01(2006.01)i
FI: H01F1/01 150; F25B21/00 A; B22F1/00 R; C04B35/58 050; C04B35/50

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（ＩＰＣ））

B22F1/00; F25B21/00; C04B35/50; C04B35/58; H01F1/01

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

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	WO 2015/199139 A1 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 30.12.2015 (2015-12-30)	1-16
A	JP 2012-67329 A (国立大学法人金沢大学) 05.04.2012 (2012-04-05)	1-16
A	JP 2015-141016 A (三星電子株式会社) 03.08.2015 (2015-08-03)	1-16
A	JP 2008-277727 A (国立大学法人 東京大学) 13.11.2008 (2008-11-13)	1-16
A	WO 2011/039804 A1 (株式会社　東芝) 07.04.2011 (2011-04-07)	1-16
A	JP 3-177083 A (株式会社東芝) 01.08.1991 (1991-08-01)	1-16

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
07.04.2021	20.04.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
秋山　直人 5D 5893
電話番号 03-3581-1101 内線 3551

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/004463

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/199139 A1	30.12.2015	US 2017/0130999 A1	
		EP 3163223 A1	
		EP 3514463 A2	
JP 2012-67329 A	05.04.2012	（ファミリーなし）	
JP 2015-141016 A	03.08.2015	US 2015/0211771 A1	
		KR 10-2015-0089789 A	
JP 2008-277727 A	13.11.2008	（ファミリーなし）	
WO 2011/039804 A1	07.04.2011	US 2012/0174597 A1	
JP 3-177083 A	01.08.1991	（ファミリーなし）	