

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Februar 2011 (24.02.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/020826 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01F 1/01 (2006.01) C22C 22/00 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)

(74) Anwalt: FÉAUX DE LACROIX, Stefan; Isenbruck
Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Land-
straße 4, 68163 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/061962

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. August 2010 (17.08.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09168051.2 18. August 2009 (18.08.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): TECHNOLOGY FOUNDATION STW [NL/
NL]; Van Vollenhovenlaan 661, NL-3527 JP Utrecht
(NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REESINK, Bennie
[NL/NL]; Vosseveldseweg 25, NL-7107 AD Winterswijk-
Kotten (NL).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

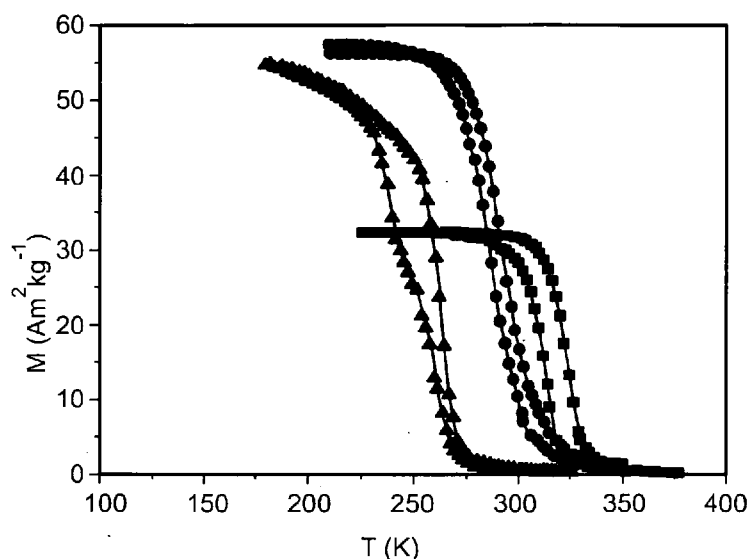
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYCRYSTALLINE MAGNETOCALORIC MATERIALS

(54) Bezeichnung : POLYKRISTALLINE MAGNETOKALORISCHE MATERIALIEN

FIG.1



(57) Abstract: The invention relates to polycrystalline magnetocaloric materials of the general formula $Mn_aCo_bGe_cA_x$ with A, B or C; $0 \leq x \leq 0.5$; $0.9 \leq a \leq 1.1$; $0.9 \leq b \leq 1.1$; $0.9 \leq c \leq 1.0$, wherein up to 30 mole % of Mn or Co may be replaced with Fe, Ni, Cr, V or Cu, or up to 30 mole % of Mn, Co or Ge may be replaced with vacancies, wherein phases of the orthorhombic $TiNiSi$ structure type and of the hexagonal Ni_2In structure type are present at temperatures below $-40^\circ C$.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben sind polykristalline magnetokalorische Materialien der allgemeinen Formel $Mn_aCo_bGe_cA_x$ mit A, B oder C; $0 \leq x \leq 0.5$; $0.9 \leq a \leq 1.1$; $0.9 \leq b \leq 1.1$; $0.9 \leq c \leq 1.0$ wobei bis zu 30 mol-% des Mn oder Co durch Fe, Ni, Cr, V oder Cu ersetzt sein können oder bis zu 30 mol % des Mn, Co oder Ge durch Leerstellen ersetzt sein können, in denen bei einer Temperatur unterhalb von $-40^\circ C$ Phasen des orthorhombischen $TiNiSi$ -Strukturtyps und des hexagonalen Ni_2In -Strukturtyps vorliegen.

WO 2011/020826 A1



Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Polykristalline magnetokalorische Materialien

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft polykristalline magnetokalorische Materialien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Kühlern, Wärmetauschern oder Generatoren, insbesondere Kühlschränken.

- 10 Thermomagnetische Materialien, auch als magnetokalorische Materialien bezeichnet, können zur Kühlung, beispielsweise in Kühlschränken oder Klimaanlage, in Wärmepumpen oder zur direkten Gewinnung von Strom aus Wärme ohne Zwischenschaltung einer Umwandlung in mechanische Energie eingesetzt werden.

- 15 Derartige Materialien sind prinzipiell bekannt und beispielsweise in WO 2004/068512 beschrieben. Die magnetischen Kühlungstechniken basieren auf dem magnetokalorischen Effekt (MCE) und können eine Alternative zu den bekannten Dampf-Kreislauf-Kühlverfahren darstellen. In einem Material, das einen magnetokalorischen Effekt zeigt, führt die Ausrichtung von zufällig orientierten magnetischen Momenten durch ein externes Magnetfeld zu einem Erwärmen des Materials. Diese Wärme kann vom MCE-
- 20 Material in die Umgebungsatmosphäre durch einen Wärmetransfer abgeführt werden. Wenn das Magnetfeld daraufhin abgestellt wird oder entfernt wird, gehen die magnetischen Momente wieder in eine Zufallsanordnung über, was zu einem Abkühlen des Materials unter Umgebungstemperatur führt. Dieser Effekt kann zu Kühlzwecken ausgenutzt werden, siehe auch Nature, Vol. 415, 10. Januar 2002, Seiten 150 bis 152.
- 25 Typischerweise wird ein Wärmetransfermedium wie Wasser zur Wärmeabfuhr aus dem magnetokalorischen Material eingesetzt.

- Die in thermomagnetischen Generatoren eingesetzten Materialien basieren ebenfalls auf dem magnetokalorischen Effekt. In einem Material, das einen magnetokalorischen
- 30 Effekt zeigt, führt die Ausrichtung von zufällig orientierten magnetischen Momenten durch ein externes Magnetfeld zu einem Erwärmen des Materials. Diese Wärme kann vom MCE-Material in die Umgebungsatmosphäre durch einen Wärmetransfer abgeführt werden. Wenn das Magnetfeld daraufhin abgestellt oder entfernt wird, gehen die magnetischen Momente wieder in eine Zufallsanordnung über, was zu einem Abkühlen
- 35 des Materials unter Umgebungstemperatur führt. Dieser Effekt kann einerseits zu Kühlzwecken ausgenutzt werden, andererseits, um Wärme in elektrische Energie umzuwandeln.

- Die magnetokalorische Erzeugung von elektrischer Energie ist verbunden mit der
- 40 magnetischen Heizung und Kühlung. In den Zeiten der ersten Konzipierung wurde das Verfahren zur Energieerzeugung als pyromagnetische Energieerzeugung beschrieben.

Verglichen mit Vorrichtungen der Peltier- oder Seebeck-Typs können diese magnetokalorischen Vorrichtungen eine wesentlich höhere Energieeffizienz aufweisen.

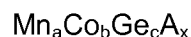
Die Forschung zu diesem physikalischen Phänomen begann im späten 19. Jahrhundert, als zwei Wissenschaftler, Tesla und Edison, pyromagnetische Generatoren zum Patent anmeldeten. Im Jahr 1984 beschrieb Kirol zahlreiche mögliche Anwendungen und führte thermodynamische Analysen davon durch. Damals wurde Gadolinium als ein potentiell Material für Anwendungen nahe Raumtemperatur angesehen.

Ein pyromagneto-elektrischer Generator ist beispielsweise von N. Tesla in US 428,057 beschrieben. Es ist angegeben, dass die magnetischen Eigenschaften von Eisen oder anderen magnetischen Substanzen teilweise oder ganz zerstört werden können oder verschwinden können durch Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur. Beim Abkühlen werden die magnetischen Eigenschaften wiederhergestellt und kehren in den Ausgangszustand zurück. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um elektrischen Strom zu erzeugen. Wird ein elektrischer Leiter einem variierenden Magnetfeld ausgesetzt, führen die Veränderungen des Magnetfelds zur Induzierung eines elektrischen Stroms im Leiter. Wird beispielsweise das magnetische Material von einer Spule umschlossen und sodann in einem permanenten Magnetfeld erhitzt und nachfolgend abgekühlt, so wird jeweils beim Aufwärmen und Abkühlen ein elektrischer Strom in der Spule induziert. Hierdurch kann Wärmeenergie in elektrische Energie umgewandelt werden, ohne dass zwischenzeitlich eine Umwandlung in mechanischer Arbeit erfolgt. In dem von Tesla beschriebenen Verfahren wird Eisen als magnetische Substanz über einen Ofen oder eine geschlossene Feuerstelle erhitzt und nachfolgend wieder abgekühlt.

Für die thermomagnetischen oder magnetokalorischen Anwendungen sollte das Material einen effizienten Wärmeaustausch zulassen, um hohe Wirkungsgrade erreichen zu können. Sowohl bei der Kühlung als auch bei der Stromerzeugung wird das thermomagnetische Material in einem Wärmetauscher eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung magnetokalorischer Materialien mit großem magnetokalorischen Effekt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch polykristalline magnetokalorische Materialien der allgemeinen Formel



mit

A; B oder C, d. h. Bor oder Kohlenstoff

$$0 \leq x \leq 0,5,$$

$$0,9 \leq a \leq 1,1$$

$$0,9 \leq b \leq 1,1$$

5

$$0,9 \leq c \leq 1,0$$

10

wobei bis zu 30 mol-% des Mn oder Co durch Fe, Ni, Cr, V oder Cu ersetzt sein können, oder bis zu 30 mol% des Mn, Co oder Ge durch Leerstellen ersetzt sein können,

in denen bei einer Temperatur unterhalb von -40°C Phasen des orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyps und des hexagonalen Ni_2In -Strukturtyps vorliegen.

15

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist $2,8 < a + b + c < 3,2$ oder $a + b + c = 3$. A kann Bor oder Kohlenstoff bedeuten.

20

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass polykristalline magnetokalorische Materialien, in denen sowohl Phasen des orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyps als auch des hexagonalen Ni_2In -Strukturtyps vorliegen, einen unerwartet hohen magnetokalorischen Effekt zeigen. Es handelt sich quasi um intrinsisch zweiphasige magnetokalorische Materialien. Von beiden genannten Phasen liegen in den polykristallinen magnetokalorischen Materialien vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 15 Gew.-% vor.

25

Im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Materialien zeigen solche Materialien, die nur eine der angegebenen Phasen aufweisen, nur geringe magnetokalorische Effekte. Dies ist umso erstaunlicher, als normalerweise davon ausgegangen wird, dass einphasige Materialien günstigere Anwendungseigenschaften aufweisen.

30

Zwei Arten von magnetokalorischen Materialien zeigen diesen Effekt: Materialien des MnCoGe-Typs, die nicht stöchiometrisch sind und entweder Leerstellen im Ge-Untergitter oder Fe-, Ni-, Cr-, V- oder Cu-Substitutionen im Co-Untergitter zeigen. Zudem zeigen durch Bor als Zwischengitteratome gebildete MnCoGe-Strukturen, die durch Zugabe geringer Mengen von Bor zu stöchiometrischem MnCoGe erhalten werden, große magnetokalorische Effekte. Die größten magnetokalorischen Effekte werden für interstitielle Legierungen beobachtet.

35

40

Durch die Einstellung der Mengenverhältnisse können die Phasenübergänge eingestellt werden, wodurch wiederum die magnetischen Momente und der magnetokalorische Effekt eingestellt werden können. Oberhalb der Curie-Temperatur liegen die Materialien in der Regel einphasig vor, unterhalb der Curie-Temperatur jedoch zweiphasig.

Die intermetallische Verbindung MnCoGe kristallisiert im orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyp mit einer Curie-Temperatur von 345 K. MnCoGe zeigt einen typischen magnetischen Phasenübergang der zweiten Ordnung. Unter einer magnetischen Feld-
5 änderung von 5 T beträgt die isotherme magnetische Entropie-Veränderung von MnCoGe etwa $5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Es wäre zu erwarten gewesen, dass beim Ersetzen von Co durch andere Elemente sowohl das magnetische Moment als auch die Curie-Temperatur herabgesetzt würden. Erfindungsgemäß wurde jedoch gefunden, dass der mögliche strukturelle Übergang vom orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyp zum hexagonalen Ni_2In -Strukturtyp zu großen magnetokalorischen Effekten in den Verbindungen
10 führt.

In den erfindungsgemäßen magnetokalorischen Materialien ist bevorzugt $0,001 < x < 0,1$. Besonders bevorzugt hat x den Wert 0,01 bis 0,05.

15 Bevorzugt sind bis zu 25 mol-% des Mn oder Co wie angegeben ersetzt, besonders bevorzugt 1 bis 20 mol-%, insbesondere 3 bis 10 mol-%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten thermomagnetischen Materialien können in beliebiger geeigneter Weise hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen magnetokalorischen Materialien können hergestellt werden durch Festphasenumsetzung oder Flüssigphasenumsetzung der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen für das Material, nachfolgendes Abkühlen, nachfolgendes
25 Verpressen, Sintern und Tempern unter Inertgasatmosphäre und nachfolgendes Abkühlen auf Raumtemperatur oder durch Schmelzspinnen einer Schmelze der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen.

Die Herstellung der thermomagnetischen Materialien erfolgt beispielsweise durch Festphasenumsetzung der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen für das Material in einer Kugelmühle, nachfolgendes Verpressen, Sintern und Tempern unter Inertgasatmosphäre und nachfolgendes, z. B. langsames, Abkühlen auf Raumtemperatur. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107 beschrieben.

35 Auch eine Verarbeitung über das Schmelzspinnen ist möglich. Hierdurch ist eine homogenere Elementverteilung möglich, die zu einem verbesserten magnetokalorischen Effekt führt, vergleiche Rare Metals, Vol. 25, Oktober 2006, Seiten 544 bis 549. In dem dort beschriebenen Verfahren werden zunächst die Ausgangselemente in einer Argongasatmosphäre induktionsgeschmolzen und sodann in geschmolzenem Zustand über
40 eine Düse auf eine sich drehende Kupferwalze gesprüht. Es folgt ein Sintern bei 1000 °C und ein langsames Abkühlen auf Raumtemperatur.

Ferner kann für die Herstellung auf WO 2004/068512 verwiesen werden.

Bevorzugt ist daher ein Verfahren zur Herstellung der thermomagnetischen Materialien, umfassend die folgenden Schritte:

5

- a) Umsetzung von chemischen Elementen und/oder Legierungen in einer Stöchiometrie, die dem metallbasierten Material entspricht, in der Fest- und/oder Flüssigphase,
- 10 b) gegebenenfalls Überführen des Umsetzungsproduktes aus Stufe a) in einen Festkörper,
- c) Sintern und/oder Tempern des Festkörpers aus Stufe a) oder b),
- 15 d) Abschrecken des gesinterten und/oder getemperten Festkörpers aus Stufe c) mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mindestens 100 K/s.

Die thermische Hysterese kann signifikant vermindert werden und ein großer magnetokalorischer Effekt kann erreicht werden, wenn die metallbasierten Materialien nach dem Sintern und/oder Tempern nicht langsam auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden, sondern mit einer hohen Abkühlgeschwindigkeit abgeschreckt werden. Dabei beträgt die Abkühlgeschwindigkeit mindestens 100 K/s. Bevorzugt beträgt die Abkühlgeschwindigkeit 100 bis 10000 K/s, besonders bevorzugt 200 bis 1300 K/s. Speziell bevorzugt sind Abkühlgeschwindigkeiten von 300 bis 1000 K/s.

25

Das Abschrecken kann dabei durch beliebige geeignete Kühlverfahren erreicht werden, beispielsweise durch Abschrecken des Festkörpers mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten, beispielsweise gekühltem Wasser oder Eis/Wasser-Mischungen. Die Festkörper können beispielsweise in eisgekühltes Wasser fallengelassen werden. Es ist ferner möglich, die Festkörper mit untergeköhlten Gasen wie flüssigem Stickstoff abzuschrecken. Weitere Verfahren zum Abschrecken sind dem Fachmann bekannt. Vorteilhaft ist dabei ein kontrolliertes und schnelles Abkühlen.

Die übrige Herstellung der thermomagnetischen Materialien ist weniger kritisch, solange im letzten Schritt das Abschrecken des gesinterten und/oder getemperten Festkörpers mit der erfindungsgemäßen Abkühlgeschwindigkeit erfolgt. Das Verfahren kann dabei auf die Herstellung beliebiger geeigneter thermomagnetischer Materialien für die magnetische Kühlung angewendet werden, wie sie vorstehend beschrieben sind.

40 In Schritt (a) des Verfahrens erfolgt die Umsetzung der Elemente und/oder Legierungen, die im späteren thermomagnetischen Material enthalten sind, in einer Stöchio-

metrie, die dem thermomagnetischen Material entspricht, in der Fest- oder Flüssigphase.

Vorzugsweise wird die Umsetzung in Stufe a) durch gemeinsames Erhitzen der Elemente und/oder Legierungen in einem geschlossenen Behälter oder in einem Extruder, oder durch Festphasenumsetzung in einer Kugelmühle erfolgen. Besonders bevorzugt wird eine Festphasenumsetzung durchgeführt, die insbesondere in einer Kugelmühle erfolgt. Eine derartige Umsetzung ist prinzipiell bekannt, vergleiche die vorstehend aufgeführten Schriften. Dabei werden typischerweise Pulver der einzelnen Elemente oder Pulver von Legierungen aus zwei oder mehr der einzelnen Elemente, die im späteren thermomagnetischen Material vorliegen, in geeigneten Gewichtsanteilen pulverförmig vermischt. Falls notwendig, kann zusätzlich ein Mahlen des Gemisches erfolgen, um ein mikrokristallines Pulvergemisch zu erhalten. Dieses Pulvergemisch wird vorzugsweise in einer Kugelmühle aufgeheizt, was zu einer weiteren Verkleinerung wie auch guten Durchmischung und zu einer Festphasenreaktion im Pulvergemisch führt. Alternativ werden die einzelnen Elemente in der gewählten Stöchiometrie als Pulver vermischt und anschließend aufgeschmolzen.

Das gemeinsame Erhitzen in einem geschlossenen Behälter erlaubt die Fixierung flüchtiger Elemente und die Kontrolle der Stöchiometrie. Gerade bei Mitverwendung von Phosphor würde dieser in einem offenen System leicht verdampfen.

An die Umsetzung schließt sich ein Sintern und/oder Tempern des Festkörpers an, wobei ein oder mehrere Zwischenschritte vorgesehen sein können. Beispielsweise kann der in Stufe a) erhaltene Feststoff einer Formgebung unterzogen werden, bevor er gesintert und/oder getempert wird.

Alternativ ist es möglich, den aus der Kugelmühle erhaltenen Feststoff einem Schmelzspinnverfahren zuzuführen. Schmelzspinnverfahren sind an sich bekannt und beispielsweise in Rare Metals, Vol. 25, Oktober 2006, Seiten 544 bis 549 wie auch in WO 2004/068512 beschrieben.

Dabei wird die in Stufe a) erhaltene Zusammensetzung geschmolzen und auf eine sich drehende kalte Metallwalze gesprüht. Dieses Sprühen kann mittels Überdruck vor der Sprühdüse oder Unterdruck hinter der Sprühdüse erreicht werden. Typischerweise wird eine sich drehende Kupfertrommel oder -walze verwendet, die zudem gegebenenfalls gekühlt werden kann. Die Kupfertrommel dreht sich bevorzugt mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 10 bis 40 m/s, insbesondere 20 bis 30 m/s. Auf der Kupfertrommel wird die flüssige Zusammensetzung mit einer Geschwindigkeit von vorzugsweise 10^2 bis 10^7 K/s abgekühlt, besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von mindestens 10^4 K/s, insbesondere mit einer Geschwindigkeit von $0,5$ bis 2×10^6 K/s.

Das Schmelzspinnen kann wie auch die Umsetzung in Stufe a) unter vermindertem Druck oder unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

- 5 Durch das Meltspinning wird eine hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit erreicht, da das nachfolgende Sintern und Tempern verkürzt werden kann. Gerade im technischen Maßstab wird so die Herstellung der thermomagnetischen Materialien wesentlich wirtschaftlicher. Auch die Sprühtrocknung führt zu einer hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit. Besonders bevorzugt wird das Schmelzspinnen (Melt spinning) durchgeführt.

10

- Alternativ kann in Stufe b) ein Sprühkühlen durchgeführt werden, bei dem eine Schmelze der Zusammensetzung aus Stufe a) in einen Sprühturm gesprüht wird. Der Sprühturm kann dabei beispielsweise zusätzlich gekühlt werden. In Sprühtürmen werden häufig Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 10^3 bis 10^5 K/s, insbesondere etwa 10^4 K/s erreicht.

15

- Das Sintern und/oder Tempern des Festkörpers erfolgt in Stufe c) vorzugsweise zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 1400 °C zum Sintern und nachfolgend bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 750 °C zum Tempern. Beispielsweise kann dann das Sintern bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 800 °C erfolgen. Für Formkörper/Festkörper erfolgt das Sintern besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1300 °C, insbesondere von 1100 bis 1300 °C. Das Tempern kann dann beispielsweise bei 600 bis 700 °C erfolgen.

20

- 25 Das Sintern wird vorzugsweise für einen Zeitraum von 1 bis 50 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 20 Stunden, insbesondere 5 bis 15 Stunden durchgeführt. Das Tempern wird vorzugsweise für eine Zeit im Bereich von 10 bis 100 Stunden, besonders bevorzugt 10 bis 60 Stunden, insbesondere 30 bis 50 Stunden durchgeführt. Die exakten Zeiträume können dabei je nach Material den praktischen Anforderungen angepasst werden.

30

- Bei Einsatz des Schmelzspinnverfahrens kann der Zeitraum für ein Sintern oder Tempern stark verkürzt werden, beispielsweise auf Zeiträume von 5 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde. Im Vergleich zu den sonst üblichen Werten von 10 Stunden für das Sintern und 50 Stunden für das Tempern resultiert ein extremer Zeitvorteil.

35

Durch das Sintern/Tempern kommt es zu einem Anschmelzen der Korngrenzen, so dass sich das Material weiter verdichtet.

- 40 Durch das Schmelzen und schnelle Abkühlen in Stufe b) kann damit die Zeitdauer für Stufe c) erheblich vermindert werden. Dies ermöglicht auch eine kontinuierliche Herstellung der thermomagnetischen Materialien.

Die erfindungsgemäßen magnetokalorischen Materialien können in beliebigen geeigneten Anwendungen eingesetzt werden. Beispielsweise werden sie in Kühlern, Wärmetauschern oder Generatoren eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz in

5 Kühlschränken.

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

10

Polykristalline Proben des MnCoGe-Typs wurden durch Lichtbogenschmelzen aus stöchiometrischen Mengen der Reinelemente hergestellt. Um eine homogene Phase zu erhalten, wurden die gegossenen Proben für 5 Tage bei 500 °C oder 800 °C unter einer Argonatmosphäre von 500 mbar getempert und sodann in Wasser bei Raumtemperatur gequenchet. Die Kristallstruktur wurde durch Röntgenstreuung an einer Pulverprobe bei Raumtemperatur bestimmt. Die DC-Magnetisierung wurde in einem Magnetometer Quantumdesign MPMS2-Typ Squid bestimmt, bei einem Betrieb in Feldern von bis zu 5 T und in einem Temperaturbereich von 5 bis 400 K.

15

20 Figur 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von $\text{MnCoGe}_{0,98}$, $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CoGe}$ und $\text{MnCo}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Ge}$, bestimmt bei einem Magnetfeld von 0,1 T (Quadrat, Kreis bzw. Dreieck). Nur die mittlere Probe wurde getempert. Die Werte für die Curie-Temperatur für $\text{MnCoGe}_{0,98}$, $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CoGe}$ und $\text{MnCo}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Ge}$ sind 325 K, 292 K und 263 K. Eine thermische Hysterese wird beim Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand beobachtet, entsprechend einem magnetischen

25 Übergang der ersten Ordnung.

25

Figur 2 zeigt Röntgenstrukturmuster von $\text{MnCoGe}_{0,98}$, $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{CoGe}$ und $\text{MnCo}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Ge}$, bestimmt bei Raumtemperatur. Für die Probe, deren kritische Temperatur deutlich unter Raumtemperatur liegt, wird nur der Beitrag einer einzelnen Phase des Ni_2In -Typs beobachtet, da die Messtemperatur oberhalb der kritischen Temperatur liegt. Die Intensität (Intensity) ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

30

Magnetische Eigenschaften von nicht stöchiometrischen MnCoGe-Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst. Man beobachtet eine starke Erhöhung des magnetokalorischen Effekts mit nur geringfügig veränderten magnetischen Momenten.

35

40

Tabelle 1

	$T_c(K)$	$\Delta T_{hys}(K)$	$-\Delta S_m(JK^{-1}K^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 T$	$M_s(\mu_B/f.u.)$ $T = 5 K$
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

- 5 Die Zugabe von zahlreichen B-Atomen in die MnCoGe-Legierung führt zu einem Phasenübergang erster Ordnung. Röntgendiffraktogramme für Verbindungen MnCoGeB_x mit $x = 0,01, 0,02$ und $0,03$ zeigen bei einer Temperatur nahe bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ die gleichzeitige Existenz der hexagonalen und orthorhombischen Struktur.
- 10 Aus den Magnetisierungskurven für MnCoGeB_{0,02}, das bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ getempert wurde, geht eine klare thermische Hysterese hervor. Die Probe zeigt zudem einen Virgin-Effekt. Beim ersten Abkühlen und erstem Aufheizen beträgt die Hysterese 32 K , beim nachfolgenden Abkühlen und Aufheizen jedoch nur noch 16 K .
- 15 Sehr große magnetokalorische Effekte werden für unterschiedliche Zusammensetzungen beobachtet. Der größte Wert von $67,3\text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ für eine Magnetfeldänderung von 5 T wird für eine Probe mit $x = 0,01$ beobachtet, wobei 3% Leerstellen im Co-Gehalt eingestellt sind und die Probe bei $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ getempert wurde.

In Tabelle 2 sind die Änderungen der Ordnungstemperatur (T_c), der thermischen Hysterese (ΔT_{hys}), die Veränderung der magnetischen Entropie ($-\Delta S_m$) und des magnetischen Moments für MnCoGeB_x -Verbindungen angegeben, die bei 850 °C ge-
 5 tempert wurden.

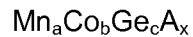
Tabelle 2

	$T_c(\text{K})$	$-\Delta T_{\text{hys}}(\text{K})$	$-\Delta S_m(\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 \text{ T}$	$M_s(\mu_B/f, u,)$ $T = 5 \text{ K}$
MnCoGe (850 °C)	345	0	5,6	4,13
$\text{MnCoGeB}_{0,01} \text{ (850 °C)}$	344	2	12	3,80
$\text{MnCoGeB}_{0,02} \text{ (500 °C)}$	304	16	20,2	3,86
$\text{MnCoGeB}_{0,02} \text{ (850 °C)}$	286	14	47,3	3,86
$\text{MnCoGeB}_{0,03} \text{ (850 °C)}$	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

Patentansprüche

1. Polykristalline magnetokalorische Materialien der allgemeinen Formel

5



mit A; B oder C

10

$$0 \leq x \leq 0,5,$$

$$0,9 \leq a \leq 1,1$$

$$0,9 \leq b \leq 1,1$$

15

$$0,9 \leq c \leq 1,0$$

wobei bis zu 30 mol-% des Mn oder Co durch Fe, Ni, Cr, V oder Cu ersetzt sein können oder bis zu 30 mol% des Mn, Co oder Ge durch Leerstellen ersetzt sein können,

20

in denen bei einer Temperatur unterhalb von -40 °C Phasen des orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyps und des hexagonalen Ni₂In-Strukturtyps vorliegen.

25

2. Magnetokalorische Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $0,001 < x < 0,1$ ist.

3. Magnetokalorische Materialie nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass x den Wert 0,01 bis 0,05 hat.

30

4. Magnetokalorische Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 25 mol-% des Mn oder Co wie angegeben ersetzt sein können.

35

5. Magnetokalorische Materialien nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 20 mol-%, bevorzugt 3 bis 10 mol-% des Mn oder Co wie angegeben ersetzt sind.

40

6. Verfahren zur Herstellung der magnetokalorischen Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Festphasenumsetzung oder Flüssigphasenumsetzung der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen für das Material, gegebenenfalls Abkühlen, nachfolgendes Verpressen, Sintern und Tempern unter Inertgasatmosphäre und nachfolgendes Abkühlen auf Raumtemperatur, oder durch Schmelzspinnen einer Schmelze der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, umfassend die folgenden Schritte:
- a) Umsetzung von chemischen Elementen und/oder Legierungen in einer Stöchiometrie, die dem metallbasierten Material entspricht, in der Fest- und/oder Flüssigphase,
 - b) gegebenenfalls Überführen des Umsetzungsproduktes aus Stufe a) in einen Festkörper,
 - c) Sintern und/oder Tempern des Festkörpers aus Stufe a) oder b),
 - d) Abschrecken des gesinterten und/oder getemperten Festkörpers aus Stufe c) mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mindestens 100 K/s.
8. Verwendung der magnetokalorischen Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Kühlern, Wärmetauschern oder Generatoren.
9. Verwendung nach Anspruch 8 in Kühlschränken.

FIG.1

1/2

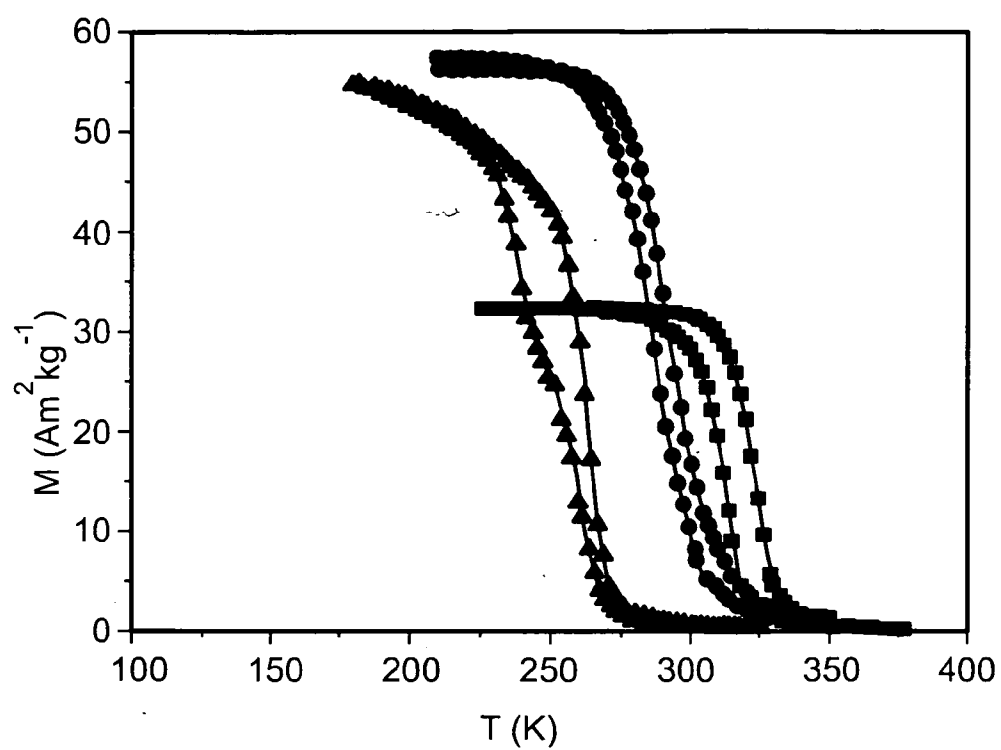
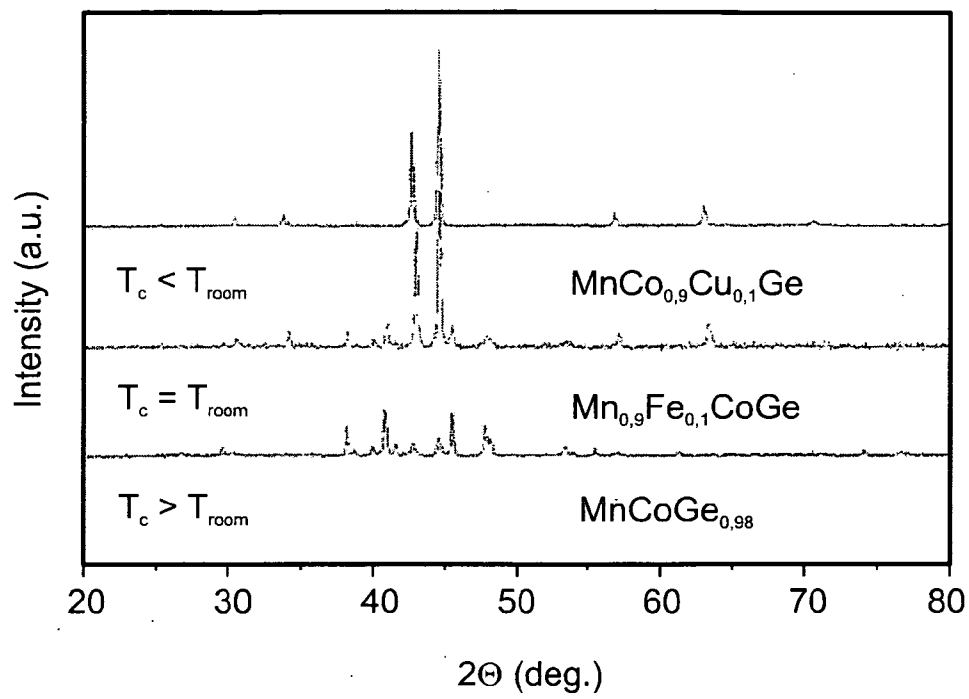


FIG.2

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/061962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01F1/01 C22C19/07 C22C22/00 C22C30/00
ADD.

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)

H01F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KOYAMA K, SAKAI M, KANOMATA T, WATANABE K: "Field-Induced Martensitic Transformation in New Ferromagnetic Shape Memory Compound Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 43, no. 12, 9 December 2004 (2004-12-09), pages 8036-8039, XP002601938 DOI: 10.1143/JJAP.43.8036 * abstract page 8036, paragraph 2</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1,6

☒ 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 document 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

28 September 2010

Date of mailing of the international search report

21/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Straub, Florian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/061962

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>LIN ET AL: "Structural and Magnetic Properties of MnFeCoGe Compounds"</p> <p>IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, IEEE SERVICE CENTER, NEW YORK, NY, US LNKD-DOI:10.1109/TMAG.2006.884516, vol. 42, no. 11, 1 November 2006 (2006-11-01), pages 3776-3778, XP011142574</p> <p>ISSN: 0018-9464</p> <p>* abstract</p> <p>page 3776, column 1, paragraph 2</p>	1,6,8,9
X	<p>WANG J-T ET AL: "Vacancy induced structural and magnetic transition in MnCo_{1-x}Ge"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 89, 262504, 26 December 2006 (2006-12-26), pages 262504-1-262504-3, XP002601939 DOI: 10.1063/1.2424273</p> <p>* abstract</p>	1
A	<p>JOHNSON V: "Diffusionless Orthorhombic to Hexagonal Transitions in Ternary Silicides and Germanides"</p> <p>INORGANIC CHEMISTRY, vol. 14, no. 5, 1975, XP002601940 DOI: 10.1021/ic50147a032</p> <p>the whole document</p>	1
X,P	<p>DATABASE INSPEC [Online]</p> <p>THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB;</p> <p>26 April 2010 (2010-04-26),</p> <p>TRUNG N T ET AL: "Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions"</p> <p>XP002601941</p> <p>Database accession no. 11307676</p> <p>* abstract</p>	1
X,P	<p>-& TRUNG N T, ZHANG L, CARON L, BUSCHOW K H J, BRÜCK E: "Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS USA, vol. 96, 172504, 27 April 2010 (2010-04-27), pages 172504-1-172504-3, XP002602423</p> <p>ISSN: 0003-6951 DOI: DOI:10.1063/1.3399773</p> <p>the whole document</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/061962

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01F1/01 C22C19/07 C22C22/00 C22C30/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01F C22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>KOYAMA K, SAKAI M, KANOMATA T, WATANABE K: "Field-Induced Martensitic Transformation in New Ferromagnetic Shape Memory Compound Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 43, Nr. 12, 9. Dezember 2004 (2004-12-09), Seiten 8036-8039, XP002601938 DOI: 10.1143/JJAP.43.8036 * Zusammenfassung Seite 8036, Absatz 2</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. September 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Straub, Florian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/061962

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>LIN ET AL: "Structural and Magnetic Properties of MnFeCoGe Compounds"</p> <p>IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, IEEE SERVICE CENTER, NEW YORK, NY, US LNKD-DOI:10.1109/TMAG.2006.884516, Bd. 42, Nr. 11, 1. November 2006 (2006-11-01), Seiten 3776-3778, XP011142574 ISSN: 0018-9464</p> <p>* Zusammenfassung</p> <p>Seite 3776, Spalte 1, Absatz 2</p>	1,6,8,9
X	<p>WANG J-T ET AL: "Vacancy induced structural and magnetic transition in MnCo_{1-x}Ge"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 89, 262504, 26. Dezember 2006 (2006-12-26), Seiten 262504-1-262504-3, XP002601939 DOI: 10.1063/1.2424273</p> <p>* Zusammenfassung</p>	1
A	<p>JOHNSON V: "Diffusionless Orthorhombic to Hexagonal Transitions in Ternary Silicides and Germanides"</p> <p>INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 14, Nr. 5, 1975, XP002601940 DOI: 10.1021/ic50147a032</p> <p>das ganze Dokument</p>	1
X,P	<p>DATABASE INSPEC [Online]</p> <p>THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; 26. April 2010 (2010-04-26), TRUNG N T ET AL: "Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions"</p> <p>XP002601941</p> <p>Database accession no. 11307676</p> <p>* Zusammenfassung</p>	1
X,P	<p>-& TRUNG N T, ZHANG L, CARON L, BUSCHOW K H J, BRÜCK E: "Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions"</p> <p>APPLIED PHYSICS LETTERS AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS USA, Bd. 96, 172504, 27. April 2010 (2010-04-27), Seiten 172504-1-172504-3, XP002602423 ISSN: 0003-6951 DOI: DOI:10.1063/1.3399773</p> <p>das ganze Dokument</p>	1