



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102511067 B

(45)授权公告日 2017.02.08

(21)申请号 201080042428.2

(22)申请日 2010.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102511067 A

(43)申请公布日 2012.06.20

(30)优先权数据

09167550.4 2009.08.10 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/061026 2010.07.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/018348 DE 2011.02.17

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 C-P·卡罗尔 B·H·里辛克

G·德根

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01F 1/01(2006.01)

F25B 21/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2005-120391 A, 2005.05.12, 对比文件说明书第0002-0021段, 特别是实施例3.

JP 特开2005-120391 A, 2005.05.12, 对比文件说明书第0002-0021段, 特别是实施例3.

JP 特开2007-291437 A, 2007.11.08, 说明书第0006-0121段, 特别是实施例4.

JP 特开2007-291437 A, 2007.11.08, 说明书第0006-0121段, 特别是实施例4.

US 5249424 A, 1993.10.05, 全文.

审查员 王光军

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

由热磁材料构成的换热器床

(57)摘要

本发明涉及一种由热磁材料颗粒构成的堆积换热器床, 该热磁材料颗粒平均直径为 $50\mu\text{m}$ – 1mm 并导致堆积床中孔隙率为30–45%, 涉及一种由热磁材料单块构成的换热器床, 该热磁材料单块包含通道, 其中各通道的横截面积为 0.001 – 0.2mm^2 且壁厚为 50 – $300\mu\text{m}$, 孔隙率为10–60%, 表面积与体积之比为 3000 – $50000\text{m}^2/\text{m}^3$, 或包含多个平行的板, 其中板厚为 0.1 – 2mm , 板间距为 0.05 – 1mm 。

1. 一种由热磁材料颗粒构成的堆积换热器床, 所述热磁材料颗粒平均直径为 $50\mu\text{m}$ – $400\mu\text{m}$ 并导致堆积床中孔隙率为36–40%, 其中所述由热磁材料颗粒构成的堆积换热器床如下生产:

使热磁材料的粉末成型以形成热磁材料颗粒, 随后将材料颗粒堆积以形成换热器床, 其中使各材料颗粒以受控的方式沉降。

2. 根据权利要求1的换热器床, 其中将材料颗粒堆积以形成换热器床通过将材料颗粒注入合适容器中而进行。

3. 根据权利要求2的换热器床, 其中床的沉降通过震荡而改进。

4. 根据权利要求1的换热器床, 其中所述材料颗粒的直径偏离平均直径不超过20%。

5. 根据权利要求1的换热器床, 其中所述材料颗粒呈球形、丸形、片形或圆柱形。

6. 根据权利要求1的换热器床, 其中所述材料颗粒具有球形。

7. 根据权利要求1–6中任一项的换热器床, 其中所述热磁材料选自如下化合物:

(1) 通式(I)的化合物:



其中A为Mn或Co,

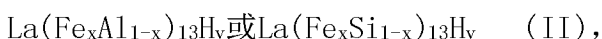
B为Fe、Cr或Ni,

C、D和E中至少两个是不同的, 具有非零含量且选自P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As和Sb, 其中C、D和E中至少一个为Ge或Si,

δ 为–0.1至0.1的数,

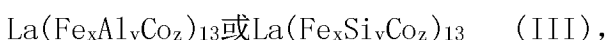
w、x、y、z为0–1的数, 其中 $w+x+z=1$;

(2) 通式(II)和/或(III)和/或(IV)的基于La和Fe的化合物:



其中x为0.7–0.95的数,

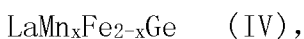
y为0–3的数;



其中x为0.7–0.95的数,

y为0.05至 $1-x$ 的数,

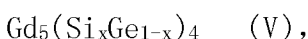
z为0.005–0.5的数;



其中x为1.7–1.95的数;

(3) MnTP类型的哈斯勒合金, 其中T为过渡金属, P为每个原子电子计数e/a为7–8.5的p型掺杂金属;

(4) 通式(V)的基于Gd和Si的化合物:



其中x为0.2–1的数;

(5) 基于 Fe_2P 的化合物;

(6) 钙钛矿型亚锰酸盐;

(7) 通式(VI)和(VII)的包含稀土元素的化合物:



其中 $x=0,1,2,3,4$,

XTiGe(VII) ,

其中 $X=\text{Dy, Ho, Tm}$;

(8)通式(VIII)和(IX)的基于Mn和Sb或As的化合物:

$\text{Mn}_{2-x}\text{Z}_x\text{Sb}$ (VIII),

$\text{Mn}_2\text{Z}_x\text{Sb}_{1-x}$ (IX),

其中Z为Cr、Cu、Zn、Co、V、As、Ge,

x 为0.01-0.5,

其中当Z不为As时,Sb可被As替换。

8.根据权利要求7的换热器床,其中所述热磁材料选自通式(I)的至少四元化合物,所述化合物除了Mn、Fe、P以及任选的Sb之外还额外包含Ge或Si或As,或者Ge和Si或Ge和As或Si和As,或者Ge、Si和As。

9.一种由热磁材料单块构成的换热器床,所述热磁材料单块具有连续的通道,其中各通道的横截面积为 $0.01-0.025\text{mm}^2$ 且壁厚为 $85-150\mu\text{m}$,孔隙率为10-60%,表面积与体积之比为 $3000-50000\text{m}^2/\text{m}^3$,其中所述热磁材料选自通式(I)的至少四元化合物,

$(\text{A}_y\text{B}_{1-y})_{2+\delta}\text{C}_w\text{D}_xE_z$ (I),

其中A为Mn或Co,

B为Fe、Cr或Ni,

C、D和E中至少两个是不同的,具有非零含量且选自P、B、Se、Ga、Si、Sn、N、As和Sb,其中C、D和E中至少一个为Si,

δ 为-0.1至0.1的数,

w, x, y, z 为0-1的数,其中 $w+x+z=1$ 。

10.根据权利要求9的换热器床,其中所述孔隙率为20-30%。

11.一种生产根据权利要求1-6中任一项的换热器床的方法,其包括使热磁材料的粉末成型以形成热磁材料颗粒,随后将材料颗粒堆积以形成换热器床。

12.一种通过将热磁材料挤出、注塑或模塑形成单块而生产根据权利要求9或10的换热器床的方法。

13.根据权利要求1-10中任一项的换热器床在冰箱、空调装置、热泵中或在通过直接转化热量的发电中的用途。

由热磁材料构成的换热器床

[0001] 本发明涉及由热磁材料颗粒构成或由热磁材料单块构成的堆积换热器床,其生产方法以及其在冰箱、空调装置、热泵中或在通过直接转化热量的发电中的用途。

[0002] 热磁材料也称作磁热材料,可用于制冷,例如用于冰箱或空调装置、热泵或用于由热量直接发电而无需转化为机械能的中间连接。

[0003] 这类材料原则上是已知的且例如描述于WO 2004/068512。磁冷却技术基于磁热效应(MCE),且可替代已知的蒸气循环冷却方法。在呈现磁热效应的材料中,无规排列的磁矩受到外部磁场作用产生排列导致材料发热。该热量可通过传热而由MCE材料移除到周围气氛中。当随后将磁场关闭或除去时,磁矩又回复到无规排列,这导致材料冷却至低于环境温度。该效应可被用于冷却目的;参见Nature,第415卷,2002年1月10日,第150-152页。通常将传热介质,如水用于从磁热材料中移除热量。

[0004] 用于磁热发电机的材料同样基于磁热效应。在呈现磁热效应的材料中,无规排列的磁矩受到外部磁场作用产生排列导致材料发热。该热量可通过传热而由MCE材料移除到周围气氛中。当随后将磁场关闭或除去时,磁矩又回复到无规排列,这导致材料冷却至低于环境温度。该效应首先可被用于冷却目的;其次可被用于将热量转化为电能。

[0005] 磁热产生电能与磁加热和冷却相关。在该概念首次出现时,能量产生的方法被描述为热磁能量产生。与Peltier或Seebeck类型的装置相比,这些磁热装置可具有显著更高的能量效率。

[0006] 对这种物理现象的研究开始于19世纪晚期,当时两位科学家Tesla和Edison申请了关于热磁发电机的专利。

[0007] 就热磁或磁热应用而言,材料应允许有效热交换,以能够获得高的效率。在制冷过程以及在发电过程中,均将热磁材料用于换热器中。

[0008] 本发明目的为提供由适用于换热器,特别是适用于制冷或发电的热磁成型体构成的换热器床。这些成型体应允许高的传热,具有对换热介质的低流动阻力且具有高度磁热密度。

[0009] 根据本发明,该目的通过由热磁材料颗粒构成的堆积换热器床实现,所述热磁材料颗粒平均直径为 $50\mu\text{m}$ - 1mm 并导致堆积床中孔隙率为30-45%。

[0010] 孔隙率被定义为在换热器床中空间(间隙)的体积比例。

[0011] 换热器床可通过以下方法生产:其中将热磁材料粉末成型以形成热磁材料颗粒,随后将材料颗粒堆积以形成换热器床。

[0012] 该目的另外通过由热磁材料单块构成的换热器床实现,该热磁材料单块具有连续的通道,其中各通道的横截面积为 0.001 - 0.2mm^2 且壁厚为 50 - $300\mu\text{m}$,孔隙率为10-60%,表面积与体积之比为 3000 - $50000\text{m}^2/\text{m}^3$ 。

[0013] 或者,热磁材料单块可包含或由多个平行的板形成,其中板厚为 0.1 - 2mm ,优选 0.5 - 1mm ,板间距(间隙)为 0.05 - 1mm ,优选 0.05 - 0.2mm 。板的数目例如可为 5 - 100 ,优选 10 - 50 。

[0014] 换热器床例如通过将热磁材料挤出、注塑或模塑形成单块而生产。

[0015] 另外,该目的通过将如上所定义的换热器床用于冰箱、空调装置、热泵中或用于通过直接转化热量的发电中而实现。

[0016] 根据本发明,已发现由热磁材料颗粒构成的堆积换热器床是高效的材料几何形状,其在热磁材料颗粒的平均直径为 $50\mu\text{m}$ – 1mm 且堆积床中孔隙率为30–45%时,使换热器床操作最佳。各材料颗粒可具有任何所需形式。材料颗粒优选呈球形、丸形、片形或圆柱形。材料颗粒更优选呈球形。材料颗粒,特别是球的直径为 $50\mu\text{m}$ – 1mm ,更优选 200 – $400\mu\text{m}$ 。材料颗粒,特别是球可具有粒度分布。粒度分布优选是窄的,以使存在占主导优势的一个尺寸的球。直径优选与平均直径相差不超过20%,更优选不超过10%,特别是不超过5%。

[0017] 在堆积床中,这导致孔隙率为30–45%,更优选36–40%。

[0018] 作为堆积换热器床的材料颗粒,特别是具有上述尺寸的球产生高的固体和液体(换热器液体)之间的传热系数,其中压降低。这允许换热器床的性能系数(COP)改进。高的传热系数允许堆积床在比常规较高的频率下操作,并因此允许较大的能量提取。

[0019] 单独的热磁材料可存在于堆积换热器床中,但是也可组合一系列具有不同居里温度的不同磁热材料。这使得在单个换热器床中实现整体上的大的温度变化。根据本发明,优选将居里温度最大差为 1 – 10°C ,更优选 2 – 6°C 的热磁材料组合。

[0020] 就特定操作条件而言,堆积换热器床的性能可通过使用具有不同直径的材料颗粒,特别是球而优化。较低直径,特别是球直径导致较高的传热系数并因此允许较好的热交换。然而,这与经过换热器床的较高压降相关。反之,较大材料颗粒,特别是球的使用导致较慢的传热,但导致较低的压降。

[0021] 由热磁材料颗粒构成的堆积换热器床可以任何合适的方式生产。热磁材料颗粒例如首先通过将热电材料粉末成型以形成热磁材料颗粒而生产。随后,将材料颗粒堆积以形成换热器床。这可通过将材料颗粒注入合适容器中而进行,在该情况下床的沉降可通过震荡而改进。也可在液体中漂浮并随后使材料颗粒沉降。另外可使各材料颗粒以受控的方式沉降,以形成均匀结构。在该情况下,例如可获得球的紧密的立方堆积。

[0022] 堆积换热器床的抗移动性可通过任何合适的方式获得。例如可将其中存在堆积换热器床的容器在所有侧都闭合。这例如可使用网笼进行。此外,例如可通过使材料颗粒在堆积床中表面熔融或通过材料颗粒在堆积床中相互烧结而将各材料颗粒相互连接。应进行表面熔融或烧结,以使材料颗粒之间的间隙非常充分地保留。

[0023] 由呈片、圆柱、丸或球状或相似形状的热磁材料颗粒形成堆积换热器床是有利的,因为随之获得了大的表面积与质量之比。这实现了改进的传热速度以及较低的压降。

[0024] 换热器床的第二个有利实施方案为具有连续通道热磁材料单块。单块可被认为是热磁材料块,在该情况下热磁材料块的两个相反的端部侧具有用于液体的进口和出口,其通过经过整个单块的通道连接。相应单块例如可源于其中热磁材料的各个管相互连接的管束。通道优选相互平行且通常以直线穿过单块。当有特定使用要求时,也可提供弯曲的通道轮廓。相应的单块形式例如由汽车废气催化剂已知。因此,热磁材料单块例如可具有细胞形式,在该情况下,各细胞可具有任何所需的几何形状。例如,通道可具有如蜂窝情况下的六角形横截面,或矩形横截面。根据本发明,星型横截面、圆形横截面、椭圆形横截面或其它横截面也是可行的,其条件是遵守以下条件:

[0025] –各通道的横截面积为 0.001 – 0.2mm^2 ,更优选 0.01 – 0.03mm^2 ,特别是 0.015 –

0.025mm²

[0026] -壁厚为50-300μm,更优选50-150μm,特别是85-115μm

[0027] -孔隙率为10-60%,更优选15-35%,特别是20-30%

[0028] -表面积与体积之比为3000-50000m²/m³,更优选5000-15000m²/m³。

[0029] 各通道例如可具有矩形横截面,其中横截面尺寸为50μm×25μm至600μm×300μm,特别是约200μm×100μm。壁厚可特别优选为约100μm。孔隙率可更优选为约25%。因此,孔隙率通常明显低于堆积的球床的孔隙率。这允许将更多的磁热材料引入给定体积的磁场。这导致在提供磁场的相同花费下更大的热效应。

[0030] 成型体具有连续通道。这允许液体载热介质流经,如水、水/醇混合物、水/盐混合物或气体如空气或稀有气体。优选使用水或水/醇混合物,在该情况下醇可为一元醇或多元醇。醇例如可为二元醇。

[0031] 单块例如可由在层中具有薄的平行通道的磁热材料层形成。

[0032] 非常大的表面积与体积之比允许优异的传热以及非常低的压降。压降例如低于具有相同传热系数的堆积的球床一个数量级。因此,单块形式例如使得磁制冷装置的性能系数(COP)又一次显著改进。

[0033] 热磁材料本身可选自任意合适的热磁材料。合适的材料在许多文献,如WO 2004/068512中描述。

[0034] 优选的热磁材料选自如下化合物:

[0035] (1)通式(I)的化合物:

[0036] (A_yB_{y-1})_{2+δ}C_wD_xE_z (I),

[0037] 其中A为Mn或Co,

[0038] B为Fe、Cr或Ni,

[0039] C、D和E中至少两个是不同的,具有非零含量且选自P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As和Sb,其中C、D和E中至少一个为Ge或Si,

[0040] δ为-0.1至0.1的数,

[0041] w、x、y、z为0-1的数,其中w+x+z=1;

[0042] (2)通式(II)和/或(III)和/或(IV)的基于La和Fe的化合物:

[0043] La(Fe_xAl_{1-x})₁₃Hy或La(Fe_xSi_{1-x})₁₃Hy (II),

[0044] 其中x为0.7-0.95的数,

[0045] y为0-3的数,优选0-2;

[0046] La(Fe_xAl_yCo_z)₁₃或La(Fe_xSi_yCo_z)₁₃ (III),

[0047] 其中x为0.7-0.95的数,

[0048] y为0.05至1-x的数,

[0049] z为0.005-0.5的数;

[0050] LaMn_xFe_{2-x}Ge (IV),

[0051] 其中x为1.7-1.95的数;

[0052] (3)MnTP类型的哈斯勒(Heusler)合金,其中T为过渡金属,P为每个原子电子计数e/a为7-8.5的p型掺杂金属;

[0053] (4)通式(V)的基于Gd和Si的化合物:

- [0054] $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ (V),
- [0055] 其中 x 为0.2-1的数;
- [0056] (5)基于 Fe_2P 的化合物;
- [0057] (6)钙钛矿型亚锰酸盐;
- [0058] (7)通式(VI)和(VII)的包含稀土元素的化合物:
- [0059] $\text{Tb}_5(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)$ (VI),
- [0060] 其中 $x=0, 1, 2, 3, 4$,
- [0061] XTiGe (VII),
- [0062] 其中 $X=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$;
- [0063] (8)通式(VIII)和(IX)的基于Mn和Sb或As的化合物:
- [0064] $\text{Mn}_{2-x}\text{Z}_x\text{Sb}$ (VIII),
- [0065] $\text{Mn}_2\text{Z}_x\text{Sb}_{1-x}$ (IX),
- [0066] 其中 Z 为Cr、Cu、Zn、Co、V、As、Ge,
- [0067] x 为0.01-0.5,
- [0068] 其中当 Z 不为As时,Sb可被As替换。
- [0069] 根据本发明已发现的是,当上述热磁材料具有本发明结构时,可有利地将其用于换热器,磁制冷,热泵或热磁发电机或回热器。
- [0070] 根据本发明,特别优选选自化合物(1)、(2)和(3)以及(5)的基于金属的材料。
- [0071] 根据本发明特别适合的材料例如描述在WO 2004/068512, Rare Metals, 第25卷, 2006, 第544-549页, J. Appl. Phys. 99, 08Q107(2006), Nature, 第415卷, 2002年1月10日, 第150-152页和Physica B 327(2003), 第431-437页中。
- [0072] 在上述通式(I)的化合物中,C、D和E优选为相同或不同的且选自P、Ge、Si、Sn和Ga中的至少一种。
- [0073] 通式(I)的热磁材料优选选自至少四元化合物,所述化合物除了Mn、Fe、P以及任选的Sb之外还额外包含Ge或Si或As,或者Ge和Si或Ge和As或Si和As,或者Ge、Si和As。
- [0074] 优选至少90重量%,更优选至少95重量%组分A为Mn。优选至少90重量%,更优选至少95重量%组分B为Fe。优选至少90重量%,更优选至少95重量%组分C为P。优选至少90重量%,更优选至少95重量%组分D为Ge。优选至少90重量%,更优选至少95重量%组分E为Si。
- [0075] 材料优选具有通式 $\text{MnFe}(\text{P}_w\text{Ge}_x\text{Si}_z)$ 。
- [0076] x 优选为0.3-0.7的数, w 小于或等于 $1-x$ 且 z 对应于 $1-x-w$ 。
- [0077] 材料优选具有六角形的 Fe_2P 晶体结构。合适材料的实例为 $\text{MnFeP}_{0.45-0.7}\text{Ge}_{0.55-0.30}$ 和 $\text{MnFeP}_{0.5-0.70}(\text{Si}/\text{Ge})_{0.5-0.30}$ 。
- [0078] 合适的化合物另外为 $\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y$,其中 x 为-0.3至0.5, y 为0.1-0.6。其中 x 为-0.3至0.5, y 为0.1-0.6且 z 小于 y 并小于0.2的通式 $\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{Ge}_{y-z}\text{Sb}_z$ 的化合物同样合适。其中 x 为0.3-0.5, y 为0.1-0.66, z 小于或等于 y 并小于0.6的式 $\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{Ge}_{y-z}\text{Si}_z$ 的化合物也是合适的。
- [0079] 出自 Fe_2P 和 FeAs_2 ,任选Mn和P的其它基于 Fe_2P 的化合物也是合适的。它们例如对应于其中 $x=0.7-0.9$ 的通式 $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$,其中 $x=0-5$ 的 $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Si}_3$,其中 $x=0.1-2$ 的 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}$

$x\text{Si}_x$, 其中 $x=0-0.3$ 的 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Sb}_x$, 其中 $x=0.1-0.2$ 的 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_2$, 其中 $x=0-0.05$ 的 $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{GaC}$ 。

[0080] 优选的通式 (II) 和 / 或 (III) 和 / 或 (IV) 的基于 La 和 Fe 的化合物为 $\text{La}(\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_{0.10})_{13}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.880}\text{Si}_{0.120})_{13}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.877}\text{Si}_{0.123})_{13}$ 、 $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{0.5}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_{1.0}$ 、 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.1}$ 、 $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_{1.3}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})\text{H}_{1.5}$ 、 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 、 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{Co}_{0.1}$ 、 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{Co}_{0.2}$ 、 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{Co}_{0.4}$ 、 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{Co}_{0.5}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_{11.83}\text{Al}_{1.17}$ 、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.83}\text{Al}_{1.17}$ 。

[0081] 合适的含锰化合物为 MnFeGe 、 $\text{MnFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ge}$ 、 MnCoGe 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.5}\text{Si}_{0.5}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$ 、 Mn_5GeSi_2 、 Mn_5Ge_3 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.9}\text{Sb}_{0.1}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.8}\text{Sb}_{0.2}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.7}\text{Sb}_{0.3}$ 、 $\text{LaMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}$ 、 $\text{LaMn}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ 、 $\text{LaMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}$ 、 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_3\text{C}$ 、 Mn_3GaC 、 MnAs 、 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{As}$ 、 $\text{Mn}_{1+8}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 、 $\text{MnAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 、 $\text{Mn}_{1.1}\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 。

[0082] 根据本发明适合的哈斯勒合金例如为 Ni_2MnGa , 其中 $x=0-1$ 的 $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$, 如 $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 、 $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{22.4}\text{Ga}_{24.7}$ 、 $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{24.7}\text{Ga}_{24.4}$ 、 $\text{Ni}_{55.2}\text{Mn}_{18.6}\text{Ga}_{26.2}$ 、 $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{24.7}\text{Ga}_{23.8}$ 、 $\text{Ni}_{52.7}\text{Mn}_{23.9}\text{Ga}_{23.4}$ 、 CoMnSb 、 $\text{CoNb}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Sb}$ 、 $\text{CoNb}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Sb}$ 、 $\text{CoNb}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.47}\text{As}_{0.53}$ 、 $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.47}\text{As}_{0.53}$, 其中 $x=0.22$ 、 $x=0.26$ 、 $x=0.30$ 、 $x=0.33$ 的 $\text{MnFeP}_{0.89-x}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.11}$ 。

[0083] 还合适的是 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{82}\text{Mn}_8\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Co}_{66}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{12}$ 、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{22.5}\text{Fe}_{17.5}\text{P}_{20}$ 、 FeMoSiBCuNb 、 $\text{Gd}_{70}\text{Fe}_{30}$ 、 GdNiAl 、 $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6\text{GdMn}_2$ 。

[0084] 钙钛矿型的亚锰酸盐例如为 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.958}\text{Li}_{0.025}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.799}\text{Na}_{0.199}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2.97}$ 、 $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.099}\text{Mn}_{0.977}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.877}\text{K}_{0.096}\text{Mn}_{0.974}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.95}\text{Cn}_{0.05}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。

[0085] 通式 (V) 的基于 Gd 和 Si 的化合物: $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$, 其中 x 为 $0.2-1$ 的数, 例如为 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.425}\text{Ge}_{0.575})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.365}\text{Ge}_{0.635})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_4$ 。

[0086] 包含稀土元素的化合物为 $\text{Tb}_5(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)$ 其中 $x=0, 1, 2, 3, 4$, 或 XTiGe 其中 $X=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$, 例如 Tb_5Si_4 、 $\text{Tb}_5(\text{Si}_3\text{Ge})$ 、 $\text{Tb}(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 、 Tb_5Ge_4 、 DyTiGe 、 HoTiGe 、 TmTiGe 。

[0087] 通式 (VIII) 和 (IX) 的基于 Mn 和 Sb 或 As 的化合物优选具有如下定义: $z=0.05-0.3$, $Z=\text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ge}, \text{As}, \text{Co}$ 。

[0088] 根据本发明使用的热磁材料可以任何合适的方式生产。

[0089] 热磁材料例如通过在球磨机中使材料的起始元素或起始合金固相反应, 随后压制, 烧结并在惰性气氛下热处理, 随后缓慢冷却至室温而生产。该方法例如描述于 J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107 中。

[0090] 经由熔体纺丝生产也是可行的。该方法可使元素分布更均匀, 而这导致改善的磁热效应; 参见 Rare Metals, 第 25 卷, 2006 年 10 月, 第 544-549 页。在其中所述的方法中, 首先诱导起始元素在氩气气氛中熔融, 然后在熔融状态下通过喷嘴喷雾至旋转铜辊上。然后在 1000°C 下烧结并缓慢冷却至室温。

- [0091] 此外,还可参考WO 2004/068512进行生产。
- [0092] 通过这些方法得到的材料经常具有高的热滞后。
- [0093] 例如在被锆或硅取代的 Fe_2P 类型的化合物中,观察到了10K或更大的大值的热滞后。
- [0094] 因此,优选一种包括如下步骤的生产热磁材料的方法:
- [0095] a)使化学元素和/或合金以对应于金属基材料的化学计量以固相和/或液相反应,
- [0096] b)合适的话,将来自步骤a)的反应产物转化为固体,
- [0097] c)烧结和/或热处理来自步骤a)或b)的固体,
- [0098] d)将来自步骤c)的烧结和/或热处理的固体以至少100K/s的冷却速率骤冷。
- [0099] 在烧结和/或热处理之后,当不将金属基材料缓慢冷却至环境温度,而是以高冷却速率骤冷时,可使热滞后显著降低并可获得大的磁热效应。该冷却速率为至少100K/s。冷却速率优选为100–10000K/s,更优选200–1300K/s。特别优选冷却速率为300–1000K/s。
- [0100] 骤冷可通过任何合适冷却工艺实现,例如通过用水或含水液体,如冷却水或冰/水混合物骤冷固体。例如可使固体沉入冰冷却的水中。也可用过冷气体,如液氮骤冷固体。用于骤冷的其它方法对本领域技术人员是已知的。此处有利的是控制并快速冷却。
- [0101] 热磁材料的余下生产部分较不关键,条件是最后步骤包括将烧结和/或热处理的固体在本发明的冷却速率下骤冷。该方法可应用于生产任何适用于磁冷却的上述热磁材料。
- [0102] 在工艺步骤(a)中,使存在于随后的热磁材料中的元素和/或合金以对应于热磁材料的化学计量以固相和/或液相转化。
- [0103] 优选在步骤a)中通过将元素和/或合金在密闭容器或挤出机中组合加热,或通过球磨机中固相反应而进行反应。特别优选进行固相反应,其尤其在球磨机中进行。该反应原则上是已知的;参见上述文献。通常,将存在于随后的热磁材料中的各元素的粉末或两种或更多种各元素的合金的粉末以合适重量比例的粉状形式混合。需要的话,可额外将混合物研磨,以获得微晶粉末混合物。优选将粉末混合物在球磨机中加热,这导致进一步粉碎以及良好的混合并在粉末混合物中发生固相反应。或者,将各元素以所选的化学计量以粉末混合,然后熔融。
- [0104] 在密闭容器中组合加热使得挥发性元素固定并控制化学计量。特别是在使用磷的情况下,磷在开放系统中易于蒸发。
- [0105] 反应之后对固体进行烧结和/或热处理,对此可提供一个或多个中间步骤。例如,在将步骤a)中得到的固体烧结和/或热处理之前,可对其进行成型。
- [0106] 或者,可将由球磨机得到的固体送至熔体纺丝工艺。熔体纺丝工艺本身已知且例如描述于Rare Metals,第25卷,2006年10月,第544–549页,以及WO 2004/068512。
- [0107] 在这些方法中,将步骤a)中获得的组合物熔融并喷雾在旋转冷却金属辊上。该喷雾可借助喷嘴上游的升高压力或喷嘴下游的减压进行。通常使用旋转铜鼓或辊,合适的话可将其额外冷却。铜鼓优选以10–40m/s,特别是20–30m/s的表面速率旋转。在铜鼓上,液体组合物优选以 10^2 – 10^7 K/s,更优选以至少 10^4 K/s,特别是以 0.5 – 2×10^6 K/s速率冷却。
- [0108] 如同在步骤a)中的反应,熔体纺丝也可在减压或在惰性气氛中进行。
- [0109] 熔体纺丝实现了高加工速率,这是因为可缩短随后的烧结和热处理。特别是在工

业规模上,热磁材料的生产因此明显更经济可行。喷雾干燥也导致高加工速率。特别优选进行熔体纺丝。

[0110] 或者,在步骤b)中,可进行喷雾冷却,其中将来自步骤a)的组合物的熔体喷雾至喷雾塔。可例如对该喷雾塔额外进行冷却。在喷雾塔中,经常获得 10^3 – 10^5 K/s,特别是约 10^4 K/s的冷却速率。

[0111] 在步骤c)中优选如下进行固体的烧结和/或热处理:首先在800–1400°C的温度下烧结,然后在500–750°C的温度下热处理。因此,烧结例如可在500–800°C的温度下进行。对于成型体/固体,更优选在1000–1300°C,特别是1100–1300°C的温度下进行烧结。因此,热处理可例如在600–700°C下进行。

[0112] 烧结优选进行1–50小时,更优选2–20小时,特别是5–15小时。热处理优选进行10–100小时,更优选10–60小时,特别是30–50小时。精确的时间可根据材料的实际要求进行调节。

[0113] 在使用熔体纺丝工艺的情况下,烧结或热处理的时间可显著缩短,例如缩短至5分钟至5小时,优选10分钟至1小时。与通常的10小时的烧结时间和50小时的热处理时间相比,这产生了大的时间优点。

[0114] 烧结/热处理导致颗粒边界部分熔融,使得材料进一步致密。

[0115] 因此,步骤b)中的熔融和快速冷却使步骤c)的持续时间显著缩短。这允许连续生产热磁材料。

[0116] 压制例如可以冷压制或热压制进行。压制之后,可进行已描述的烧结工艺。

[0117] 在烧结工艺或烧结金属工艺中,首先将热磁材料的粉末转化为所需形状的成型体,然后通过烧结使其相互结合,这样获得所需成型体。如上所述,烧结可同样进行。

[0118] 根据本发明,也可将热磁材料粉末引入聚合物粘合剂中,使所得热塑性模塑材料成型,除去粘合剂并将所得坯体烧结。也可用聚合物粘合剂涂覆热磁材料粉末并通过压制使其成型,合适的话使用热处理。

[0119] 根据本发明,可使用可作为粘合剂用于热磁材料的任何合适的有机粘合剂。它们特别是低聚物或聚合物体系,但是也可使用低分子量的有机化合物,如糖。

[0120] 将热磁粉末与合适有机粘合剂之一混合并堆积入模具。这例如可通过铸塑或注塑或通过挤出进行。然后将聚合物催化或热除去并烧结至具有单块结构的多孔体形成的程度。

[0121] 热磁材料的热挤出或金属注塑(MIM)也是可行的,其获得可通过压延法获得的薄片构造。在注塑的情况下,单块中的通道具有圆锥状,以能够从模具中除去模塑物。在片状构造的情况下,所有通道壁可以是平行的。

[0122] 控制特定方法,以获得合适组合了高传热、低流动阻力和高磁热密度的换热器床。优选高磁热密度与足够孔隙率的最佳比例,以确保足够的热量排除和足够的热交换。即,本发明成型体显示了高的表面与体积比。借助高的表面积,可将大量热排出材料并将其传入传热介质。结构应是机械上稳定的,以通过液体冷却介质克服机械应力。此外,流动阻力应足够低,以使通过多孔材料仅有低的压降。应优选使磁场体积最小化。

[0123] 换热器床或单块的堆叠可通过合适的中间层,如通过碳筛相互热绝缘。这防止了由于材料内热传导导致的热损失。经由合适的设计,中间层也可用于换热介质的均匀分布。

[0124] 根据本发明获得的换热器床优选用于冰箱、空调装置、热泵或换热器中或用于通过直接转化热量的发电中。材料应在 -100°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内具有大的磁热效应。

[0125] 传热速率限制了循环速率,因此对功率密度具有大的影响。

[0126] 在发电中,导电材料的线圈围绕热磁材料排列。在该线圈中,通过改变磁场或磁化产生电流并可用于执行电功。优选选择线圈的几何形状和热磁材料的几何形状,从而产生最大的能量输出和最小的压降。线圈缠绕密度(圈/长)、线圈长度、充电电阻和热磁材料的温度变化是能量输出的重要影响参数。

[0127] 热磁材料存在于外部磁场中。该磁场可以通过永久磁铁或电磁铁产生。电磁铁可以是常规的电磁铁或超导磁铁。

[0128] 优选使得例如可在光电中转化来自地热源或来自工艺的废热或来自太阳能或太阳能收集器的热能来设计热磁发电机。特别是在具有地热活动的地区中,本发明热磁发电机允许利用地热简单地发电。在工艺中,经常产生工艺热量或废热,其通常排放到环境中并不再利用。出口处的废水经常也比进入时的温度高。这同样适用于冷却水。因此,热磁发电机允许从废热中回收电能,否则的话就损失了。借助热磁发电机可在室温范围内操作这一事实,可利用该废热并将其转化为电能。能量转化优选在 $20-150^{\circ}\text{C}$,更优选 $40-120^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0129] 在(集中)的光电系统中,经常获得高温,因此必须将其冷却。所述除去的热量可根据本发明转化为电能。

[0130] 为了发电,热磁材料与热的存储器和冷的存储器交替接触,因此经受了温热和冷循环。根据特定的技术要求选择循环时间。

[0131] 以下实施例描述了适于本发明申请的热磁材料的生产以及单块和催化剂床的设计。

实施例

[0132] 实施例1

[0133] 将包含 MnFePGe 压制样品的抽空石英安培瓶在 1000°C 下保持10小时,从而烧结粉末。该烧结之后在 650°C 下热处理60小时以使其均化。与在烘箱中缓慢冷却到室温相反,将样品立即在室温下的水中骤冷。在水中骤冷导致样品表面一定程度的氧化。通过用稀酸蚀刻除去氧化的外壳。XRD谱图显示,所有样品以 Fe_2P 类型结构结晶。

[0134] 获得如下构成: $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$ 、 $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ 、 $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 和 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$ 。对于所述顺序给出的这些样品,观察到的热滞后值为7K、5K、2K和3K。与热滞后超过10K的缓慢冷却的样品相比,热滞后被大大降低。

[0135] 热滞后在0.5特斯拉的磁场中测定。

[0136] 居里温度可通过改变Mn/Fe比例和Ge浓度调节,这同样可适用于热滞后值。

[0137] 对于0-2特斯拉的最大场变化,使用麦克斯韦(Maxwell)方程由直流电磁化计算的磁熵变化对于前面的三个样品分别为 14J/kgK 、 20J/kgK 和 12.7J/kgK 。

[0138] 随着Mn/Fe比例增加,居里温度和热滞后降低。结果是, MnFePGe 化合物在低磁场中具有较大MCE值。这些材料的热滞后非常低。

[0139] 实施例2

[0140] MnFeP(GeSb)的熔体纺丝

[0141] 首先在球磨机中在高能量输入下并通过固相反应方法生产多晶的MnFeP(Ge,Sb)合金,这例如描述于WO 2004/068512和J.Appl.Phys.99,08Q107(2006)中。然后将材料片通过喷嘴引入石英管中。将腔室抽空至 10^{-2} 毫巴的真空度,然后堆积高纯度氩气。将样品借助高频熔融并通过喷嘴借助压力差喷雾至含有旋转铜鼓的腔室中。铜轮的表面速率可调并获得约 10^5 K/s的冷却速率。随后,将淬薄带在900℃下热处理1小时。

[0142] X射线衍射谱图显示,所有样品以六方晶系Fe₂P结构方式结晶。与不是通过熔体纺丝方法生产的样品相反,没有观察到较小的MnO污染相。

[0143] 对熔体纺丝中的不同圆周速率测定了居里温度、滞后和熵的所得值。结果列于下表1和2。在每种情况下,测得低的热滞后温度。

[0144] 表1:

[0145]

薄带	V(m/s)	T _c (K)	Δ T _{滞后} (K)	- Δ S(J/kgK)
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.73} Ge _{0.25} Sb _{0.02}	30	269	4	12.1
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.70} Ge _{0.20} Sb _{0.10}	30	304	4.5	19.0
	45	314	3	11.0
MnFeP _{0.70} Ge _{0.20} Sb _{0.10}	20	306	8	17.2
	30	340	3	9.5
MnFeP _{0.75} Ge _{0.25}	20	316	9	13.5
	40	302	8	-
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.78} Ge _{0.22}	20	302	5	-
	40	299	7	-

[0146]

Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.75} Ge _{0.25}	30	283	9	11.2
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.75} Ge _{0.25}	30	240	8	14.2
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.73} Ge _{0.27}	30	262	5	10.1
本体		T _c (K)	Δ T _{滞后} (K)	- Δ S(J/kgK)
MnFeP _{0.75} Ge _{0.25}		327	3	11.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.81} Ge _{0.19}		260	7	14.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.78} Ge _{0.22}		296	5	20.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.75} Ge _{0.25}		330	2	13.0
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.81} Ge _{0.19}		220	3	7.7
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.75} Ge _{0.25}		305	3	-
Mn _{1.2} Fe _{0.8} P _{0.73} Ge _{0.27}		313	5	-
Mn _{1.3} Fe _{0.7} P _{0.78} Ge _{0.22}		203	3	5.1
Mn _{1.3} Fe _{0.7} P _{0.75} Ge _{0.25}		264	1	-

[0147] 表2:

[0148]

本体	T _c (K)	Δ T _{滞后} (K)	- Δ S(J/kgK)
----	--------------------	-----------------------	--------------

MnFeP _{0.75} Ge _{0.25}	327	3	11.0
Mn _{1.16} Fe _{0.84} P _{0.75} Ge _{0.25}	330	5	22.5
Mn _{1.18} Fe _{0.82} P _{0.75} Ge _{0.25}	310	3	16.1
Mn _{1.20} Fe _{0.80} P _{0.75} Ge _{0.25}	302	1	12.0
Mn _{1.22} Fe _{0.78} P _{0.75} Ge _{0.25}	276	4	11.7
Mn _{1.26} Fe _{0.74} P _{0.75} Ge _{0.25}	270	1	8.5
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.81} Ge _{0.19}	260	6	13.8
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.78} Ge _{0.22}	296	4	20.0
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.77} Ge _{0.23}	312	2	14.6
Mn _{1.1} Fe _{0.9} P _{0.75} Ge _{0.25}	329	2	13.0
薄带			
Mn _{1.20} Fe _{0.80} P _{0.75} Ge _{0.25}	288	1	20.3
Mn _{1.22} Fe _{0.78} P _{0.75} Ge _{0.25}	274	2	15.3
Mn _{1.24} Fe _{0.76} P _{0.75} Ge _{0.25}	254	2	16.4
Mn _{1.26} Fe _{0.74} P _{0.75} Ge _{0.25}	250	4	14.4
Mn _{1.30} Fe _{0.70} P _{0.75} Ge _{0.25}	230	0	9.8

[0149] 实施例3:

[0150] 检测由磁热材料级联的堆积或结构化床、磁铁装置和传热流体形成的简单的磁热再生器,结果如下:

[0151] 1.对于给定的操作条件:

[0152]

磁热材料的形式	功率(W)	压降(Pa)
球, d=0.3mm	160.5	1.8×10^4
球, d=0.05mm	162.9	5.6×10^5
球, d=0.03mm	163.0	1.52×10^6

[0153]

单块, 通道具有正方形横截面, 边长 0.3mm	154.6	1.71×10^3
圆柱体, d=h=5mm	传热太低, 不能建立温度梯度	
圆柱体, d=h=0.5mm	154.3	9.11×10^3

[0154] 显而易见,直径0.3mm的球以及单块产生良好的传热性能,同时产生的压降很低(特别是在单块中)。

[0155] 2.对于在不同频率下的操作(所有其它操作条件保持相同):

[0156] 下表列出了在不同操作频率下的净功率(冷却功率减去泵吸传热液体所需的功率):

[0157]

磁热材料的形式	在不同操作频率下的功率(W)		
	1Hz	5Hz	10Hz
单块, 正方形通道, 边长 0.1mm	153.2	645.2	1024.6
单块, 正方形通道, 边长 0.3mm	108.6	0*	0*
球, d=0.05mm	96.1	522.2	986.1
球, d=0.3mm	90.1	259.1	0*

[0158] 注释:0*指泵吸流体所需的功率大于所得冷却功率。