(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110168043 A
(43)申请公布日 2019.08.23

(21)申请号 201780081077.8

(22)申请日 2017.12.28

(30)优先权数据
2016-256386 2016.12.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/047150 2017.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/124256 JA 2018.07.05

(71)申请人 株式会社三德
地址 日本兵库县

(72)发明人 栗岩贵宽 松本恭知 生木英治

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
代理人 赵曦 刘继富

(51)Int.Cl.
C09K 5/14(2006.01)
F25B 9/00(2006.01)

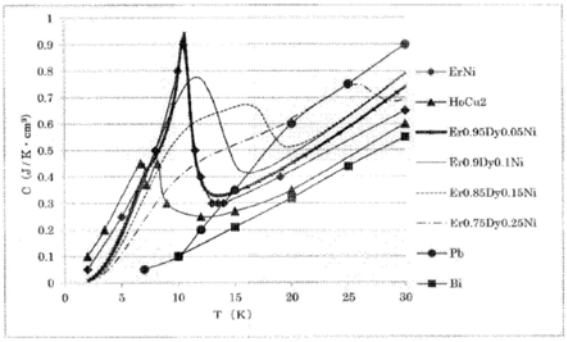
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

稀土蓄冷材料以及具有其的蓄冷器和制冷机

(57)摘要

本发明提供一种在10K以上温度范围、尤其是10～20K的温度范围具有高比热的蓄冷材料以及具有其的蓄冷器与制冷机。具体而言，本发明为特征在于由通式(1)$Er_{1-x}R_xNi_{1+\alpha}$ (1)所示的稀土蓄冷材料，以及具有其的蓄冷器和制冷机。式中，x表示0＜x＜1、α表示-1＜α＜1。R表示选自Y和除Er以外的镧系元素中的至少一种。



CN 110168043 A

1.一种稀土蓄冷材料,其特征在于,由通式(1)所示,

$Er_{1-x}R_xNi_{1+\alpha}$ (1)

式中,x表示0＜x＜1、α表示-1＜α＜1,R表示选自Y和除Er以外的镧系元素中的至少一种。

2.根据权利要求1所述的稀土蓄冷材料,其中,所述R为Dy,所述稀土蓄冷材料由通式(2)所示,

$Er_{1-x}Dy_xNi_{1+\alpha}$ (2)

式中,x表示0＜x≤0.3,α表示-1＜α＜1。

3.根据权利要求1所述的稀土蓄冷材料,其中,所述R为Gd,所述稀土蓄冷材料由通式(3)所示,

$Er_{1-x}Gd_xNi_{1+\alpha}$ (3)

式中,x表示0＜x≤0.25,α表示-1＜α＜1。

4.根据权利要求1所述的稀土蓄冷材料,其中,所述R为Dy和Gd,所述稀土蓄冷材料由通式(4)所示,

$Er_{1-x-y}Dy_xGd_yNi_{1+\alpha}$ (4)

式中,x表示0＜x≤0.3,y表示0＜y≤0.25,α表示-1＜α＜1。

5.根据权利要求1所述的稀土蓄冷材料,其中,所述$Ni_{1+\alpha}$的一部分被M替换,所述稀土蓄冷材料由通式(5)所示,

$Er_{1-x}R_xNi_{(1-z)+\alpha}M_z$ (5)

式中,x表示0＜x＜1,z表示0＜z＜0.5,α表示-1＜α＜1,R表示选自Y和除Er以外的镧系元素中的至少一种,M表示选自Co、Cu、Fe、Al、Mn、Si、Ag和Ru中的至少一种。

6.一种蓄冷器,单独或与其他蓄冷材料组合地填充有权利要求1～5中任1项所述的稀土蓄冷材料。

7.根据权利要求6所述的蓄冷器,其中,所述稀土蓄冷材料为1)球状粉的粒子群的状态、或2)球状粉的粒子群的烧结体的状态。

8.一种制冷机,具有权利要求7或8所述的蓄冷器。

稀土蓄冷材料以及具有其的蓄冷器和制冷机

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土蓄冷材料以及具有其的蓄冷器和制冷机。

背景技术

[0002] 现在,在医疗领域中拍摄断层图像的超导MRI(核磁共振成像)装置、磁悬浮列车、超导电力储能装置(SMES)等中,超导磁石已经得到实际应用或正在向实际应用迈进。其中,超导磁石必须被冷却至液氦(He)沸点4.2K(约-269℃)的极低温度,但液氦价格高昂且操作需要高度的技术,因此正在开发高性能的小型制冷机作为代替液氦的冷却手段。作为已得到实际应用的小型制冷机,已知有例如吉福特-麦克马洪型小型氦制冷机(所谓的GM制冷机)、脉冲管制冷机等。这些制冷机在将例如预先冷却的压缩氦输送到填充有蓄冷材料的蓄冷器时,压缩氦在通过蓄冷器的同时膨胀,因而将蓄冷器冷却。此外,在将被输送到蓄冷器的氦通过减压除去时,也将蓄冷材料进一步冷却,每次重复循环都将蓄冷器冷却而达到目标温度。

[0003] 以往的小型制冷机使用铅(Pb)作为填充在蓄冷器中的蓄冷材料。其中,蓄冷材料需要在低温区域具有较高的比热,但铅的比热随着温度降低而急剧地下降,所以一般在20K以上的温度中使用。近些年受到RoHS指令(限制使用有害物质指令),铅已被铋(Bi)代替,但铋在大部分的低温区域中比热低于铅,因此在提升小型制冷机性能的观点上,期望开发出代替铋的新型蓄冷材料。

[0004] 在非专利文献1中,发表了低于10K的低温区域的比热特性优秀的反铁磁体蓄冷材料:钬铜2($HoCu_2$)。钬铜2是在低于10K的低温区域中伴随2次磁跃迁而显示2个大的比热峰的材料,且为反铁磁体,因此受到磁场的影响小,适合利用于MRI等。此外,非专利文献1中还显示了其他稀土蓄冷材料的比热性能,例如ErNi在10K附近具有尖锐的比热峰,Er3Ni随着温度上升比热缓慢升高等。(参考非专利文献1的图2)

[0005] 另一方面,专利文献1公开了在以钬铜2为代表的稀土蓄冷材料中,将稀土蓄冷材料粒子群的平均粒径、粒子形状等限定在特定范围,由此使小型制冷机的制冷能力提升的方法。

[0006] 但是,钬铜2在10K以上的温度范围与上述铋具有同样的比热特征,因此称不上是在10K以上的温度范围(尤其是10～20K的温度范围)具有高比热的蓄冷材料。此外,对于上述ErNi、Er_3Ni,比热峰虽然尖锐但峰值温度低于15K,或者比热低,从该方面而言,称不上是在10～20K的温度范围利用性高的蓄冷材料。(各蓄冷材料的温度与比热的关系参考图1)

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第5656842号公报。

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:高性能磁蓄冷材料HoCu2[冈村正巳等,Toshiba Review Vol.55,No.1(2000)]

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明的目的在于，提供在10K以上的温度范围(尤其是10～20K的温度范围)具有高比热的蓄冷材料以及具有其的蓄冷器和制冷机。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人为解决上述问题而进行了研究，结果发现利用将ErNi中包含的Er的一部分替换成其他特定的稀土元素而得到的材料能够达到上述目的，以至完成了本发明。

[0016] 即，本发明涉及下述的稀土蓄冷材料以及具有其的蓄冷器和制冷机。

[0017] [1]一种稀土蓄冷材料，其特征在于，由通式(1)所示。

[0018] $Er_{1-x}R_xNi_{1+\alpha}$ (1)

[0019] (式中，x表示0＜x＜1、α表示-1＜α＜1。R表示选自Y和镧系元素(但Er除外)中的至少一种。)

[0020] [2]根据[1]所述的稀土蓄冷材料，其中，所述R为Dy，所述稀土蓄冷材料由通式(2)所示。

[0021] $Er_{1-x}Dy_xNi_{1+\alpha}$ (2)

[0022] (式中，x表示0＜x≤0.3、α表示-1＜α＜1。)

[0023] [3]根据[1]所述的稀土蓄冷材料，其中，所述R为Gd，所述稀土蓄冷材料由通式(3)所示。

[0024] $Er_{1-x}Gd_xNi_{1+\alpha}$ (3)

[0025] (式中，x表示0＜x≤0.25、α表示-1＜α＜1。)

[0026] [4]根据[1]所述的稀土蓄冷材料，其中，所述R为Dy和Gd，所述稀土蓄冷材料由通式(4)所示。

[0027] $Er_{1-x-y}Dy_xGd_yNi_{1+\alpha}$ (4)

[0028] (式中，x表示0＜x≤0.3、y表示0＜y≤0.25、α表示-1＜α＜1。)

[0029] [5]根据[1]所述的稀土蓄冷材料，其中，所述$Ni_{1+\alpha}$的一部分被M替换，所述稀土蓄冷材料由通式(5)所示。

[0030] $Er_{1-x}R_xNi_{(1-z)+\alpha}M_z$ (5)

[0031] (式中，x表示0＜x＜1、z表示0＜z＜0.5、α表示-1＜α＜1。R表示选自Y和镧系元素(但Er除外)中的至少一种。M表示选自Co、Cu、Fe、Al、Mn、Si、Ag和Ru中的至少一种。)

[0032] [6]一种蓄冷器，单独或与其他蓄冷材料组合地填充有[1]～[5]中任1项所述的稀土蓄冷材料。

[0033] [7]根据[6]所述的蓄冷器，其中，所述的稀土蓄冷材料为1)球状粉的粒子群的状态、或2)球状粉的粒子群的烧结体的状态。

[0034] [8]一种制冷机，具有[7]或[8]所述的蓄冷器。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的稀土蓄冷材料是在10K以上的温度范围(尤其是10～20K的温度范围)具有高比热的蓄冷材料，适合10K以上温度范围的制冷用途。

附图说明

[0037] 图1是示出以往公知的蓄冷材料的温度与比热的关系的图。

[0038] 图2是示出本发明的稀土蓄冷材料(将Er的一部分用Dy替换)的温度与比热的关系的图。

[0039] 图3是示出本发明的稀土蓄冷材料(将Er的一部分用Gd替换)的温度与比热的关系的图。

[0040] 图4是示出本发明的稀土蓄冷材料(将Er的一部分用Dy、Gd复合替换)的温度与比热的关系的图。

具体实施方式

[0041] 以下对本发明的稀土蓄冷材料以及具有其的蓄冷器和制冷机进行说明。

[0042] 1.稀土蓄冷材料

[0043] 本发明的稀土蓄冷材料的特征在于,为ErNi中包含的Er(铒)的一部分被替换为其他特定的稀土元素(R)的结构,由下述通式(1)表示。

[0044] $Er_{1-x}R_xNi_{1+\alpha}$ (1)

[0045] [式中,x表示0＜x＜1、α表示-1＜α＜1。R表示选自Y和镧系元素(但Er除外)中的至少一种。]

[0046] 并且,将Er的一部分替换的R为选自Y(钇)和镧系元素(但Er除外)中的至少一种,作为镧系元素,具体可举出La(镧)、Ce(铈)、Pr(镨)、Nd(钕)、Pm(钷)、Sm(钐)、Eu(铕)、Gd(钆)、Tb(铽)、Dy(镝)、Ho(钬)、Tm(铥)、Yb(镱)和Lu(镥)。R可以为这些元素中的一种,也可以为两种以上的复合替换。本发明中R优选为Dy、Gd、或者Dy和Gd的复合替换。

[0047] R是一种元素的情况下,x在0＜x＜1之中,优选0.01≤x≤0.9,更优选0.05≤x≤0.75。α在-1＜α＜1之中,优选-0.9≤α≤0.8,更优选-0.75≤α≤0.5。

[0048] R是两种元素的情况下,通式(1)可记为

[0049] $Er_{1-x-y}R_xR'_yNi_{1+\alpha}$ (1)'

[0050] (式中,x表示0＜x＜1,y表示0＜y＜1,0＜x+y＜1,α表示-1＜α＜1,R与R'为互不相同的选自Y和镧系元素(但Er除外)中的至少一种。)

[0051] R与R'的复合替换量x+y优选为0.05≤x+y≤0.9。并且α在-1＜α＜1之中,优选-0.9≤α≤0.8,更优选-0.75≤α≤0.5。

[0052] (R＝Dy的情况)

[0053] R为Dy的情况下,可用下述通式(2)表示

[0054] $Er_{1-x}Dy_xNi_{1+\alpha}$ (2)

[0055] (式中x为0＜x≤0.3,α为-1＜α＜1。)

[0056] R为Dy的情况下,x为0＜x≤0.3即可,其中优选0.1≤x≤0.25,α在-1＜α＜1之中,优选-0.9≤α≤0.8,更优选-0.75≤α≤0.5。

[0057] 将ErNi中Er的一部分替换为Dy(5摩尔%替换、10摩尔%替换、15摩尔%替换和25摩尔%替换)的稀土蓄冷材料的温度与比热的关系由图2所示。

[0058] 根据图2可知,将Er的10摩尔%、15摩尔%以及25摩尔%替换为Dy的稀土蓄冷材料与ErNi相比,比热峰向高温侧移动(尤其是10摩尔%替换时向高温侧移动了约1.5K)。并且

随着Dy替换量为10摩尔％、15摩尔％、25摩尔％的增加，比热峰向高温侧移动的同时，峰的形状变为平面状。平面状表示峰是连续的，呈类似高原的形状。

[0059] 尤其是Er的25摩尔％被替换为Dy的稀土蓄冷材料具有以下等特征：

[0060] 1)在10～25K附近具有平面状的比热峰，

[0061] 2)在20K以下比热高于铅，

[0062] 3)在比热峰的高温侧(约26K附近)，比热下降大，

[0063] 4)9K附近的比热比$HoCu_2$的比热小，

[0064] 尤其是1)、2)的特征比以往的蓄冷材料具有使用性。

[0065] (R＝Gd的情况)

[0066] R为Gd的情况下，可用下述通式(3)表示

[0067] $Er_{1-x}Gd_xNi_{1+\alpha}$ (3)

[0068] (式中，x表示0＜x≤0.25，α表示-1＜α＜1)

[0069] R为Gd的情况下，x为0＜x≤0.25即可，其中优选0.01≤x≤0.25，更优选0.05≤x≤0.25。α在-1＜α＜1之中，优选-0.9≤α≤0.8，更优选-0.75≤α≤0.5。

[0070] 将ErNi中Er的一部分替换为Gd(5摩尔％替换、10摩尔％替换和25摩尔％替换)的稀土蓄冷材料的温度与比热的关系图由图3所示。

[0071] 根据图3可知，将Er的5摩尔％、10摩尔％和25摩尔％替换为Gd的稀土蓄冷材料与ErNi相比，比热峰向高温侧移动(尤其是10摩尔％替换时向高温侧移动了约8K)。尤其是Er的10摩尔％被替换为Gd的稀土蓄冷材料具有以下等特征：

[0072] 1)未确认到清晰的平面状的比热峰，

[0073] 2)20K以下比热高于铅，

[0074] 3)在比热峰的高温侧，比热下降大，

[0075] 4)9K附近的比热为与$HoCu_2$高温侧的比热峰大致同等的比热。

[0076] 对比上述的R＝Dy(10摩尔％替换)与R＝Gd(10摩尔％替换)可知，在对Er的替换量相同时，R＝Gd的比热峰高温化的效果更大。另一方面，对比上述的R＝Dy(15摩尔％替换)与R＝Gd(10摩尔％替换)可知，从在大致相同温度存在比热峰的方面考虑，可认为比热峰为平面状的R＝Dy(15摩尔％替换)作为蓄冷材料是优选的。

[0077] 此外，Er的25摩尔％被替换为Gd的稀土蓄冷材料与ErNi相比，比热峰大幅度向高温侧移动(峰位于比30K更高温侧)，但具有以下等特征：

[0078] 1)由此，未确认到清晰的平面状的比热峰，

[0079] 2)在约23K以下比热高于铅，

[0080] 3)在30K以下未发现剧烈的比热降低，

[0081] 4)9K附近的比热低于$HoCu_2$的高温侧比热峰。

[0082] (R＝Dy和Gd的复合替换情况)

[0083] R为Dy和Gd的复合替换的情况下，可用下述通式(4)表示

[0084] $Er_{1-x-y}Dy_xGd_yNi_{1+\alpha}$ (4)

[0085] (式中，x表示0＜x≤0.3，y表示0＜y≤0.25，α表示-1＜α＜1。)

[0086] R为Dy和Gd的复合替换的情况下，表示Dy摩尔量的x为0＜x≤0.3即可，其中优选0＜x≤0.25，更优选0＜x≤0.2。表示Gd摩尔量的y为0＜y≤0.25即可，其中优选0＜y≤0.15，

更优选0.05≤y≤0.15。

[0087] 对于Dy与Gd的复合替换量x+y，优选0＜x+y≤0.5，更优选0.05≤x+y≤0.35。此外，α在-1＜α＜1之中，优选-0.9≤α≤0.8，更优选-0.75≤α≤0.5。

[0088] 将ErNi中Er的一部分复合替换为Dy和Gd(各替换5摩尔％、各替换10摩尔％、以及Dy替换10摩尔％且Gd替换5摩尔％)的稀土蓄冷材料的温度与比热的关系图由图4所示。

[0089] 根据图4可知，将Er的一部分复合替换为Dy和Gd(各替换5摩尔％、各替换10摩尔％、以及Dy替换10摩尔％且Gd替换5摩尔％)的稀土蓄冷材料与ErNi相比，比热峰向高温侧移动。此外，尤其是将Er复合替换为Dy和Gd(各替换10摩尔％)的稀土蓄冷材料与ErNi相比，比热峰向高温侧移动的同时，峰的形状变为平面状，可得到高比热的温度范围扩大。具体来说具有以下等特征：

[0090] 1)10～25K附近具有平面状的比热峰，

[0091] 2)25K以下比热高于铅，

[0092] 3)在比热峰的高温侧，比热降低很小，

[0093] 4)9K附近的比热与$HoCu_2$的比热相近。

[0094] 即，能够达成通式(2)与通式(3)所示的单独替换的稀土蓄冷材料中未能达成的上述2)、3)及4)的项目。这意味着通过将Er中的20摩尔％复合替换为Dy与Gd，从而比热特性与将Er的25摩尔％替换为Dy的稀土蓄冷材料相比提高了，通过复合替换，实现了比单独替换更加有效的比热性能的改善。

[0095] (Ni的一部分被替换为M的情况)

[0096] 本发明还包括上述通式(1)所示的稀土蓄冷材料中$Ni_{1+\alpha}$的一部分被M替换的通式(5)所示的稀土蓄冷材料。

[0097] $Er_{1-x}R_xNi_{(1-z)+\alpha}M_z$ (5)

[0098] (式中，x表示0＜x＜1、z表示0＜z＜0.5、α表示-1＜α＜1。R表示选自Y和镧系元素(但Er除外)中的至少一种。M表示选自Co、Cu、Fe、Al、Mn、Si、Ag与Ru中的至少一种)

[0099] 另外，通式(2)～(4)所示的稀土蓄冷材料包含于通式(1)中所示的稀土蓄冷材料中。因此，本发明也包含通式(2)～(4)的稀土蓄冷材料中$Ni_{1+\alpha}$的一部分被M替换的稀土蓄冷材料。

[0100] M是能够根据其种类以及对Ni的替换量而调节稀土蓄冷材料的比热峰温度的元素，具体可举出选自Co、Cu、Fe、Al、Mn、Si、Ag与Ru中的至少一种。M可以单独使用，或者通过以多个进行复合替换而使用。在这些M之中，可举出Co、Cu、Fe、Al、Mn等的至少一种作为优选。M的替换量(摩尔％)根据元素种类及比热峰的调节程度而不同，表示M的替换量的z在0＜z＜0.5范围内即可，优选在0＜z≤0.45的范围内。

[0101] 2.蓄冷器及制冷机

[0102] 本发明的稀土蓄冷材料能够通过单独或与其他蓄冷材料组合地填充从而构成蓄冷器。作为其他蓄冷材料没有限制，能够和已知的蓄冷材料酌情组合。此外，能够构成具有该蓄冷器的制冷机(例如用于制造液氢的制冷机、10K强化制冷机、4KGM制冷机)。

[0103] 稀土蓄冷材料在蓄冷器内的性状没有限制，可以从1)球状粉的粒子群的状态、或2)球状粉的粒子群的烧结体的状态中根据用途等酌情选择。

[0104] 在以球状粉的粒子群的状态使用稀土蓄冷材料时，例如能够准备以熔解、铸造后

成为规定组成的方式进行了调配的原料，接下来在非活性气体的气氛下，将该原料在真空高频熔解炉等熔解炉内熔解后，使用气体雾化、盘式雾化等雾化方法、旋转电极法等从而获得球状的稀土蓄冷材料。此外，能够根据需要进行筛分、形状分级，从而得到期望的粉末。球状粉末的粒径(D50)没有限制，优选100μm以上且750μm以下的范围，更优选100μm以上且300μm以下的范围。

[0105] 上述球状的稀土蓄冷材料的长径比优选为10以下，更优选为5以下，最优选为2以下。通过使用长径比小的球状的稀土蓄冷材料，从而不仅可以提高向蓄冷器内的填充性，在得到球状粉的粒子群的烧结体时还容易获得具有均一的连通孔的烧结体。并且，本说明书中长径比的测定为，在将稀土蓄冷材料的球状粉末充分混合之后，对通过四分法选取的试样使用光学显微镜测量任意100个粒子的长径比，计算它们的平均值。将其重复3次，将3次的平均值作为长径比。

[0106] 在以稀土蓄冷材料的球状粉的烧结体的状态使用时，将上述球状粉的稀土蓄冷材料置入模具，接下来于气氛炉内在Ar、N_2等非活性气体的气氛中进行700℃以上且1200℃以下、1小时以上且40小时以下的热处理，由此能够得到烧结体。通过控制热处理温度、时间，从而能够控制所得到的烧结体中稀土蓄冷材料的填充率。此外，热处理也能够通过放电烧结法、热压等进行。烧结体所包含的孔隙率没有限定，优选28～40％的范围，更优选32～37％的范围。通过孔隙率处在该范围内，从而可以使稀土蓄冷材料以高的填充率填充在蓄冷器中。

[0107] 本说明书所述的孔隙率是指通过下式求得的值。

[0108] [1－实测重量/(表观体积×比重)]×100

[0109] (其中，例如在圆柱状的试样的情况下，表观体积为通过直径与高求得的体积。)

[0110] 烧结体的形状与大小没有特别限定，可根据蓄冷器的形状酌情选择。例如作为烧结体的形状，能够举出圆柱、棱柱等。除此之外，考虑到啮合等，也可以举出锥形。

[0111] 烧结体的形状能够通过在烧结球状粉时将球状粉填充至期望形状的容器进行烧结来调节。例如如果烧结体的形状为圆柱，则将球状粉末填充至筒状的容器内进行烧结即可。

[0112] 烧结体可以为多层结构。就这里所述的多层结构而言，例如举圆柱形为例子，则是指内层的外侧形成了一层或两层以上的外层的结构。作为这样的多层结构，例如可举出由孔隙率不同的多个层所形成的结构。或者作为多层结构，可以是由材料种类不同的多个层所形成的结构。更进一步地，多层结构可以是例如由比热特性不同的多个层依次堆叠而成的层叠体。

[0113] 如上所述，通式(1)～(5)所示的含稀土化合物各自可以作为稀土蓄冷材料使用，作为利用它们的发明，可提供填充了该稀土蓄冷材料的蓄冷器、以及具有该蓄冷器的制冷机。从前述记载可以明确，本发明也包含选自通式(1)～(5)所示的含稀土化合物中的至少一种含稀土化合物作为蓄冷材料的用途的发明。此外，也包含下述蓄冷器的发明，该蓄冷器是具有蓄冷单元的蓄冷器，且该蓄冷单元为选自通式(1)～(5)所示的含稀土化合物中的至少一种含稀土化合物。

[0114] 实施例

[0115] 以下通过实施例对本发明具体地说明，但是，本发明并不限定于这些实施例的方

式。

[0116] 实施例1～10(稀土蓄冷材料的合金粉末的合成)

[0117] 表1中记载的本发明的稀土蓄冷材料的各合金粉末通过熔解、铸造而获得。

[0118] 具体按照如下步骤实施。

[0119] 首先,准备以熔解、铸造后形成如表1所示的各组成的方式进行了调配的原料,在高频加热熔解炉中,在非活性气体的气氛下熔解,得到合金熔融物。

[0120] 把熔融物放入铜铸模内铸造而得到合金。

[0121] 之后,为了提高所得合金铸块组成的均质性,在通过状态图所求得的熔点的95%的温度分别进行0.01～40小时的均质化处理,之后进行粗粉碎,得到平均粒径(D50)为50～300μm之后的各合金粉末。

[0122] 将各均质化温度及各平均粒径统合显示于表1.

[0123] 接着,使用PPMS(Physical Property Measurement System)的热弛豫法测定在上述所获得的该合金粉末的比热。将其结果显示于图2～4。

[0124] [表1]

[0125]

	稀土蓄冷材料合金粉末的种类	均质化处理(温度、时间)	平均粒径 D50 (μm)
实施例1(Dy替换)	$Er_{0.95}Dy_{0.05}Ni$	1080℃、1hr	153.6
实施例2(Dy替换)	$Er_{0.9}Dy_{0.1}Ni$	1080℃、5hr	94.2
实施例3(Dy替换)	$Er_{0.85}Dy_{0.15}Ni$	1090℃、5hr	181.9
实施例4(Dy替换)	$Er_{0.75}Dy_{0.25}Ni$	1090℃、10hr	197.8
实施例5(Gd替换)	$Er_{0.9}Gd_{0.1}Ni$	1080℃、5hr	211.0
实施例6(Gd替换)	$Er_{0.75}Gd_{0.25}Ni$	1090℃、8hr	235.5
实施例7(Gd替换)	$Er_{0.95}Gd_{0.05}Ni$	1080℃、3hr	172.4
实施例8(Dy、Gd复合替换)	$Er_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Ni$	1090℃、7hr	185.7
实施例9(Dy、Gd复合替换)	$Er_{0.85}Dy_{0.1}Gd_{0.05}Ni$	1090℃、5hr	241.3
实施例10(Dy、Gd复合替换)	$Er_{0.9}Dy_{0.05}Gd_{0.05}Ni$	1080℃、4hr	176.0

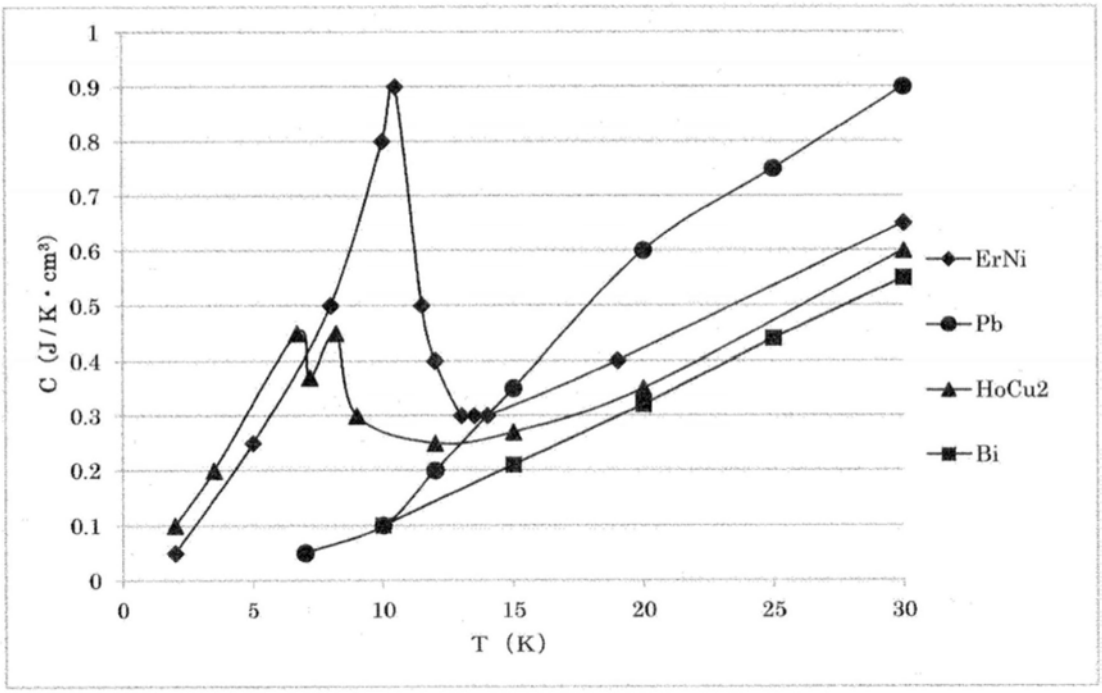

C (J/K·cm³)
T (K)
ErNi
Pb
HoCu2
Bi

图1

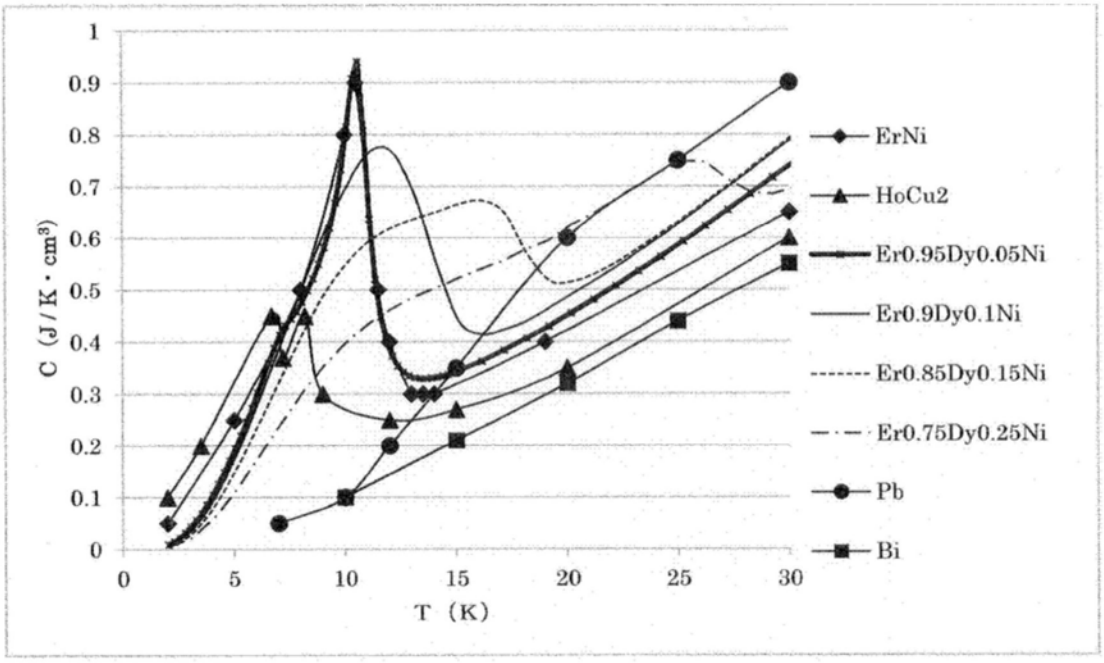

C (J/K·cm³)
T (K)
ErNi
HoCu2
Er0.95Dy0.05Ni
Er0.9Dy0.1Ni
Er0.85Dy0.15Ni
Er0.75Dy0.25Ni
Pb
Bi

图2

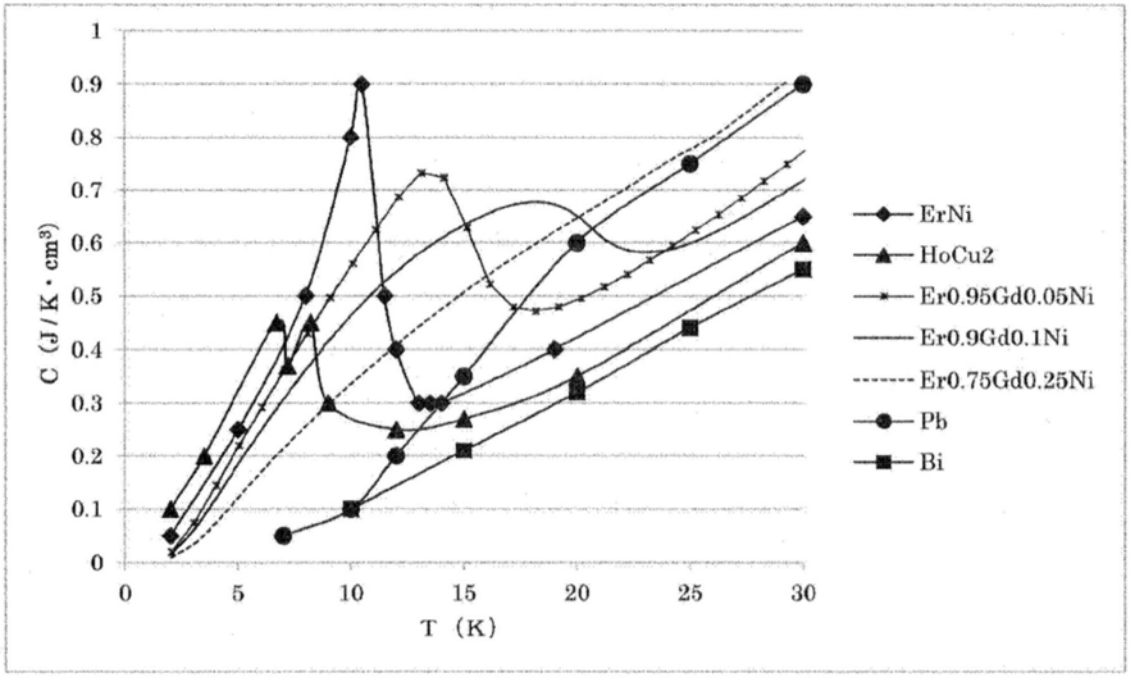

C (J/K · cm³)
T (K)
ErNi
HoCu2
Er0.95Gd0.05Ni
Er0.9Gd0.1Ni
Er0.75Gd0.25Ni
Pb
Bi

图3

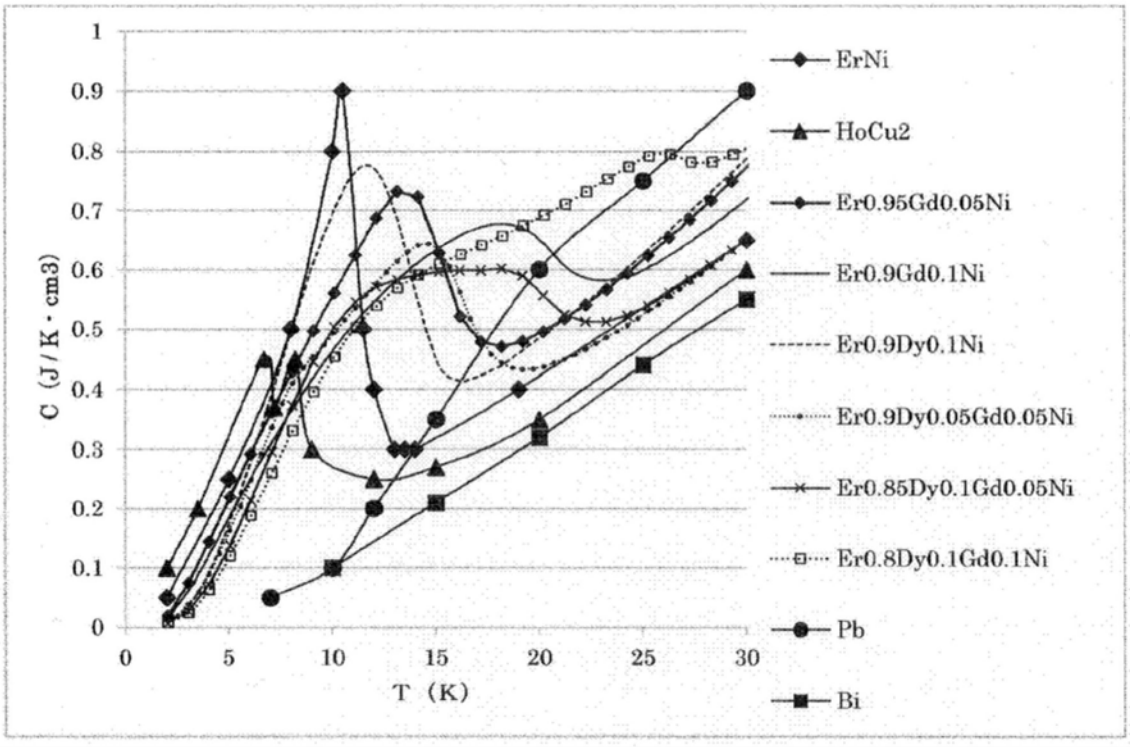

C (J/K · cm3)
T (K)
ErNi
HoCu2
Er0.95Gd0.05Ni
Er0.9Gd0.1Ni
Er0.9Dy0.1Ni
Er0.9Dy0.05Gd0.05Ni
Er0.85Dy0.1Gd0.05Ni
Er0.8Dy0.1Gd0.1Ni
Pb
Bi

图4