



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201113911 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099126669

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl.: *H01F1/147 (2006.01)*

H01F1/22 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/18 歐洲專利局

09168051.2

(71)申請人：荷蘭技術基金會 (荷蘭) TECHNOLOGY FOUNDATION STW (NL)

荷蘭

(72)發明人：瑞辛克 班尼 REESINK, BENNIE (NL)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 21 頁

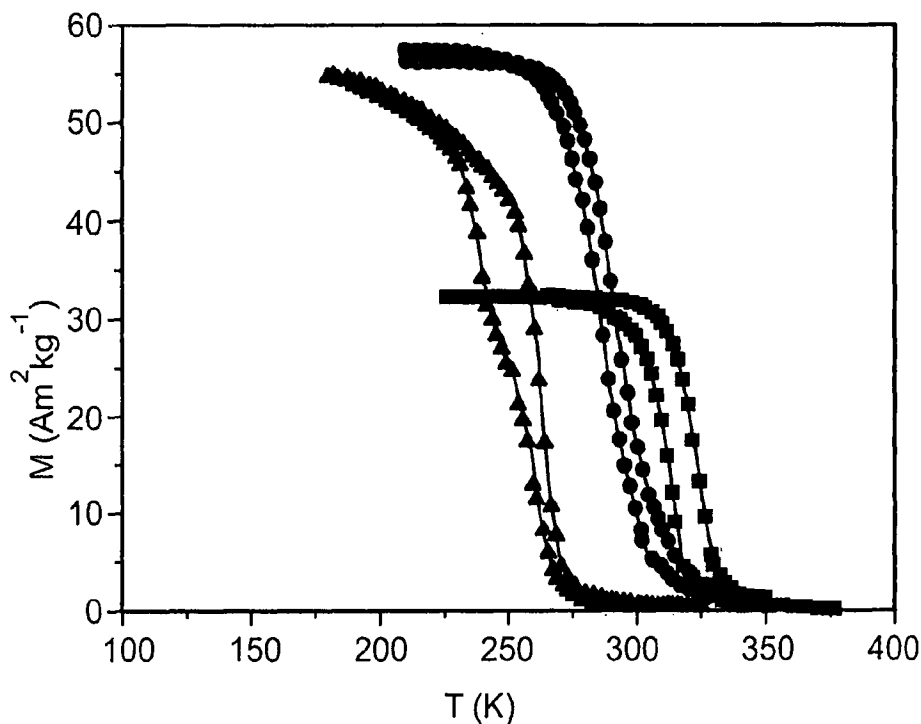
(54)名稱

多晶磁卡路里材料

POLYCRYSTALLINE MAGNETOCALORIC MATERIALS

(57)摘要

本發明闡述具有以下通式之多晶磁卡路里材料： $\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ge}_c\text{A}_x$ 其中，A 係 B 或 C $0 \leq x \leq 0.5$ ， $0.9 \leq a \leq 1.1$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $0.8 \leq c \leq 1.0$ ，其中，至多 30 mol% 之 Mn 或 Co 可由 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 置換，或至多 30 mol% 之 Mn、Co 或 Ge 可由空位置換，其中，在低於 -40°C 之溫度下存在斜方晶 TiNiSi 結構類型及六方 Ni_2In 結構類型之相。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201113911 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099126669

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl.: *H01F1/147 (2006.01)*

H01F1/22 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/18 歐洲專利局

09168051.2

(71)申請人：荷蘭技術基金會 (荷蘭) TECHNOLOGY FOUNDATION STW (NL)

荷蘭

(72)發明人：瑞辛克 班尼 REESINK, BENNIE (NL)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 21 頁

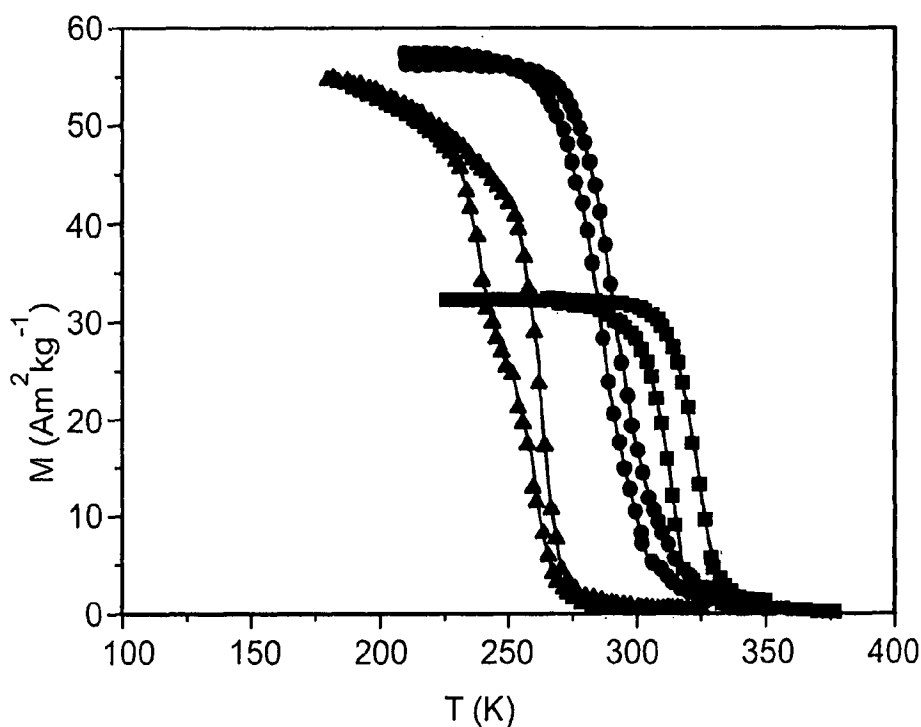
(54)名稱

多晶磁卡路里材料

POLYCRYSTALLINE MAGNETOCALORIC MATERIALS

(57)摘要

本發明闡述具有以下通式之多晶磁卡路里材料： $\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ge}_c\text{A}_x$ 其中，A 係 B 或 C $0 \leq x \leq 0.5$ ， $0.9 \leq a \leq 1.1$ ， $0.9 \leq b \leq 1.1$ ， $0.8 \leq c \leq 1.0$ ，其中，至多 30 mol% 之 Mn 或 Co 可由 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 置換，或至多 30 mol% 之 Mn、Co 或 Ge 可由空位置換，其中，在低於 -40°C 之溫度下存在斜方晶 TiNiSi 結構類型及六方 Ni_2In 結構類型之相。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於多晶磁卡路里材料、其製備方法及其在冷卻器、熱交換器或產生器、尤其冰箱中之用途。

【先前技術】

熱磁性材料(亦稱作磁卡路里材料)可用於在(例如)冰箱或空調單元、熱幫浦中進行冷卻，或用於直接自熱產生電力而不需要至機械能之轉換的中間環節。

該等材料大體上已為人所熟知且闡述於(例如)WO 2004/068512中。磁冷卻技術係基於磁卡路里效應(MCE)且可構成已知蒸氣循環冷卻方法之替代方法。在顯示磁卡路里效應之材料中，藉由外部磁場使隨機對準之磁矩對準可使得對材料進行加熱。該熱量可藉由熱轉移自MCE材料移至周圍大氣中。在隨後關斷或去除磁場時，磁矩恢復到隨機排列，從而使得材料冷卻至環境溫度以下。此效應可用於冷卻目的，亦參見Nature，第415卷，2002年1月10日，第150至152頁。通常，使用熱轉移介質(例如水)自磁卡路里材料去除熱量。

用於熱磁產生器之材料同樣基於磁卡路里效應。在顯示磁卡路里效應之材料中，藉由外部磁場使隨機對準之磁矩對準可使得對材料進行加熱。該熱量可藉由熱轉移自MCE材料釋放至周圍大氣中。在隨後關斷或去除磁場時，磁矩恢復到隨機對準狀態，從而使得將材料冷卻至環境溫度以下。此效應可主要用於冷卻目的，且其次用於將熱量轉化

成電能。

電能之磁卡路里產生涉及磁加熱及冷卻。在最初提出概念時，人們將能量生成過程闡述為熱磁性能量生成。與Peltier或Seebeck型裝置相比，該等磁卡路里裝置可具有明顯更高之能量效率。

對於此物理現象之研究始於19世紀後期，當時，兩位科學家Tesla及Edison提出申請關於熱磁產生器之專利。在1984年，Kirol闡述多種可能之應用並實施其熱動力學分析。那時，人們認為釷係用於接近室溫之應用的潛在材料。

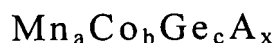
熱磁電產生器由(例如)N. Tesla闡述於US 428,057中。其闡述鐵或其他磁性物質之磁性質可因加熱至特定溫度而被部分地或完全破壞或可消失。在冷卻過程中，磁性質得以恢復並返回起始狀態。此效應可用於生成電功率。在電導體曝露於變化之磁場中時，磁場變化會導致在導體中感應電流。舉例而言，在磁性材料由線圈環繞且然後在永磁場中加熱且然後冷卻時，在每一情形下，在加熱及冷卻過程中，在線圈中皆感應電流。此可將熱能轉化成電能而不用與機械功進行中間轉化。在Tesla所闡述之製程中，藉助烘箱或密閉壁爐來加熱鐵(作為磁性物質)且然後再次冷卻。

對於熱磁或磁卡路里應用，材料應容許進行有效熱交換以能夠達成高效率。在冷卻過程及電力產生過程中，熱磁性材料用於熱交換器中。

【發明內容】

本發明目標係提供具有較大磁卡路里效應之磁卡路里材料。

根據本發明，藉由具有以下通式之多晶磁卡路里材料來達成該目標：



其中：

A係B或C，即硼或碳，

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

其中，至多30 mol%之Mn或Co可由Fe、Ni、Cr、V或Cu置換，或至多30 mol%之Mn、Co或Ge可由空位置換，

其中，在低於-40°C之溫度下存在斜方晶TiNiSi結構類型及六方Ni₂In結構類型之相。

在本發明一實施例中， $2.8 < a+b+c < 3.2$ 或 $a+b+c=3$ 。A可為硼或碳。

【實施方式】

根據本發明已發現，存在斜方晶TiNiSi結構類型相及彼等六方Ni₂In結構類型相之多晶磁卡路里材料顯示格外高之磁卡路里效應。該等材料在本質上係有效之雙相磁卡路里材料。較佳地，於多晶磁卡路里材料中存在至少5重量%、更佳至少10重量%、尤其至少15重量%之所提及兩相。

與本發明材料相比，僅包括一種指定相之彼等材料僅顯示較小磁卡路里效應。此情形愈加令人驚訝，此乃因通常認為單相材料具有更有利的使用性質。

以下兩類磁卡路里材料顯示此效應：MnCoGe類型之材料，該等係非化學計量的且顯示在Ge子晶格中有空位或在Co子晶格中有Fe、Ni、Cr、V或Cu取代。

此外，藉由硼作為間隙原子形成之MnCoGe結構(藉由向化學計量之MnCoGe中添加少量硼獲得)顯示較大磁卡路里效應。自間隙合金可觀察到最大磁卡路里效應。

調節比率可調節相變，由此可進而調節磁矩及磁卡路里效應。在高於居裏溫度(Curie temperature)時，材料通常以單相形式存在，但在低於居裏溫度時以雙相形式存在。

金屬間化合物MnCoGe在345 K之居裏溫度下以斜方晶TiNiSi結構類型形式進行結晶。MnCoGe顯示典型之二級磁相變。在磁場變化為5 T時，MnCoGe之等溫磁熵變為約 $5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。預計藉由其他元素置換Co將使磁矩及居裏溫度二者降低。然而，已發現，根據本發明，斜方晶TiNiSi結構類型至六方Ni₂In結構類型之可能結構轉變可導致化合物具有較大磁卡路里效應。

在本發明之磁卡路里材料中，較佳地， $0.001 < x < 0.1$ 。更佳地，x值為0.01-0.05。

較佳地，如所指定，可置換至多25 mol%、更佳1-20 mol%、尤其3-10 mol%之Mn或Co。

用於本發明之熱磁性材料可以任一適宜方式製得。

可藉由以下方式來製備本發明之磁卡路里材料：對材料之起始元素或起始合金實施固相轉化或液相轉化，隨後冷卻，然後壓製，在惰性氣體氣氛下燒結並熱處理且隨後冷卻至室溫；或對起始元素或起始合金之熔體實施熔融紡絲。

舉例而言，藉由以下方式來製備：在球磨中對材料之起始元素或起始合金實施固相反應，隨後壓製，在惰性氣體氣氛下燒結並熱處理且隨後冷卻(例如緩慢冷卻)至室溫。此一製程闡述於(例如) J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107中。

亦可經由熔融紡絲進行處理。此使得元素分佈可能更均勻，從而改善磁卡路里效應；參見Rare Metals，第25卷，2006年10月，第544-549頁。在其中所闡述之製程中，首先在氫氣體氣氛中感應熔化起始元素，且然後在熔融狀態下經由噴嘴噴塗至旋轉之銅輥中。隨後，在1000°C下燒結並緩慢冷卻至室溫。

此外，可參考WO 2004/068512中之製備。

因此，製備熱磁性材料之方法較佳包括下列步驟：

- a) 以對應於固相及/或液相中基於金屬之材料的化學計量轉化化學元素及/或合金，
- b) 視需要將來自階段a)之反應產物轉化成固體，
- c) 對來自階段a)或b)之固體進行燒結及/或熱處理，
- d) 在至少100 K/s之冷卻速率下使來自階段c)之經燒結及/或熱處理固體驟冷。

在燒結及/或熱處理後基於金屬之材料並非緩慢冷卻至

環境溫度而是在較高冷卻速率下驟冷時，可顯著減少熱滯後且可達成較大磁卡路里效應。此冷卻速率為至少 100 K/s。冷卻速率較佳為 100-10000 K/s、更佳 200-1300 K/s。尤佳之冷卻速率為 300-1000 K/s。

可藉由任一適宜冷卻方法來達成驟冷，例如使用水或水性液體(例如冷卻水或冰/水混合物)來使固體驟冷。舉例而言，可將固體放置於冰冷卻水中。亦可使用過冷氣體(例如液氮)使固體驟冷。彼等熟習此項技術者已熟知用於驟冷之其他方法。本發明之優點在於可控及快速冷卻。

關於製備熱磁性材料之其他因素的重要性較低，前提係最終步驟包括使經燒結及/或熱處理固體在本發明之冷卻速率下驟冷。如上所述，該方法可用於製備任一適用於磁冷卻之熱磁性材料。

在該方法之步驟(a)中，以對應於固體或液相中熱磁性材料之化學計量來轉化後續熱磁性材料中存在之元素及/或合金。

較佳地，藉由以下方式實施階段a)中之反應：在密閉容器或擠出機中組合加熱元素及/或合金，或在球磨機中實施固相反應。尤佳地，尤其在球磨機中實施固相反應。此一反應大體上已為人所熟知；參見上述文件。通常，以粉狀形式及適宜重量比例混合後續熱磁性材料中存在之個別元素粉末或兩種或更多種個別元素之合金粉末。若需要，可另外將混合物研磨以獲得微晶粉末混合物。較佳地，在球磨機中加熱此粉末混合物，從而導致進一步粉碎以及良

好地混合，且導致該粉末混合物中之固相反應。另一選擇為，將個別元素作為粉末以選定之化學計量混合且然後熔化。

在密閉容器中進行組合加熱容許固定揮發性元素並控制化學計量。特定而言，在使用磷之情形下，在開放系統中此將更易於蒸發。

反應後，接著對固體實施燒結及/或熱處理，為此可提供一或多個中間步驟。舉例而言，可對在階段 a) 中獲得之固體實施成型，隨後進行燒結及/或熱處理。

另一選擇為，可將自球磨獲得之固體輸送至熔融紡絲過程。熔融紡絲過程本身已為人所熟知且闡述於(例如) Rare Metals，第 25 卷，2006 年 10 月，第 544-549 頁以及 WO 2004/068512 中。

在該等過程中，將在階段 a) 中獲得之組合物熔化並噴塗至旋轉中之冷金屬輥上。可藉助噴嘴上游處之高壓或噴嘴下游處之減壓來達成此噴塗。通常，使用旋轉之銅鼓或輥，若適宜，可另外將其冷卻。銅鼓之表面旋轉速度較佳為 10-40 m/s、尤其 20-30 m/s。在銅鼓上，液體組合物以較佳 10^2 - 10^7 K/s 之速率、更佳至少 10^4 K/s 之速率、尤其 0.5×10^6 - 2×10^6 K/s 之速率進行冷卻。

如同階段 a) 中之反應，熔融紡絲亦可在減壓或惰性氣體氣氛下實施。

熔融紡絲可達成高處理速率，此乃因可縮短隨後之燒結及熱處理時間。特定而言，在工業規模中，熱磁性材料之

製備由此變得經濟可行性顯著更高。噴霧乾燥亦獲得高處理速率。尤佳實施熔融紡絲。

另一選擇為，在階段b)中，可實施噴霧冷卻，其中將來自階段a)之組合物熔體噴塗至噴霧塔中。舉例而言，可另外冷卻噴霧塔。在噴霧塔中，經常可達成介於 10^3 - 10^5 K/s之間、尤其約 10^4 K/s之冷卻速率。

在階段c)中對固體實施燒結及/或熱處理，較佳地，首先在介於 800°C 至 1400°C 之間之溫度下進行燒結，且然後在介於 500°C 至 750°C 之間之溫度下進行熱處理。舉例而言然後可在介於 500°C 至 800°C 之間之溫度下實施燒結。對於成型本體/固體，燒結更佳地在介於 1000°C 至 1300°C 、尤其 1100°C 至 1300°C 之間之溫度下實施。熱處理可然後在(例如) 600 - 700°C 下實施。

燒結較佳實施1-50小時、更佳2-20小時、尤其5-15小時之時間。熱處理較佳實施10-100小時、更佳10-60小時、尤其30-50小時之時間。可根據材料將確切時間調節至符合實際需要。

在使用熔融紡絲過程之情形下，燒結或熱處理時間可顯著縮短至(例如)5分鐘至5小時、較佳10分鐘至1小時之時間。與原本10小時燒結及50小時熱處理之常見值相比，此過程可獲得較大時間優勢。

燒結/熱處理使顆粒邊緣部分熔化，從而將材料進一步壓製。

因此，階段b)中之熔化及快速冷卻可大大減小階段c)之

持續時間。此亦使得可連續製備熱磁性材料。

本發明之磁卡路里材料可用於任一適宜應用中。舉例而言，其可用於冷卻器、熱交換器或產生器中。其尤佳用於冰箱中。

藉由以下實例來詳細闡釋本發明。

實例

藉由光弧熔化自化學計量量之純元素來製備MnCoGe型多晶試樣。為獲得均相，將澆注試樣在500°C或800°C及500毫巴之氬氣氛下熱處理5天，且然後在室溫下於水中驟冷。藉由在室溫下對粉末試樣實施X射線散射分析來測定晶體結構。在量子設計MPMS2 Squid磁力計中測定DC磁化，該磁力計係在至多5 T之磁場中及5-400 K之溫度範圍內進行作業。

圖1展示在0.1 T磁場下測得之MnCoGe_{0.98}、Mn_{0.9}Fe_{0.1}CoGe及MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge之磁化的溫度依賴性(分別為正方形、圓及三角形)。僅對中間試樣進行熱處理。MnCoGe_{0.98}、Mn_{0.9}Fe_{0.1}CoGe及MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge之居裏溫度值為325 K、292 K及263 K。在自鐵磁性狀態向順磁性狀態轉變(對應於一級磁相變)時觀察到熱滯後。

圖2展示在室溫下測得之MnCoGe_{0.98}、Mn_{0.9}Fe_{0.1}CoGe及MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge的X射線結構圖案。對於臨界溫度顯著低於室溫之試樣，僅觀察到Ni₂In類型之單相之量值，此乃因量測溫度高於臨界溫度。強度係以任意單位繪製。

非化學計量MnCoGe化合物之磁性質匯總於下表1中。據

觀察，僅輕微改變磁矩即可使磁卡路里效應顯著增加。

表 1

	$T_c(K)$	$\Delta T_{hys}(K)$	$-\Delta S_m(JK^{-1}g^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 T$	$M_S(\mu_B/f.u.)$ $T = 5 K$
MnCoGe	345	0	5.0	4.0
MnCo _{0.9} Cu _{0.1} Ge	264	-	9.6	3.5
MnCo _{0.9} Ni _{0.1} Ge	302	-	9.2	3.8
MnCo _{0.95} Fe _{0.05} Ge	282	-	11.3	4.0
Mn _{0.97} Cr _{0.03} CoGe	304	-	11.0	3.8
Mn _{0.95} V _{0.05} CoGe	318	-	12.6	3.6
Mn _{0.90} Fe _{0.10} CoGe	291	-	12.6	3.7
MnCo _{0.97} Ge	289	-	11.0	3.9
MnCoGe _{0.98}	324	-	16.0	3.8
MnCo _{0.98} Cu _{0.02} Ge	322	1	6.5	4.10
MnCo _{0.96} Cu _{0.04} Ge	315	4	10.6	3.93
Mn _{0.96} Cr _{0.04} CoGe	317	10	28.5	3.65
Mn _{0.93} Cr _{0.07} CoGe	296	11	22.8	3.46
Mn _{0.91} Cr _{0.09} CoGe	278	10	20.7	3.38
MnCo _{0.92} Ni _{0.08} CoGe	321	11	21.8	3.76
MnCo _{0.86} Ni _{0.14} CoGe	327	10	24.7	3.72
MnCo _{0.83} Ni _{0.17} CoGe	308	6	21.7	3.58
MnFe _{0.03} Co _{0.97} Ge	306	7	18.8	3.00
Mn _{0.98} CoGe	302	11	30.2	3.96
MnCo _{0.97} Ge	327	5	21.3	4.06

向 MnCoGe 合金中添加多個硼原子可導致一級相變。在熱處理溫度接近 500°C 之情形下，MnCoGeB_x 化合物(其中 $x=0.01$ 、 0.02 及 0.03)之 X 射線繞射圖展示同時存在六角形及斜方晶結構。

已在 500°C 下進行熱處理之 MnCoGeB_{0.02} 的磁化曲線展示清晰的熱滯後。試樣另外可展示初始效應。第一冷卻及第一加熱之滯後為 32 K，但隨後之冷卻及加熱之滯後僅為 16 K。

在不同組合物中可觀察到極大磁卡路里效應。在磁場變

化 5 T 時，據觀察， $x=0.01$ 、鈷含量中具有 3% 空位且在 850°C 下對試樣進行熱處理之試樣具有 $67.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的最大值。

表 2 報告已在 850°C 下進行熱處理之 MnCoGeB_x 化合物的有序化溫度 (T_c)、熱滯後變化 (ΔT_{hys})、磁熵變 ($-\Delta S_m$) 及磁矩。

表 2

	$T_c(\text{K})$	$-\Delta T_{\text{hys}}(\text{K})$	$-\Delta S_m(\text{J K g}^{-1} \text{ K}^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 \text{ T}$	$M_S(\mu_B/\text{f.u.})$ $T = 5 \text{ K}$
$\text{MnCoGe (850}^\circ\text{C)}$	345	0	5.6	4.13
$\text{MnCoGeB}_{0.01} (850^\circ\text{C})$	344	2	12	3.80
$\text{MnCoGeB}_{0.02} (500^\circ\text{C})$	304	16	20.2	3.86
$\text{MnCoGeB}_{0.02} (850^\circ\text{C})$	286	14	47.3	3.86
$\text{MnCoGeB}_{0.03} (850^\circ\text{C})$	270	9	37.7	3.86
$\text{MnCo}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{GeB}_{0.02}$	316	10	43.9	4.13
$\text{MnCo}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{GeB}_{0.03}$	279	9	62.1	4.02
$\text{MnCo}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{GeB}_{0.02}$	308	12	48.6	3.96
$\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGeB}_{0.02}$	303	11	46.9	3.89
$\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{CoGeB}_{0.03}$	287	12	41.5	3.84
$\text{Mn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{CoGeB}_{0.02}$	297	12	50.0	3.73
$\text{MnCo}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{GeB}_{0.03}$	290	11	34.3	3.86
$\text{MnCo}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{GeB}_{0.02}$	329	11	44.3	4.09
$\text{MnCo}_{0.85}\text{Ni}_{0.14}\text{GeB}_{0.02}$	311	10	45.8	3.70
$\text{MnCo}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\text{GeB}_{0.02}$	304	11	46.4	3.84
$\text{MnFe}_{0.03}\text{Co}_{0.97}\text{GeB}_{0.02}$	327	11	44.3	4.05
$\text{Mn}_{0.98}\text{CoGeB}_{0.01}$	285	10	64.2	4.09
$\text{MnCo}_{0.97}\text{GeB}_{0.01}$	291	14	67.3	4.02
$\text{Mn}_{0.96}\text{Co}_{1.04}\text{GeB}_{0.01}$	328	5	28.7	3.64

【圖式簡單說明】

圖 1 展示在 0.1 T 磁場下測得之 $\text{MnCoGe}_{0.98}$ 、 $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CoGe}$ 及 $\text{MnCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}$ 之磁化的溫度依賴性(分別為正方形、圓及三角形)。僅對中間試樣進行熱處理。 $\text{MnCoGe}_{0.98}$ 、

$\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CoGe}$ 及 $\text{MnCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}$ 之居裏溫度值為325 K、292 K及263 K。在自鐵磁性狀態向順磁性狀態轉變(對應於一級磁相變)時觀察到熱滯後。

圖2展示在室溫下測得之 $\text{MnCoGe}_{0.98}$ 、 $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CoGe}$ 及 $\text{MnCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}$ 的X射線結構圖案。對於臨界溫度顯著低於室溫之試樣，僅觀察到 Ni_2In 類型之單相之量值，此乃因量測溫度高於臨界溫度。強度係以任意單位繪製。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99126669

※申請日：99.8.10

※IPC 分類：H01F 1/47 (2006.01)

H01F 1/22 (2006.01)

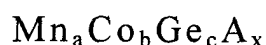
一、發明名稱：(中文/英文)

多晶磁卡路里材料

POLYCRYSTALLINE MAGNETOCALORIC MATERIALS

二、中文發明摘要：

本發明闡述具有以下通式之多晶磁卡路里材料：



其中，A係B或C

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

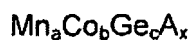
$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

其中，至多 30 mol% 之 Mn 或 Co 可由 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 置換，或至多 30 mol% 之 Mn、Co 或 Ge 可由空位置換，

其中，在低於 -40°C 之溫度下存在斜方晶 TiNiSi 結構類型及六方 Ni₂In 結構類型之相。

三、英文發明摘要：

What are described are polycrystalline magnetocaloric materials of the general formula



with A, B or C

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

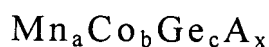
$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

where up to 30 mol% of the Mn or Co may be replaced by Fe, Ni, Cr, V or Cu or up to 30 mol% of the Mn, Co or Ge may be replaced by vacancies,

in which phases of the orthorhombic TiNiSi structure type and of the hexagonal Ni₂In structure type are present at a temperature below - 40°C.

七、申請專利範圍：

1. 一種多晶磁卡路里材料，其具有以下通式：



其中 A 係 B 或 C，

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

其中，至多 30 mol% 之 Mn 或 Co 可由 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 置換，或至多 30 mol% 之 Mn、Co 或 Ge 可由空位置換，

其中，在低於 -40°C 之溫度下存在斜方晶 TiNiSi 結構類型及六方 Ni₂In 結構類型之相。

2. 如請求項 1 之磁卡路里材料，其中 $0.001 < x < 0.1$ 。
3. 如請求項 2 之磁卡路里材料，其中 x 值為 0.01 至 0.05。
4. 如請求項 1 之磁卡路里材料，其中可如指示置換至多 25 mol% 之 Mn 或 Co。
5. 如請求項 4 之磁卡路里材料，其中如指示置換 1 至 20 mol%、較佳 3 至 10 mol% 之 Mn 或 Co。
6. 一種製備如請求項 1 至 5 中任一項之磁卡路里材料之方法，其係藉由以下方式製得：對用於該材料之起始元素或起始合金實施固相轉化或液相轉化，視需要冷卻，然後壓製，在惰性氣體氣氛下燒結並熱處理且隨後冷卻至室溫；或對該等起始元素或起始合金之熔體實施熔融紡絲。

7. 如請求項6之方法，其包括下列步驟：

a) 以對應於呈固相及/或液相之基於金屬之材料的化學計量轉化化學元素及/或合金，

b) 視需要將來自階段a)之反應產物轉化成固體，

c) 對來自階段a)或b)之該固體進行燒結及/或熱處理，

d) 在至少 100 K/s之冷卻速率下使來自階段c)之經燒結及/或熱處理之固體驟冷。

8. 如請求項1至5中任一項之磁卡路里材料，其係用於冷卻器、熱交換器或產生器中。

八、圖式：

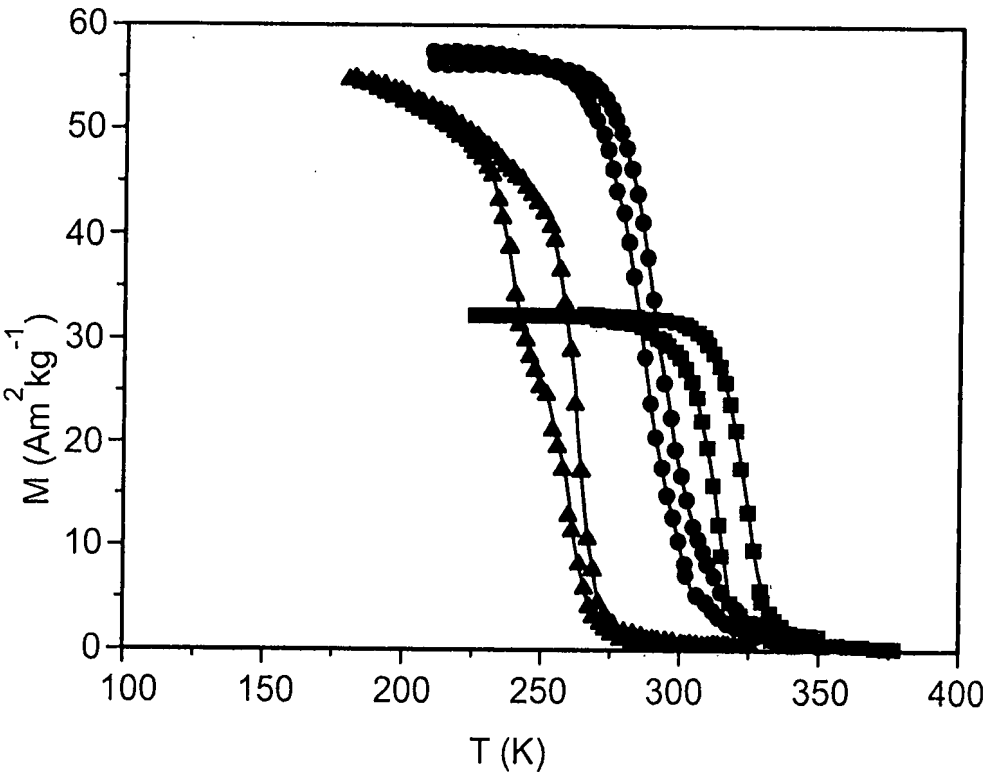


圖 1

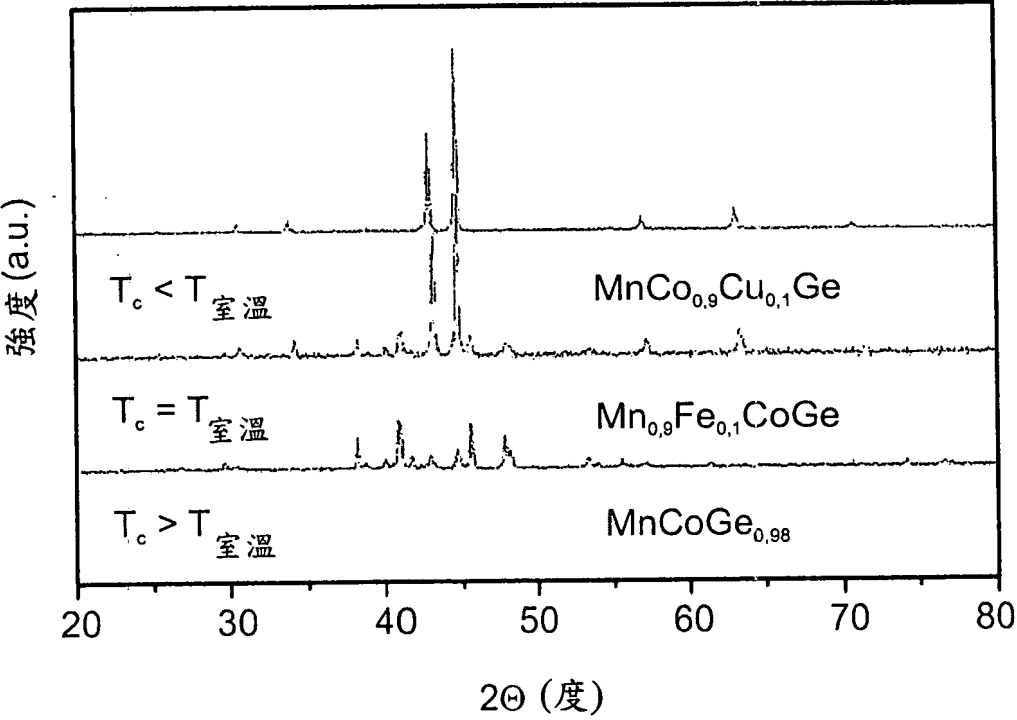


圖2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)