

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5457366号
(P5457366)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月17日(2014.1.17)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

B 2 2 F 1/00 (2006.01)

B 2 2 F 9/04 (2006.01)

C 2 1 D 6/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 3 Z

B 2 2 F 1/00 W

B 2 2 F 1/00 G

B 2 2 F 1/00 D

B 2 2 F 9/04 C

請求項の数 19 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-537490 (P2010-537490)	(73) 特許権者	509270557
(86) (22) 出願日	平成20年12月15日 (2008.12.15)		アルセロールミタルーステンレス・アンド
(65) 公表番号	特表2011-518943 (P2011-518943A)		・ニッケル・アロイ
(43) 公表日	平成23年6月30日 (2011.6.30)		フランス国、93200・サンードウニ、
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/001737		リュ・リュイジ・シュリュビニ、1・ア・
(87) 国際公開番号	W02009/103889		5
(87) 国際公開日	平成21年8月27日 (2009.8.27)	(73) 特許権者	311016455
審査請求日	平成23年8月1日 (2011.8.1)		サントル ナシオナル ドウ ラ ルシェ
(31) 優先権主張番号	07291522.6		ルシェ シアンティフィク
(32) 優先日	平成19年12月14日 (2007.12.14)		CENTRE NATIONAL DE
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		LA RECHERCHE SCIENT
			IFIQUE
			フランス国、エフ-75794 パリ セ
			デックス 16, リュ ミシェル-アンジ
			ユ, 3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 優れた磁気熱量特性を有する Fe-Si-La 合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原子組成

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_a)_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_b)_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1-3}(CdNeH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$

を有する Fe-Si-La 合金であって、

Mm が、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22～26%の La、48～53%の Ce、17～20%の Nd および 5～7%の Pr の重量比で表し、前記混合物が 1 重量%以下の不純物を含み、

TR がランタン以外の 1 つまたは複数の希土類元素を表し、

M が 3d、4d 若しくは 5d シリーズの 1 つまたは複数の d-ブロック遷移元素を表し、

X が Ge、Al、B、Ga および In から選択されるメタロイド元素を表し、

R が Al、Ca、Mg、K および Na から選択される 1 つまたは複数の元素を表し、

I が O および S から選択される 1 つまたは 2 つの元素を表し、

$0 < a < 0.5$ および $a' = 0$ 、

$0 < b < 0.2$ および $b' = 0$

$c = 0$ および $0 < d < 1$ 、

$0 < e < 1$ および $0 < f < 1$ 、

$0.09 < x < 0.13$ および $0.002 < y < 4$ 、

$0.0001 < z < 0.01$ であり、

10

20

添字 b 、 d 、 e 、 x および y は、合金が、さらに、

$6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)]$ (式1)、

$d \cdot y \leq 0.005$ (式2)

の条件を満足するものである、Fe-Si-La合金。

【請求項2】

Mがニッケル、マンガンおよびクロムから選択される1つまたは複数の元素を表す、請求項1に記載のFe-Si-La合金。

【請求項3】

Rがカルシウムを表す、請求項1または2に記載のFe-Si-La合金。

10

【請求項4】

$a = 0$ 、 $a' = 0$ 、 $b = 0$ 、 $b' = 0$ および $c = 0$ である、請求項1から3のいずれか一項に記載のFe-Si-La合金。

【請求項5】

TRがセリウムおよび/またはイットリウムを表す、請求項1から3のいずれか一項に記載のFe-Si-La合金。

【請求項6】

$d < 0.01$ である、請求項1から5のいずれか一項に記載のFe-Si-La合金。

【請求項7】

$d \leq 0.7$ である、請求項1から3のいずれか一項に記載のFe-Si-La合金。

20

【請求項8】

平均粒度が $1000 \mu\text{m}$ 未満である、請求項1から7のいずれか一項に記載のFe-Si-La合金の粉末。

【請求項9】

粒度が $500 \mu\text{m}$ 未満である、請求項8に記載のFe-Si-La合金の粉末。

【請求項10】

請求項1から7のいずれか一項に記載の合金の粉末を製造する方法であって、

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_{a'})_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_{b'})_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1-3}(CdN_eH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$

の原子組成を有する請求項1から7で規定された合金の前駆体を調製するステップであって、

30

Mmが、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22～26%のLa、48～53%のCe、17～20%のNdおよび5～7%のPrの重量比で表し、前記混合物が1重量%以下の不純物を含み、

TRがランタン以外の1つまたは複数の希土類元素を表し、

Mが3d、4d若しくは5dシリーズの1つまたは複数のd-ブロック遷移元素を表し、

XがGe、Al、B、GaおよびInから選択されるメタロイド元素を表し、

RがAl、Ca、Mg、KおよびNaから選択される1つまたは複数の元素を表し、

IがOおよびSから選択される1つまたは2つの元素を表し、

$0 \leq a < 0.5$ および $a' = 0$ 、

40

$0 \leq b \leq 0.2$ および $b' = 0$ 、

$c = 0$ および $0 < d \leq 0.99$ 、

$0 \leq e \leq 1$ および $0 \leq f \leq 0.1$ 、

$0.09 \leq x \leq 0.13$ および $0.002 \leq y \leq 0.7$ 、

$0.0001 \leq z \leq 0.01$ であり、

添字 b 、 d 、 e 、 x および y は、合金が、さらに、

$6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)]$ (式1)、

$d \cdot y \leq 0.005$ (式2)

の条件を満足するものである、ステップと、

50

前駆体を鑄造してインゴットの形態で凝固するステップと、
 任意にエレクトロslag再溶解または真空再溶解を行うステップと、
 インゴットを粒子の粉末に粉砕するステップと、
 その粉砕直前または直後に、空気またはブランクガス下で合金に均質化熱処理を行う
 ステップと、
 請求項 1 から 7 のうちの一項に記載の組成を有する合金粉末を得るために、前記粉末に炭
 素、水素および窒素から選択される元素の少なくとも 1 つの拡散処理を行うステップとを
 含む、方法。

【請求項 11】

前記前駆体をインゴット形態で鑄造凝固するステップであって、
 新たに凝固されたインゴットを、1300 より高く融点より低い温度で24時間未満維
 持する、
 インゴット鑄造の間および凝固の間に電磁気攪拌を行う、
 インゴットをその最初の凝固後に、インゴットが液体状態に少なくとも部分的に戻り、次
 いで再び凝固するように、1300 より高い温度に加熱する操作のうち少なくとも1つ
 がさらに行われるステップと、
 インゴットを粒子の粉末に粉砕するステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、前記粉末に炭素、水素および窒素から選択
 される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含む、請求項10に記載の合
 金粉末を製造する方法。

【請求項 12】

前記インゴットを10mm未満のサイズを有する粒子の粉末に粉砕するステップと、
 1000μm未満のサイズを有する粒子の粉末を得るために、微粉砕および均質化処理を
 、300 より低い温度で水素中で行うステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、前記粉末に400 より低い温度で炭素、
 水素および窒素から選択される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含む
 、請求項10または11に記載の合金粉末を製造する方法。

【請求項 13】

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_a)_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_b)_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1-3}(CdNeH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$
 の原子組成を有する請求項1から7で規定された合金の前駆体を調製するステップであっ
 て、

Mmが、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を22～26%のL
 a、48～53%のCe、17～20%のNdおよび5～7%のPrの重量比で表し、前
 記混合物が1重量%以下の不純物を含み、

TRがランタン以外の1つまたは複数の希土類元素を表し、

Mが3d、4d若しくは5dシリーズの1つまたは複数のd-ブロック遷移元素を表し、

XがGe、Al、B、GaおよびInから選択されるメタロイド元素を表し、

RがAl、Ca、Mg、KおよびNaから選択される1つまたは複数の元素を表し、

IがOおよびSから選択される1つまたは2つの元素を表し、

$0 < a < 0.5$ および $a' = 0$ 、

$0 < b < 0.2$ および $b' = 0$ 、

$c = 0$ および $0 < d < 0.99$ 、

$0 < e < 1$ および $0 < f < 0.1$ 、

$0.09 < x < 0.13$ および $0.002 < y < 0.7$ 、

$0.0001 < z < 0.01$ であり、

添字b、d、e、xおよびyは、合金が、さらに、

$6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)] \leq 1$ (式1)、

$d \cdot y \leq 0.005$ (式2)

10

20

30

40

50

の条件を満足するものである、ステップと、
 粒子の粉末を得るために、事前の凝固なしで前駆体を溶解形態で微粒化するステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、前記粉末に炭素、水素および窒素から選択
 される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含む、請求項1から7のいづ
 れか一項に記載の合金の粉末を製造する方法。

【請求項14】

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_{a'})_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_{b'})_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1/3}(C_dNeH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$
 の原子組成を有する請求項1から7で規定された合金の前駆体を調製するステップであっ
 て、

Mmが、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22～26%の
 La、48～53%のCe、17～20%のNdおよび5～7%のPrの重量比で表し、
 前記混合物が1重量%以下の不純物を含み、

TRがランタン以外の1つまたは複数の希土類元素を表し、

Mが3d、4d若しくは5dシリーズの1つまたは複数のd-ブロック遷移元素を表し、

XがGe、Al、B、GaおよびInから選択されるメタロイド元素を表し、

RがAl、Ca、Mg、KおよびNaから選択される1つまたは複数の元素を表し、

IがOおよびSから選択される1つまたは2つの元素を表し、

$0 < a < 0.5$ および $a' = 0$ 、

$0 < b < 0.2$ および $b' = 0$ 、

$c = 0$ および $0 < d < 0.99$ 、

$0 < e < 1$ および $0 < f < 0.1$ 、

$0.09 < x < 0.13$ および $0.002 < y < 0.7$ 、

$0.0001 < z < 0.01$ であり、

添字b、d、e、xおよびyは、合金が、さらに、

$6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)] < 1$ (式1)、

$d * y < 0.005$ (式2)

の条件を満足するものである、ステップと、

前駆体を、過剰硬化することによってストリップ、ワイヤまたは粒子の粉末の形態で凝固
 するステップと、

最終目標組成を有する合金ストリップ、ワイヤまたは粉末を得るために、前記ストリップ
 、前記ワイヤまたは前記粉末に炭素、水素および窒素から選択される元素の少なくとも1
 つの拡散処理を行うステップとを含む、請求項1から7のいずれか一項に記載の合金を製
 造する方法。

【請求項15】

請求項1から7のいずれか一項に記載の少なくとも2つの異なる合金A₁およびA₂を含
 み、遷移温度T_{tr1}、T_{tr2}および磁気エントロピーΔS_{m1}(T)およびΔS_{m2}
 (T)の変化のそれぞれの曲線の中央高さΔT_{LMH1}、ΔT_{LMH2}でのピーク幅が、
 それぞれの動作ゾーン(T_{tr1} - ΔT_{LMH1}; T_{tr1} + ΔT_{LMH1})および(T_{tr2} - ΔT_{LMH2}; T_{tr2} + ΔT_{LMH2})
 が重なるようなものであるように選択さ
 れている、請求項1から7のいずれか一項に記載のFe-Si-La合金の粉末。

【請求項16】

前記合金A₁およびA₂が、炭素、水素および窒素から選択される元素の少なくとも1つ
 の2つの異なる拡散処理が施された同じ前駆体材料Pから得られる、請求項15に記載の
 合金粉末。

【請求項17】

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_{a'})_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_{b'})_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1/3}(C_dNeH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$
 の原子組成を有する請求項10から14のいずれかで規定された前駆体材料であって、

10

20

30

40

50

M m が、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22 ~ 26 % の L a、48 ~ 53 % の C e、17 ~ 20 % の N d および 5 ~ 7 % の P r の重量比で表し、前記混合物が 1 重量 % 以下の不純物を含み、

T R がランタン以外の 1 つまたは複数の希土類元素を表し、

M が 3 d、4 d 若しくは 5 d シリーズの 1 つまたは複数の d - ブロック遷移元素を表し、

X が G e、A l、B、G a および I n から選択されるメタロイド元素を表し、

R が A l、C a、M g、K および N a から選択される 1 つまたは複数の元素を表し、

I が O および S から選択される 1 つまたは 2 つの元素を表し、

$0 \leq a < 0.5$ および $a' = 0$ 、

$0 \leq b < 0.2$ および $b' = 0$ 、

$c = 0$ および $0 < d \leq 0.99$ 、

$0 \leq e \leq 1$ および $0 \leq f \leq 0.1$ 、

$0.09 \leq x \leq 0.13$ および $0.002 \leq y \leq 0.7$ 、

$0.0001 \leq z \leq 0.01$ であり、

添字 b、d、e、x および y は、合金が、さらに、

$6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)]$ (式 1)、

$d * y \leq 0.005$ (式 2)

の条件を満足するものである、前駆体材料。

【請求項 18】

冷却設備を製造するための、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の合金、または請求項 8、9、15 および 16 のいずれか一項に記載の合金粉末の使用。

【請求項 19】

ヒートポンプを製造するための、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の合金、または請求項 8、9、15 および 16 のいずれか一項に記載の合金粉末の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた磁気熱量特性を有する F e - S i - L a 合金に関する。詳しくは、本発明は、冷凍素子を製造することを対象とする F e - S i - L a 合金に関するが、必ずしもそれに限定されない。

【背景技術】

【0002】

磁気熱量材料は、その磁気エントロピーのレベルを変化することによって外部磁界の引力に反応する磁性材料である。このエントロピーの変化 ΔS_m はこの材料の原子格子の内部に移動され、この変化 ΔS_m を、振動の増減、したがって材料の加熱又は冷却に変換する。

【0003】

エントロピーの変化は、強磁性化合物に関するキュリー温度に対応するおよそ遷移温度 T_t で生じる。磁場 H の印加で温度 T で生成されたエントロピーの変化 ΔS_m は、

【数 1】

$$\Delta S_m = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH$$

にしたがって、およそ遷移温度 T_t で磁化曲線 M (T、H) のネットワークを使用することによって得られる。

【0004】

この特性 ΔS_m (T) は、最大幅 $\Delta S_{m \max}$ および中央高さ ΔT_{LMH} での半値幅の 2 つの量で定量化される。また、特性 ΔS_m (T) は、材料の冷却能力を計算する役目をす

10

20

30

40

50

る ($RCP = \Delta T_{LMH} \cdot \Delta S_{max}$)。

【0005】

生成された正負の熱は、次いで、磁化サイクルまたは消磁サイクルの一部の間に、磁気熱量材料の材料と交互に接触して熱伝導流体を使用することによって、熱源または冷源に移動され得る。

【0006】

このように、従来の熱機関と同程度のサイクルは、大気汚染物質も雑音や振動もなく、特に、ペルティエ効果や従来の熱力学サイクルより著しく高いエネルギー効率を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

高い磁気熱量を出力する材料が知られており、その材料は式 $La(Fe_{1-x}Si_x)_{1.3}$ を有する立方晶化合物系であり、 x は $0 \sim 2$ であることが好ましく、遷移温度は通常 200 K に近い。この式において、ランタンは他の希土類元素によって部分的に置換されてもよく、鉄は例えば Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni などの他の遷移金属によって部分的に置換されてもよく、シリコンは例えば Al 、 Ga 、 Ge などの p 電子元素によって部分的に置換されてもよい。これらの合金は、磁気エントロピーの広い変化を伴うキュリー温度近傍において非常に著しい磁気遷移を有し、それによって、大きな磁気熱量効果を生成する。例えば、 2 T の磁場での合金 $La(Fe_{0.9}Si_{0.1})_{1.3}$ の磁気エントロピーの変化は、 190 K で $24\text{ J/kg} \cdot \text{K}$ に等しい。それにもかかわらず、それらは、低温 (200 K) でのみこの効果を示す欠点を有する。大気温度近傍での適用に関して、これらの材料のキュリー温度が低すぎるので、これらの材料を冷媒として使用することができない。

20

【0008】

およそ大気温度で磁気冷凍を得るために、効率的な先行技術材料は、特に、 $MnAs$ および $Ta + Hf$ を含む特定の化合物である。しかし、ヒ素は非常に有害な元素であり回避されるべきであり、タンタルおよびハフニウムは製造するのが困難である。

【0009】

したがって、製造の間に触れたり吸入するのは危険である元素を含まない材料の必要性があり、それは、 $-50 \sim +70$ の使用値の範囲で遷移温度 T_{tr} を有し、このようにして、冷凍の大多数の現在または将来の事例に対応している。

30

【0010】

現代の磁石によって、 2 T で強度が 0.5 である磁界を容易に得ることができるので、この材料は、簡単に経済的な効率の良いエネルギーシステムを得るために、 2 T を超えない印加磁界下で、 $\Delta S_{max} > 1\text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、好ましくは $\Delta S_{max} > 3\text{ J/kg} \cdot \text{K}$ であるように、高い磁気熱量の出力を有しなければならない。

【0011】

さらに、非常に狭い温度の範囲であるが、少なくとも 10 K の範囲にわたる極めて強いピークの形態で生じない磁気エントロピーの変化を有し、広い温度範囲にわたって周囲システムを冷却する役目をする材料が求められる。遷移温度の幅は、ピーク中央高さ $2\Delta T_{LMH}$ でエントロピー変化のピーク幅によって定義され、したがって、 20 K 以上でなければならない。すなわち ΔT_{LMH} の値は 10 K 以上でなければならない。

40

【0012】

また、材料はその使用の間に劣化しないことが望ましく、材料の温度ヒステリシスは 8 K より低く、好ましくは 5 K より低いべきである。

【0013】

本発明の目的は、そのような材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の第1の目的は、原子組成

50

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_{a'})_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_{b'})_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1-3}(C_dN_eH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$
 を有する Fe - Si - La 合金にあり、

Mm は、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22 ~ 26 % の La、48 ~ 53 % の Ce、17 ~ 20 % の Nd および 5 ~ 7 % の Pr の重量比で表し、
 上記混合物は場合により 1 重量 % 以下の不純物を含み、

TR はランタン以外の希土類族の 1 つまたは複数の元素を表し、

M は 3d、4d および 5d 層の 1 つまたは複数の d タイプ遷移元素を表し、

X は Ge、Al、B、Ga および In から選択されるメタロイド元素を表し、

R は Al、Ca、Mg、K および Na から選択される 1 つまたは複数の元素を表し、

I は O および S から選択される 1 つまたは 2 つの元素を表し、

$0 < a < 0.5$ および $0 < a' < 0.2$ 、

$0 < b < 0.2$ および $0 < b' < 0.4$ 、

$0 < c < 0.5$ および $0 < d < 1$ 、

$0 < e < 1$ および $0 < f < 1$ 、

$0.09 < x < 0.13$ および $0.002 < y < 4$ 、

$0.0001 < z < 0.01$ であり、

添字 b、d、e、x および y は、合金が、さらに、

$6.143b(1.3(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)] < 1$

(式 1)、

$d * y < 0.005$ (式 2)

の条件を満足するものである。

【0015】

本発明による合金は、以下の付加的特徴をさらに含んでもよく、それらは単独または組み合わせて考えられる：

M はニッケル、マンガンおよびクロムから選択される 1 つまたは複数の元素を表してもよく、

R はカルシウムを表してもよく、

場合により、 $a = 0$ 、 $a' = 0$ 、 $b = 0$ 、 $b' = 0$ および $c = 0$ であり、

TR はセリウムおよび / またはイットリウムを表してもよく、

場合により、 $d < 0.01$ であり、

場合により、 $d < 0.7$ である。

【0016】

本発明の第 2 の目的は、本発明による Fe - Si - La 合金の粉末にあり、その平均粒度は $1000 \mu m$ 未満であり、好ましくは $500 \mu m$ 未満である。

【0017】

本発明の第 3 の目的は、本発明による合金の粉末を製造する方法にあり、

$(La_{1-a-a'}Mm_aTR_{a'})_1[(Fe_{1-b-b'}Co_bM_{b'})_{1-x}(Si_{1-c}X_c)_x]_{1-3}(C_dN_eH_{1-d-e})_y(R)_z(I)_f$

の原子組成を有する本発明による合金の前駆体を調製するステップであって、

Mm は、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22 ~ 26 % の La、48 ~ 53 % の Ce、17 ~ 20 % の Nd および 5 ~ 7 % の Pr の重量比で表し、
 上記混合物は場合により 1 重量 % 以下の不純物を含み、

TR はランタン以外の希土類族の 1 つまたは複数の元素を表し、

M は 3d、4d および 5d 層の 1 つまたは複数の d タイプ遷移元素を表し、

X は Ge、Al、B、Ga および In から選択されるメタロイド元素を表し、

R は Al、Ca、Mg、K および Na から選択される 1 つまたは複数の元素を表し、

I は O および S から選択される 1 つまたは 2 つの元素を表し、

$0 < a < 0.5$ および $0 < a' < 0.2$ 、

$0 < b < 0.2$ および $0 < b' < 0.4$ 、

$0 < c \leq 0.05$ および $0 < d \leq 0.99$ 、
 $0 < e \leq 1$ および $f \leq 0.1$ 、
 $0.09 < x \leq 0.13$ および $0.002 < y \leq 0.7$ 、
 $0.0001 < z \leq 0.01$ であり、
 添字 b 、 d 、 e 、 x および y は、合金が、さらに、
 $6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)] \leq 1$
 (式1)、
 $d \cdot y \leq 0.005$ (式2)
 の条件を満足するものである、ステップと、
 前駆体を鋳造してインゴットの形態で凝固するステップと、
 任意にエレクトロスラグ再溶解または真空再溶解を行うステップと、
 インゴットを粒子の粉末に粉砕するステップと、
 その粉砕直前または直後に、空気またはブラケットガス下で合金に均質化熱処理を行
 うステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、上記粉末に炭素、水素および窒素から選
 択される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含む。

【0018】

好ましい実施形態では、本発明による方法は、
 上記前駆体をインゴット形態で鋳造凝固するステップであって、
 新たに凝固されたインゴットを、 1300 より高く融点より低い温度で 24 時間未満
 維持する、
 インゴット鋳造の間および凝固の間に電磁気攪拌を行う、
 インゴットをその最初の凝固後に、インゴットが液体状態に少なくとも部分的に戻り、
 次いで再び凝固するように、 1300 より高い温度に加熱する操作のうち少なくとも1
 つがさらに行われるステップと、
 インゴットを粒子の粉末に粉砕するステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、上記粉末に炭素、水素および窒素から選
 択される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含んでもよい。

【0019】

本発明による方法は、また、
 上記インゴットを 10 mm 未満のサイズを有する粒子の粉末に粉砕するステップと、
 $1000\text{ }\mu\text{ m}$ 未満のサイズを有する粒子の粉末を得るために、微粉砕および均質化処理
 を、 300 より低い温度で水素中で行うステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、上記粉末に 400 より低い温度で炭素
 、水素および窒素から選択される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含
 んでもよい。

【0020】

他の実施形態では、本発明による合金粉末を製造する方法は、
 組成が上記のように規定された本発明による合金の前駆体を調製するステップと、
 粒子の粉末を得るために、先の凝固なしで前駆体を溶解形態で微粒化するステップと、
 最終目標組成を有する合金粉末を得るために、前記粉末に炭素、水素および窒素から選
 択される元素の少なくとも1つの拡散処理を行うステップとを含む。

【0021】

他の実施形態では、本発明による合金を製造する方法は、
 組成が上記のように規定された本発明による合金の前駆体を調製するステップと、
 前駆体を、過剰硬化することによってストリップ、ワイヤまたは粒子の粉末の形態で凝
 固するステップと、
 最終目標組成を有する合金ストリップ、ワイヤまたは粉末を得るために、前記ストリッ
 プ、前記ワイヤまたは前記粉末に炭素、水素および窒素から選択される元素の少なくと
 も1つの拡散処理を行うステップとを含む。

【0022】

本発明は、また、本発明による少なくとも2つの異なる合金 A_1 および A_2 を含み、遷移温度 T_{tr1} 、 T_{tr2} および磁気エントロピー $\Delta S_{m1}(T)$ および $\Delta S_{m2}(T)$ の変化のそれぞれの曲線の中央高さ ΔT_{LMH1} 、 ΔT_{LMH2} でのピーク幅が、それぞれの動作ゾーン($T_{tr1} - \Delta T_{LMH1}$; $T_{tr1} + \Delta T_{LMH1}$)および($T_{tr2} - \Delta T_{LMH2}$; $T_{tr2} + \Delta T_{LMH2}$)が重なるようなものであるように選択される、Fe-Si-La合金の粉末に関する。

【0023】

好ましい実施形態では、合金粉末は、上記合金 A_1 および A_2 が、炭素、水素および窒素から選択される元素の少なくとも1つの2つの異なる拡散処理が施された同じ前駆体材料Pから得られるようなものである。

10

【0024】

本発明は、最後に、本発明による合金を製造するための前駆体材料に関する。

【0025】

したがって、本発明による合金族は、化学式

$$(La_{1-a} \cdot Mm_a TR_a)_{1-x} [(Fe_{1-b} \cdot Co_b M_b)_{1-x} (Si_{1-c} X_c)_x]_{1-3} (Cd N_e H_{1-d-e})_y (R)_z (I)_f$$

を有する原子%の組成を有し、

Mmは、ランタン、セリウム、ネオジムおよびプラセオジムの混合物を、22~26%のLa、48~53%のCe、17~20%のNdおよび5~7%のPrの重量比で表し、上記混合物は場合により1重量%以下の不純物を含む。希土類から実質的になり豊富に得られるMm(すなわちミッシュ・メタル)を使用とすると、特に、そのセリウムおよびランタン含有量が高いために、工業的な調製がより簡単になるとともに磁気熱量特性に有利に寄与することが可能となる。

20

【0026】

TRはランタン以外の希土類族の1つまたは複数の元素を表す。特に、元素Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、好ましくは、セリウムおよび/またはイットリウムとすることができる。

【0027】

Mは3d、4dおよび5d層の1つまたは複数のdタイプ遷移元素、特に、ニッケル、マンガンおよび/またはクロムを表し、遷移温度 T_{tr} をより正確に変更するために鉄と部分的に置換してもよい。

30

【0028】

XはGe、Al、B、GaおよびInから選択されるメタロイド元素を表し、 $\Delta S_m(T)$ のピークを広げる、つまり、 ΔT の値を増加させるために、シリコンと置換してもよい。

【0029】

RはAl、Ca、Mg、KおよびNaから選択される1つまたは複数の還元元素を表す。これらの元素は、例えば材料の電気アーク溶解または誘導溶解時にランタンやセリウムなどの希土類元素の酸化をかなり防ぐので、これらの元素を制御して良好な磁気熱量特性を得ることは非常に重要である。それらの元素の存在のために、希土類はほとんど酸化物に変化されず、したがって、これらの元素の非常に高い割合は、最終材料において期待される磁気熱量の機能を果たすことができる。したがって、これらの還元元素は、溶解物に意図的に加えられて、希土類の酸化部分よりはむしろ、最終材料中に還元材料の一部を保つ危険性を伴いながら、還元材料の酸化物を形成し、それによって製造収率を満足度の低いものとし、最終磁気熱量の性能を著しく低下する。

40

【0030】

さらに、これらの元素は強い還元剤であり、また、1000より高い温度で希土類による溶解炉のろつぼのセラミックレンガの減少を制限し、それによって、製造方法の原料歩留まりおよび目標組成の正確な達成をさらに改善する。

50

【0031】

I は、酸素および硫黄から選択される 1 つまたは 2 つの元素を表す。これらの元素は、溶解および凝固の間に希土類と容易に化合し、したがって、磁気熱量の容量に関する希土類を無効にするので、これらの元素は有害である。したがって、これらの含有量は最小限に制限されるべきである。これは、特に、純粋原料を使用することにより、また、真空溶解や制御雰囲気下での溶解または保護還元エレクトロスラグ溶解などの製造方法を使用することによって得ることができる。また、低温非酸化性（水素などの不活性ガスや還元ガス、または低温での炭素や窒素などの非酸化性ガス）で化学均質化熱処理を行うことも可能である。

【0032】

10

本発明による合金は、炭素、窒素および水素から選択される低温で拡散する 1 つまたは複数の格子間元素を含む。炭素および窒素は、溶解物中の酸素の活性を制限する特定の動作をする脱酸素素であり、それによって、その際に、希土類の酸化を制限し、したがって、固体物の目標組成と実際の組成との間の組成のドリフトを有効に低減する。炭素はこの脱酸素素のために選択され、最小限の 0.01 重量% が常に分離状態で前駆体に残り、それによって式 2 を満足する。しかし、その含有量は、過剰の炭化物の形成を回避するために 1 重量% に制限される。

【0033】

さらに、炭素、窒素および水素は、本発明による材料の磁気熱量特性に影響する。この影響はより十分に研究されており、図 1 から図 3 の形態で説明される。

20

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】合金 $TR_1 (Fe_x Si_{1-x})_{1.3} Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ についての 5 T の磁場での温度 T に応じる磁気磁化 M の変化である。

【図 2】水素化物合金 $La (Fe_x Si_{1-x})_{1.3} H_y Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ についての 5 T の磁場での温度 T に応じる磁気エントロピーの変化である。

【図 3】窒化物合金 $La Fe_{1.1.7} Si_{1.1.3} N_{1.3} Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ についての 1 ~ 5 T までの様々な磁場での温度 T に応じる磁気エントロピーの変化である。

【図 4】合金 $La Fe_{1.1.3} Co_{0.4} Si_{1.3.1} Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ 、 $La Fe_{1.1.1} Co_{0.6} Si_{1.3.1} Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ 、 $La Fe_{1.1.1} Co_{0.8} Si_{1.1.1} Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ 、 $La Fe_{1.1} Co_{0.9} Si_{1.1} Ca_{0.0006} O_{0.0088}$ （図中それぞれ左から右）についての 5 T の磁場での温度 T に応じる磁気エントロピーの変化を示す。

30

【図 5】温度 T_{tr} が他の成分に対して相殺されるように注意深く選択される。

【発明を実施するための形態】

【0035】

図 1 は、格子間元素（C、N、H）を含まない材料において、有利な磁気熱量性能が得られる狭い範囲（ $x = 0.90 \sim 0.87$ ）で Fe / Si 比率が変化する場合、遷移温度 T_{tr} が 220 K に達しないことを示す。したがって、これらの元素を加えることが必要である。

40

【0036】

図 2 は、磁気熱量性能を極めて適度に下げながら、含有量の高い水素の挿入が 200 から 340 K に実質的に遷移温度 T_{tr} を上げることを示す。

【0037】

図 3 は、MCE 作動温度範囲（2 T で $\Delta T_{LMH} = 60 K$ ）を相当に拡大しながら、含有量の高い窒素の挿入が 200 から 230 K に遷移温度 T_{tr} を適度に上げることを示す。したがって、磁気遷移温度および磁気熱量効果の温度範囲は、有利に、窒素の挿入および窒化物の形成によって変えることができる。これは、多少窒化される単一の前駆体合金を使用することによって、非常に広い温度間隔で、例えば、210 ~ 330 K で磁気冷凍

50

を制御する役目をする。

【0038】

このようにして、磁気熱量効果が大気温度より高い温度で引き起こされ得る。さらに、窒化物で得られた磁気熱量効果は、常に出発未窒化前駆体合金で引き起こされる効果より大きい。

【0039】

さらに、本発明者らは、これらの格子間元素の存在に加えて、少なくとも220 Kの遷移温度 T_{tr} を確実にするために、本発明による合金の組成が次の式を満足しなければならないことも発見した：

$$6.143b(13(1-x)) + 4.437y[1 - 0.0614(d+e)] \quad 1 \quad 10$$

【0040】

一般化学式によって示されるように、本発明による合金中の鉄は、コバルトによって置換され得る。図4に示されるように、コバルトの影響がより詳細に研究され、図4は、合金 $LaFe_{1.1.3}Co_{0.4}Si_{1.31}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ 、 $LaFe_{1.1.1}Co_{0.6}Si_{1.31}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ 、 $LaFe_{1.1.1}Co_{0.8}Si_{1.11}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ 、 $LaFe_{1.1}Co_{0.9}Si_{1.1}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ （図中それぞれ左から右）についての5 Tの磁場での温度Tに依る磁気エントロピーの変化を示す。

【0041】

合金中の3.4%～7.6%の鉄がコバルトによって置換される場合、磁気熱量性能をわずかに下げながら、遷移温度 T_{tr} は240から295 Kに増加することが分かる。したがって、コバルトによる鉄の置換は、より良好な制御に役立ち、大気温度にキュリー温度を増加させ、それによって、240から300 Kの広い冷凍範囲を冷媒の磁気熱量効果でカバーし、それは、ガドリニウムなどの先行技術材料もはるかに優れたままである。

【0042】

有利には、本発明による材料は、1000 μm未満、好ましくは500 μm未満、さらに好ましくは200 μm未満、さらに好ましくは100 μm未満のサイズを有する粒子から形成された粉末の形態であってもよい。これは、小さな粒子が、熱交換、特に、熱伝導流体への負の熱の急速な抽出を促進する材料を得る役目をするからである。この目的のために、本発明による材料は、例えば、この粉末を多量に有機バインダー、プラスチック、植物体または金属と混合して混合物を形成することによって、薄板またはワイヤの形態で使用されることもできる。

【0043】

本発明による材料の工業的用途について、前駆体合金の組成は、理論的目標に対して同一で正確に得られなければならない。調製方法は、すべての点で化合物の化学量論比を得るために、完全に粒子を化学的に均質化する必要性、それによって期待される磁気熱量性能と適合しなければならない。

【0044】

インゴットを製造し、その後の粉碎研磨による製造方法の第1の代替手段を使用されることもできる。インゴットは、インゴットを鑄造するための真空（または不活性ガス）誘導溶解または保護エレクトロスラグ溶解、次いで任意にインゴットの電極スラグ再溶解（ESR）または真空アーク再溶解（VAR）によって製造される。製造された材料は前駆体と称せられ、炭素、水素および/または窒素を例外として、すべての元素に関する最終目標組成を有し、元素の最終値は、拡散後処理中に調整されることとなる。

【0045】

次いで、高温熱処理が、空気中でまたは保護ガス下で化学的均質化のために行われ（1100～1400、10時間～10日）、この処理は、後にインゴットではなく粉末に行われることもできる。この処理の特定の目的は、遊離鉄またはコバルト（すなわち、本発明による化合物に組み入れられていない）を数原子パーセント以下（一般的に5原子%未満）に低減し、それによって所望の磁気熱量性能を得ることである。

【 0 0 4 6 】

このインゴットは、次いで粉砕機によってブロックに粉砕され、次いで高エネルギー粉砕機によってミリメートル未満の大きさの粒子に粉砕される。

【 0 0 4 7 】

多くの考えられる代替手段が、インゴットまたはブロックから粉末に機械的に変形するために検討されてもよく、特に、

衝撃粉砕、

粒子と可動部との磨耗（粒子間摩擦）、

自己衝撃（2つの噴流の粉末が互いに対して発射される）による磨耗、

冷却ガスの流れによって目標上で破裂するために粒子を送る冷却噴流技術、

メカニカルアリエーション「mechanical attrition」と称する高エネルギー磨耗

剪断（研磨粉砕によって）、

圧縮。

【 0 0 4 8 】

本発明による方法の1つの有利な代替手段は、インゴットの調製および鑄造後の高温熱処理を取り除くことにあり、高温熱処理は、時間を非常に消費するので非製造的である。これは、特に、以下に説明される1つの操作または他の操作によって達成され得、それらの操作は別々にまたは組み合わせて使用される：

1300 より高い温度であるが融点より低い温度（液相線に近い）で、24時間未満、新たに凝固されたインゴットを維持する、

インゴット鑄造の間、および凝固の間に電磁気攪拌を行う、

その第1の凝固後のインゴットが液体状態に少なくとも部分的に戻り、次いで、インゴットを再び凝固するようにインゴットを1300 より高い温度に加熱し、それによって、連続温度往復によって均質化する。

【 0 0 4 9 】

したがって、この代替手段は、本発明によるインゴットの高周波溶解によるテストを行ない、次いで、所定の時間、融点（約1350）よりすぐ下の温度でこれらのインゴットを保持することによってテストされた。

【 0 0 5 0 】

したがって、2時間の熱処理の間で、結果生じる遊離鉄含有量は4～5原子%に近く、4時間で2原子%だけ近づき、非常に有利である。より長いアニールは、なおさらこの含有量を低減する。

【 0 0 5 1 】

この代替手段は、特に、溶解直後に適用された短時間の熱処理に基づいて、本発明による非常にハイグレードな多量の化合物を迅速に製造することに役立つ。

【 0 0 5 2 】

調製後の高温熱処理を取り除くための本発明による方法の他の有利な代替手段は、鑄造時のインゴットの段階から中間粉砕状態（ミリメートルの大きさまたはミリメートル未満の大きさ）に直接進み、次いで、水素下で「か焼」と称せられる特有の処理を行うことにあり、インゴットを小さなサイズの粒子（一般的に1000 μmより小さい）に変形し、粒子を完全または部分的に水素化し、化学的均質化を容易で急速に可能とする。それによって、炭素および/または窒素の任意の後の拡散も促進される。

【 0 0 5 3 】

水素下でのこのか焼アニールは、一般に1気圧より高い（好ましくは3気圧より高い）水素圧力下で、300 より低い温度、好ましくは200～250 の温度で行われなければならない、微細な粉末を得る役目をする。

【 0 0 5 4 】

次いで、後熱処理が任意に適用されて、400 より低い温度でのアニールによって炭素および/または窒素を挿入することによって特性を調整することができる。それにもか

10

20

30

40

50

かわらず、この処理は、鉄（またはコバルト）の化合物の偏析（*demixing*）反応がランタン窒化物または炭化物が形成される割合で発生することを防止しながら、炭素および窒素の挿入を可能にするために十分に急速でなければならない。

【0055】

軽い元素は界面伝搬によって拡散するので、挿入反応は、より良好な動態によって、390 から、および410 で始まる偏析反応の発生の前に完了するので、か焼によって得られる微細粒子を使用することは、より安全に作動するのに適切である。

【0056】

したがって、炭素や窒素との直接反応の間よりも不純物としての鉄が2分の1から3分の1のハイグレードな炭化物および窒化物を調製することが可能であり、粒子のサイズが低減されると、挿入反応が完了される前に偏析反応の開始が防止される。

【0057】

製造方法の他の代替手段が、真空誘導溶解またはエレクトロスラグ溶解による高周波溶解から出る熔融金属または予め準備された電極からでも粉末に微粒化することによって使用されることもできる。

【0058】

したがって、他の考えられる微粒化代替手段が検討され得る：

ガスによる微粒化：熔融金属は、真空または保護ガス下で圧力をかけてチャンバに注入され、高速ガス噴流と強く作用して、急速冷却された微細な気化小滴を生成する、

液体による微粒化：高速ガスが高压液体噴流で置換された前の場合と同一である、

カソードが回転アソードの端部に面する状態でアークプラズマを形成することによって、本発明による材料の合金からなるあらかじめ準備された回転電極による遠心微粒化、

回転アソードによる微粒化の考えられる代替手段；回転ディスク、回転るつぽ、振動電極、

溶解物の破裂（*melt explosion*）。

【0059】

微粒化に近い手段によって、つまり、形成される粒子またはストリップまたはワイヤの少なくとも1つの方向に沿った熔融金属の激しい冷却（超急冷）による製造方法の第3の代替手段が使用されることもできる。以下のものが使用され得る：

ホイール急冷：アモルファス製品または微結晶化材料を薄いストリップ（20～50 μm）に製造するためのよく知られている技術、

水急冷：アモルファス製品または微結晶化材料を小径ワイヤ（20～50 μm）に製造するためのよく知られている技術、

冷却または液化ガス急冷。

【0060】

本発明を行うために使用される方法にかかわらず、遷移温度 T_{tr} を所望の値に正確に調整する後処理（*post-method*）から、最後に分けられた部分（前駆体と称せられる）における材料の調製が分離される技術を使用することが好ましい。したがって、製造は、調製の問題が T_{tr} を調整する後処理によって大部分扱われることができるのでかなりしっかりしている。

【0061】

この後処理は、拡散種（C、N、H）の熱処理の低温方法からなってもよく、拡散種は、処理の最初の部分から出る予め化学的に均質である粒子上の固体ガス反応によって得られる。

【0062】

したがって、窒化物は、分子窒素またはアンモニアを使用することによって固体ガス反応によって製造され得る。反応は、粉状材料に行なわれることが好ましく、300～400 の温度間隔で行われることが好ましい。

【0063】

テスト

合金前駆体が、高周波真空誘導溶解によって溶解することによって調製され、次いで、真空下で微粒化される。このように得られた粉末は、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の直径を有し、化学偏析が低い粒子の粉末であり、次いで、純水素下で、 1200 で5時間均質化熱処理が施されて、一連の前駆体材料を得る。

【0064】

表1は、前駆体材料に炭素および/または窒素および/または水素拡散処理が施される前の、前駆体材料の組成に関する情報を提供する。

【表1】

表1—前駆体の組成

番号	種類	前駆体	T_{tr} (K)
1	比較	$\text{La}_1[\text{Fe}_{0.87}\text{Si}_{0.13}]_{13}(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_{0.01}$ $\text{Ca}_{0.001}\text{O}_{0.0025}$	<u>210</u>
2	本発明	$\text{La}_1[\text{Fe}_{0.87}\text{Si}_{0.13}]_{13}(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_{0.01}$ $\text{Ca}_{0.0012}\text{O}_{0.0033}$	252
3	本発明	$\text{La}_1[\text{Fe}_{0.87}\text{Si}_{0.13}]_{13}(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_{0.01}$ $\text{Ca}_{0.0017}\text{O}_{0.0037}$	338
4	比較	$\text{La}_{0.96}[\text{Fe}_{0.87}\text{Si}_{0.13}]_{13}(\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.2})_{0.01}$ $\text{Ca}_{0.00006}\text{O}_{0.0088}$	331

【0065】

材料は、前駆体状態で残余の炭素および窒素含有量を既を含むことが観察され、それは溶解物中の酸素活量、したがって、希土類、カルシウムまたはマグネシウムなどのほとんどの還元元素の溶解物中での深刻な酸化を制限する役目をする。

【0066】

粉末は、次いで、 $300 \sim 400$ で、 N_2 下で低温窒化処理が施される、または関係する合金によって数時間、 $200 \sim 300$ で水素化される。

【0067】

前駆体粉末は既に炭素および窒素を含むので、低い温度または中間温度での後の窒化処理または水素化処理が、最終粉末にその最終組成を付与する役目をし、その最終組成は表2に示されている。

【表2】

表2—最終組成

合金番号	種類	一般化学式の係数											式 1	式 2
		a	a'	b	b'	x	c	d	e	y	z	f		
1	比較	0	0	0	0	0.13	0	0.8	0.2	0.01	0.001	0.0025	<u>0.042</u>	0.008
2	本発明	0	0	0	0	0.13	0	0.008	0.992	1	0.0012	0.0033	4.16	0.008
3	本発明	0	0	0	0	0.13	0	0.008	0.002	1.3	0.0017	0.0037	5.76	0.0104
4	比較	0	0	0	0	0.13	0	0.008	0.002	1.3	<u>0.00006</u>	0.0088	5.76	0.0104

【0068】

本発明による材料は、次いで、それらの磁気熱量特性を調べるためにテストが施され、特に、時間TおよびエンタルピーHに応じてそれらの磁化曲線Mが決まった。

【0069】

磁化曲線M(T, H)が抽出磁力計を使用して得られ、抽出磁力計は、装置によって $1.5 \sim 300 \text{ K}$ または $300 \sim 900 \text{ K}$ の温度範囲を走査することができる。粉末試料は、非磁性オーステナイト系ステンレス鋼シリンダ内で圧縮され、超伝導コイルの磁場に置

かれ、直列に設けられた２つのコイル（反対方向の磁束を検知する）からなる磁束検知装置内を移動される。１つの測定コイルの中心から第２のコイルの中心までのサンプルの移動中に、サンプルの磁化 M に比例した誘導電圧が積分される。

【 ０ ０ ７ ０ 】

こうして得られた $M(T, H)$ 曲線に基づいて、エントロピー値 $\Delta S_m(T)$ は、
【数 ２】

$$\Delta S_m = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH$$

10

を使用して数値積分法によって決まる。

【 ０ ０ ７ １ 】

テスト結果は表 ３ に示される。

【表 ３】

表 ３－結果

合金番号	種類	目標組成に関する不均衡	るつぼ壁への RE 酸化物の 堆積	2 T での測定			RCP (J/kg)
				T_{tr} (°K)	ΔT_{LMH} (°K)	ΔS_{max} (J/kg·K)	
1	比較	1	非常に低い	210	14.4	12.5	180
2	本発明	1	0	252	72	2.1	151
3	本発明	1	0	338	11	11.5	126.5
4	比較	0.96	高い	331	16	3.5	54

20

【 ０ ０ ７ ２ 】

コバルトがない状態で、遷移が 220 K より高い温度で生じるためには最小限の窒素や水素が必要であることが分かり、これはまた式 1 によって本発明において説明される。合金 1 は、220 K の温度が少量すぎる炭素および窒素の存在下で到達され得ず、一方、カルシウムは、希土類をごくわずかに酸化させるとともに、目標組成、したがって最適の磁気熱量性能をも正確に得るのに十分であることを示す。

30

【 ０ ０ ７ ３ 】

最小限のカルシウムは、例えば、実質的には、ランタンなどの希土類がすべて溶解物および凝固されたインゴットに残ることを確実にし、それによって、目標組成と得られた組成との非常に良好な一致、したがって良好な磁気熱量性能を可能とする。合金 No. 4 は、カルシウムをほとんど含まず、したがって、すべての希土類原子の数パーセントは酸化物の形態で見られ、磁気熱量特性に関して失われ、実質的な結果、希土類と置換格子の他の元素との比率 1 : 13 から外れ、磁気熱量特性の急激な低下が引き起こされる。

【 ０ ０ ７ ４ 】

合金 No. 4 の磁気熱量性能はさらに有利なままであることは留意されるべきであるが、工業的用途に対するその適格性の見地から、組成の広い変動性が単一の目標組成のために得られた状態（実際の偏差 / 目標偏差 : 0.96）で、過剰に低い含有量の還元元素は合金の信頼性を低くする。

40

【 ０ ０ ７ ５ 】

一方で、窒化および水素化が 220 K より高く遷移温度 T_{tr} を増加させ、他方では、この挙動は、溶解物の組成を安定させるとともに酸化物への希土類の一部の変化を防ぐために添加されたカルシウムの存在下で有効なままであることが観察されている。さらに、水素化は、作動温度範囲をわずかに低下する（14.4 K の代わりに 11 K）が、 T_{tr} を相当に増加させる（合金 No. 1 に比較して合金 No. 3 では 128 K まで）一方、窒化は、それどころか、わずかに遷移温度を上げる（42 K だけ）が、2 T 下の最大エントロピーが急激に減少する間に、相当に作動温度範囲を大きく拡大するが、材料の冷却能力

50

($RCP = \Delta T_{LMH} \cdot \Delta S_{max}$) は、実質的には変わらず (180 J/kg の代わりに 151)、水素化された材料よりさらに高い。

【0076】

次いで、第2の一連のテストが、炭化物含有量が高い材料で行われた。材料は、高周波真空誘導溶解によって調製され、インゴットに鑄造されて、高い化学偏析を生成する。インゴットは、次いで粉砕機でブロックとされ、次いで遠心粉砕機を使用してミリメートルの大きさの粒子とされる。粒子は、次いで24時間、アルゴン下で、 1300 で流動アルミナ床上で均質化熱処理が施される。化学的に均質化された粒子は、次いで $100 \pm 50 \mu\text{m}$ の直径を有する粉末に、より微細にすりつぶされ、次いで、10時間 800 より低い温度で CH_4 クラッキングによって低温浸炭熱処理が施される。

10

【0077】

得られた材料の最終組成は表4に示される。

【表4】

表4—最終組成

番号	種類	一般化学式の係数										
		a	a'	b	b'	x	c	d	e	y	z	f
5	比較	0	0	0	0	0.13	0	0.8	0.2	0.01	0.001	0.0025
6	比較	0	0	0	0	0.12	0	0.7	0.3	0.01	0.0012	0.0022
7	比較	0	0	0	0	0.10	0	0.9	0	0.01	0.0015	0.0031
8	本発明	0	0	0	0	0.13	0	0.98	0.02	1	0.0013	0.0026
9	比較	0.2	0	0	0	0.10	0	0.9	0	0.01	0.0013	0.0031
10	本発明	0.2	0	0	0	0.10	0	0.98	0.02	1	0.0018	0.0022
11	本発明	0.2	0	0	0	0.10	0	0.95	0.05	1.8	0.0011	0.0019
12	本発明	0	0	0	0	0.12	0	0.02	0.01	3.4	0.0012	0.0022
13	本発明	0	0	0.034	0	0.1	0	0.7	0.3	0.01	0.0012	0.0022
14	本発明	0	0	0.034	0	0.1	0	0.98	0.02	0.3	0.0024	0.0027
15	本発明	0	0	0.034	0	0.1	0	0.99	0.01	0.6	0.0018	0.0022
16	比較	0	0	0.034	0	0.1	0	0.97	0.03	0.6	0.00007	0.0022
17	本発明	0	0	0.05	0	0.1	0	0.75	0.25	0.01	0.0008	0.0029
18	比較	0	0	0.05	0	0.1	0	0.75	0.25	0.03	0.00008	0.0021
19	本発明	0	0	0.05	0	0.1	0	0.98	0.02	0.5	0.0015	0.0027
20	比較	0	0	0.05	0	0.1	0	0.99	0.01	0.5	0.00007	0.0024
21	本発明	0	0	0.067	0	0.09	0	0.7	0.3	0.01	0.0015	0.0018
22	本発明	0	0	0.067	0	0.09	0	0.97	0.03	0.1	0.0025	0.0024
23	本発明	0	0	0.075	0	0.09	0	0.7	0.3	0.01	0.0016	0.0028
24	本発明	0	0	0.075	0	0.09	0	0.97	0.03	0.1	0.0022	0.0022

20

30

40

【0078】

これらの材料は次いでテストされた。磁気特性 $M(T, H)$ はすでに述べたようにして行われた。得られた結果は表5に示される。

【表 5】

表 5—結果

合金 番号	種類	目標組成に関 する不均衡	るつぼ壁への R E 酸化物の堆積	2 T での測定			
				T_{tr} (K)	ΔT_{LMH} (K)	ΔS_{max} (J/kg·K)	RCP (J/kg)
5	比較	1	非常に低い	210	14.4	12.5	180
6	比較	1	0	202.5	9	17	153
7	比較	1	0	191	7	26.5	185.5
8	本発明	1	0	240	40	3.2	128
9	比較	1	0	183	6	8.5	51
10	本発明	1	0	256	18	8	144
11	本発明	1	非常に低い	313	27	7.5	202.5
12	本発明	1	非常に低い	341	12	13	156
13	本発明	1	非常に低い	240	10	13.5	135
14	本発明	1	0	250	20	10	200
15	本発明	1	0	258	32	8	256
16	比較	0.96	高い	258	32	8	256
17	本発明	1	非常に低い	265	13.5	10	135
18	比較	0.98	高い	265	13.5	10	135
19	本発明	1	0	299	31	6	186
20	比較	0.97	高い	299	31	6	186
21	本発明	1	0	283	13	10	130
22	本発明	1	0	287	20	8.5	170
23	本発明	1	0	295	14.5	8.5	123.25
24	本発明	1	0	301	22	8	176

【0079】

浸炭は、まだ浸炭されていない前駆体材料から始めて、遷移温度（190～210 K から一般的に 240～320 K）および温度範囲 ΔT （6～14 K から一般的に 18 K～40 K）を著しく上げることができ、一方、最大エントロピー交換された ΔS_{max} は、3 J/kg·K より高いままであることが観察される可能性がある。本発明は、主に、 T_{tr} に対する炭素の影響が、カルシウムが存在下で有効なままであることに寄与する。

【0080】

したがって、炉の耐火壁への希土類酸化物の堆積なしで、最適組成で溶解物中で安定化された目標組成を有する新規の高性能工業材料が得られ、したがって、前駆体の組成は、希土類と他の置換元素との最適比 1：13 を固定し、一方、後の低～中間温度炭素拡散アニールは T_{tr} を正確な目標値に調整する。

【0081】

このように、例えば、材料 No. 15 では、遷移（258 K）は 0 に非常に近く、したがって、冷凍用途には非常に適切であるのに対して、 ΔT は 32 K であり、約 60 K の冷凍機械用の有効な動作範囲を示し、システムの温度を著しく下げするために非常に有利であり、一方、磁気エントロピーは 7～10 J/kg·K のレベルで残っており、冷凍機械の効率には特に有効であることが分かる。

【0082】

比較例 No. 5～7 および 9 は、コバルトおよび / または十分な格子間元素（C、N、

H)の存在なしで、遷移温度が低すぎ($< 220\text{ K}$)、ある場合でさえ、作動温度範囲はあまりにも狭いことを明白に示す。

【0083】

最小限のカルシウムは、実質的には、ランタンなどの希土類がすべて溶解物および凝固されたインゴットに残ることを確実にし、したがって、目標組成と得られた組成との非常に近い一致、したがって良好な磁気熱量性能を可能とする。合金番号16、18および20はカルシウムをほとんど含まず、したがって、すべての希土類原子の数パーセントは酸化物の形態(るつぼ壁上の堆積物)で見られ、磁気熱量特性に関して失われ、実質的な結果、希土類と格子の他の置換元素との比率1:13から外れ、磁気熱量特性の急激な低下を引き起こす。

10

【0084】

合金番号16、18および20の磁気熱量性能は、さらに作動特性用の規格に関して、ただし工業用調製に対する適性に関して有利なままであり、組成の広い可変性が単一目録組成のために得られる状態で還元元素のそれらの過剰に低い含有量は、合金の信頼性を低下する(合金No.16、18および20の3つのテストにおいて1の代わりに0.96~0.98の実際/目標偏差)ことは留意されるべきである。

【0085】

本発明による材料は、各成分が、例えば、混合物の全重量の5~20%を占めることができる混合物の形態で使用され得る。この混合物の形成は、単一材料より広い全磁気熱量に寄与するために行われることが好ましく、各成分は、図5に示されるように、その温度 T_{tr} が他の成分に対して相殺されるように注意深く選択される。

20

【0086】

さらに、同じ前駆体材料で、異なる磁気熱量特性を有する種々様々の異なる製品を製造することができるので、したがって、本発明による磁気熱量材料は、熱処理後の拡散において格子間元素によってそれらの特性を調節することができる利点を有し、動作範囲を拡大するために任意に組み合わせることができる。

【0087】

したがって、同じ前駆体から製造された最終材料No.13、14および15の共同使用は、この場合、合金No.13($\text{La}_{0.966}\text{Co}_{0.034}\text{Si}_{0.1}\text{N}_{0.3}\text{Ca}_{0.0012}\text{O}_{0.0022}$)であってもよく、各3つの材料の動作範囲($T_{tr} - \Delta T_{LMH} \rightarrow T_{tr} + \Delta T_{LMH}$)を重なり合せて並置する役目をし、それによって、230 K~290 Kの連続温度範囲にわたって磁気熱量冷却を可能にし、多数の冷凍用途に適切である。

30

【表6】

合金番号	2 Tでの測定			
	T_{tr} (K)	ΔT_{LMH} (K)	ΔS_{max} (J/kg.K)	T_r での動作範囲 (K)
13	240	10	13.5	230→250
14	250	20	10	230→270
15	258	32	8	226→290

40

【0088】

したがって、本発明は、高い磁気熱量性能を有し、希土類還元剤 - 安定剤を導入することによって主な元素の組成比を正確に調節することによって工業的に、最適に、再現可能に製造することができる材料を提供し、その材料の性能は、格子間元素(C、N、H)を使用する拡散熱処理によって前駆体材料から調整され得る。さらに、希土類還元 - 安定元素は、磁気熱量性能を低下しない。

【0089】

50

本発明による材料は、冷凍設備を製造するために特に使用され得る。実際、活性磁気回復システムが開発されている。このシステムでは、磁気熱量効果の活性磁場は磁石によって生成され、磁界に対して反対方向に流れる熱伝導流体で熱気または冷気を交換する材料を移動する。これはすべて、例えば、熱力学的に効率的で工業的な、または自動的な冷蔵庫システムを検討する役目をする。

【 0 0 9 0 】

したがって、磁気熱量効果の原理を使用する冷蔵庫は、家庭内冷凍（個人の冷蔵庫）、多量売買（冷凍配列）でのような商用冷凍、工業冷凍（冷蔵倉庫）、技術的冷凍（ガス液化または低温）、および内蔵冷凍（電子部品またはモジュール）を意図した装置であってもよい。

【 0 0 9 1 】

さらに、同様に、ヒートポンプの技術において、本発明による材料を公知の用途に組み入れることが可能である。広い意味で言えば、これらの2つの種類の熱生成 / 交換（冷蔵庫、ヒートポンプ）は、したがって、車両、家およびアパート、すべての種類の建物および産業施設の温度調節に適用され得る。

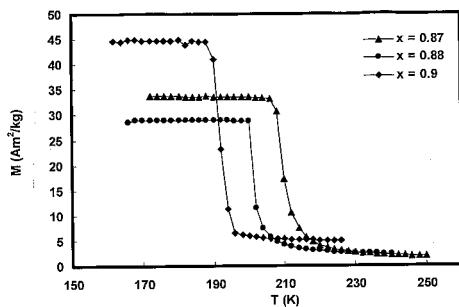
【 0 0 9 2 】

さらに、本発明による材料は、CVD、PVD、ゾル - ゲル、流動床タイプなどの任意の種類の方法によって得られたコーティングによって、熱伝導流体によって水の腐食から表面上で保護され得る。

10

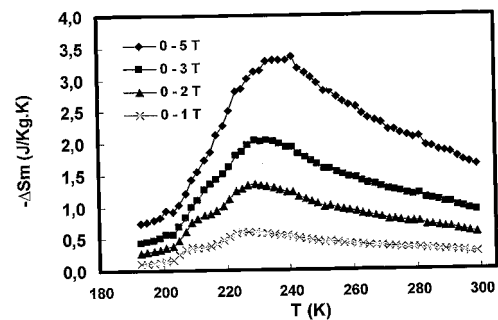
【 図 1 】

Figure 1



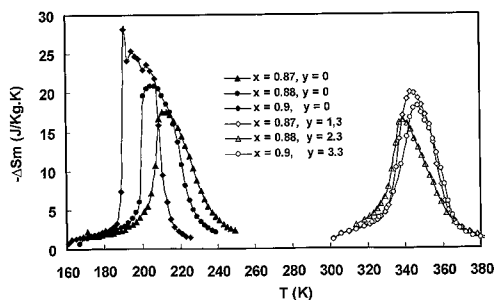
【 図 3 】

Figure 3



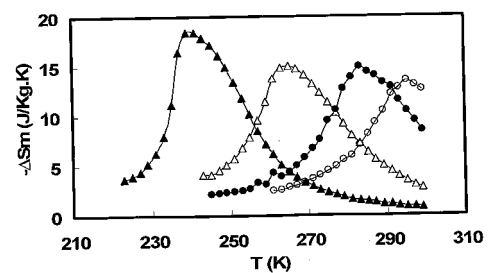
【 図 2 】

Figure 2



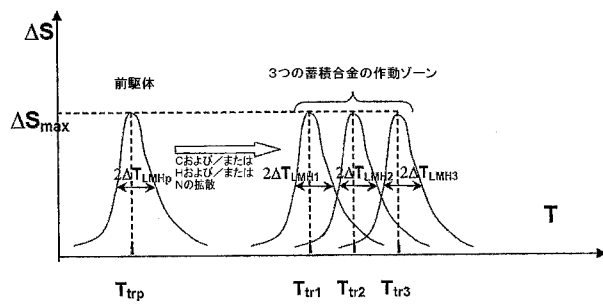
【 図 4 】

Figure 4



【図 5】

Figure 5



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 1 D 6/00 A

- (74)代理人 110001173
特許業務法人川口国際特許事務所
- (72)発明者 ウエツケル, テイエリイ
フランス国、5 8 0 0 0 ・ヌベール、リュ・ドウ・パリニイ、1 2 3
- (72)発明者 フレス, エルベ
フランス国、5 8 0 0 0 ・ヌベール、リュ・ロジエ・フビエル、2
- (72)発明者 バリ, モハメツド
フランス国、3 8 1 0 0 ・グルノーブル、アブニユ・エ・エスマナン・2 0、レジダンス・ユニベ
ルシタイル・オランピック・パティマン・アルマン
- (72)発明者 ドウ・ランゴ, パトリシア
フランス国、3 8 6 1 0 ・ジエール、リュ・ドウ・イゼール・3 2
- (72)発明者 フルシャール, ダニエル
フランス国、3 8 1 3 0 ・エシロル、アレ・シュリー、1 1
- (72)発明者 ジニユー, ダミアン
フランス国、3 8 7 0 0 ・ラ・トロンシエ、リュ・ドワイヤン・ゴス、2 1
- (72)発明者 ミラグリア, サルパトーレ
フランス国、3 8 0 0 0 ・グルノーブル、リュ・デイドロ、3 ・ビス
- (72)発明者 ロスカ, マリアナ
フランス国、3 8 0 0 0 ・グルノーブル、アブニユ・ドウ・ビジーユ、1 7
- (72)発明者 アルティガス・アラバ, ミゲル・ホセ
スペイン国、5 0 0 1 5 ・サラゴサ、アパオリヤーサ・1 5、ア・エレ・セタ・ベ

審査官 岸 智之

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 6 / 1 0 7 0 4 2 (W O , A 1)
特開2 0 0 3 - 0 9 6 5 4 7 (J P , A)
特開2 0 0 6 - 2 8 3 0 7 4 (J P , A)
特開2 0 0 5 - 1 1 3 2 0 9 (J P , A)
特開2 0 0 5 - 0 1 5 9 1 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 2 C 3 8 / 0 0
B 2 2 F 1 / 0 0
B 2 2 F 9 / 0 4
C 2 1 D 6 / 0 0