



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102792393 B

(45) 授权公告日 2016.06.15

(21) 申请号 201180013368.6

(22) 申请日 2011.03.09

(30) 优先权数据

10156184.3 2010.03.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.09.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/050982 2011.03.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/111004 EN 2011.09.15

(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 E·布吕克 Z·欧 L·张 C·洛纳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51) Int. Cl.

H01F 1/01(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2009/133048 A1, 2009.11.05,

DE 102006015370 A1, 2006.10.05,

DE 102006046041 A1, 2008.04.03,

审查员 李艳红

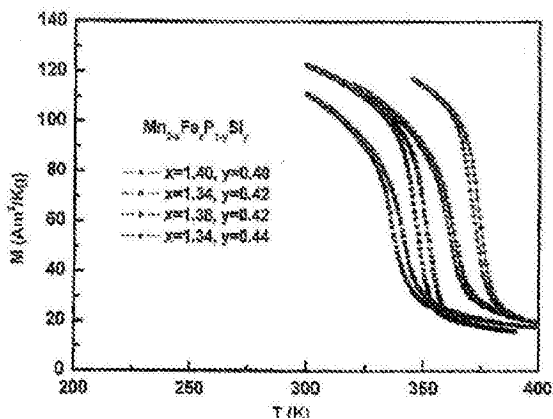
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

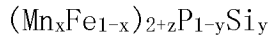
磁热材料

(57) 摘要

描述了一种通式 $(Mn_xFe_{1-x})_{2+z}P_{1-y}Si_y$ 的磁热材料, 其中 $0.20 \leq x \leq 0.40$; $0.4 \leq y \leq 0.8$; $-0.1 \leq z \leq 0.1$ 。



1. 一种磁热材料,其具有如下通式:



其中

$$0.20 \leq x \leq 0.35;$$

$$0.4 \leq y \leq 0.8;$$

$$-0.1 \leq z \leq 0.1。$$

2. 如权利要求1的磁热材料,其中 $0.27 \leq x \leq 0.35$ 。

3. 如权利要求1的磁热材料,其中 $0.4 \leq y \leq 0.6$ 。

4. 如权利要求2的磁热材料,其中 $0.4 \leq y \leq 0.6$ 。

5. 如权利要求1-4中任一项的磁热材料,其中 $-0.05 \leq z \leq 0.05$ 。

6. 如权利要求1-4中任一项的磁热材料,其具有 Fe_2P 型六方结构。

7. 如权利要求5的磁热材料,其具有 Fe_2P 型六方结构。

8. 一种制备如权利要求1-7中任一项的磁热材料的方法,包括使所述材料的起始元素或起始合金固相转变或液相转变,任选冷却,随后压制,在惰性气氛下烧结和热处理,随后冷却至室温;或者包括将所述起始元素或起始合金的熔体熔融纺丝。

9. 如权利要求8的方法,其包括如下步骤:

a) 将对应于所述磁热材料的化学计量比的化学元素和/或合金以固相和/或液相转化;

b) 任选将获自步骤a)的反应产物转化成固体;

c) 烧结和/或热处理获自步骤a)或b)的固体;

d) 使获自步骤c)的经烧结和/或热处理的固体以至少 100K/s 的冷却速率骤冷。

10. 如权利要求1-7中任一项的磁热材料在冷却器、换热器或发电机中的用途。

11. 根据权利要求10的用途,用于致冷器中。

磁热材料

[0001] 本发明涉及一种多晶磁热材料、其制备方法及其在冷却器、换热器或发电机,尤其是致冷器中的用途。

[0002] 热磁材料(也称为磁热材料)可用于在例如致冷器或空气调节单元、热泵中冷却,或用于直接由热产生功率,而无需转化成机械能的中间连接。

[0003] 这类材料原则上是已知的,且例如描述于W02004/068512中。磁冷却技术基于磁热效应(MCE),且可为已知蒸气循环冷却法的替代技术。在呈现出磁热效应的材料中,通过外部磁场使随机排列的磁矩取向导致所述材料发热。该热量可经由热传递由所述MCE材料移除至周围环境。当随后关闭或移除磁场时,磁矩恢复至随机排列,从而导致所述材料冷却至环境温度以下。该效应可用于冷却目的,也可用于加热。通常使用传热介质如水以从磁热材料中移除热量。

[0004] 用于热磁发电机中的材料同样基于磁热效应。在呈现出磁热效应的材料中,较小的温度变化可导致磁化强度的较大变化。当加热由外部磁场磁化的材料时,线圈中的感应电流发生较大变化且因此产生电动势。将该材料冷却至临界温度以下再次导致产生电动势。该效应可用于将热转化为电能。

[0005] 磁热发电与磁发热和冷却有关。就第一概念而言,所述产生能量的过程被描述为热磁能产生。与Peltier或Seebeck型装置相比,这些磁热装置可具有显著更高的能量效率。

[0006] 该物理现象的研究始于19世纪末期,当时两位科学家Tesla和Edison提交了与热磁发电机有关的专利。在1984年,Kirol描述了多种可能的应用并对其进行了热力学分析。当时,钆被认为是接近室温应用的可能材料。

[0007] 热磁发电机例如由N.Tesla描述于US428,057中。其描述了铁或其他磁性物质的磁性能可由于加热至特定温度而部分或完全破坏或者可消失。在冷却过程中,所述磁性能重新建立并恢复至初始状态。该效应可用于产生电能。当将导体暴露于变化磁场中时,磁场变化导致在该导体中感应出电流。当(例如)磁性材料被线圈环绕且随后在永久磁场中加热并随后冷却时,在每种情况下在加热及冷却过程中在该线圈中感应产生电流。这允许在无中间转化成机械功的情况下,将热能转化成电能。在Tesla所描述的方法中,将作为磁性物质的铁借助烘箱或密闭壁炉加热并随后再次冷却。

[0008] 就热磁或磁热应用而言,所述材料应允许高效的热交换从而能获得高效率。在冷却和发电过程中,将热磁材料用于换热器中。

[0009] US2006/0117758和W02009/133049公开了通式 $MnFe(P_wGe_xSi_z)$ 的磁热材料。优选材料为 $MnFeP_{0.45-0.70}Ge_{0.55-0.30}$ 或 $MnFeP_{0.5-0.70}(Si/Ge)_{0.5-0.30}$ 。在每种情况下,该实例组合物包含一定比例的Ge。这些物质仍然不具备用于所有应用场合的足够大的磁热效应。

[0010] 2010年1月11日提交且在本申请的优先日尚未公开且名称为“Magnetocaloric materials(磁热材料)”的欧洲专利申请10150411.6描述了如下通式的磁热材料:

[0011] $(Mn_xFe_{1-x})_{2+z}P_{1-y}Si_y$

[0012] 其中

[0013] $0.55 \leq x < 1$;

[0014] $0.4 \leq y \leq 0.8$;

[0015] $-0.1 \leq z \leq 0.1$ 。

[0016] 本发明的目的是提供具有强磁热效应、低热滞后且工作温度为 $0-150^{\circ}\text{C}$ 的磁热材料。

[0017] 根据本发明,所述目的通过如下通式的磁热材料实现:

[0018] $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_{2+z}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$

[0019] 其中

[0020] $0.20 \leq x \leq 0.40$;

[0021] $0.4 \leq y \leq 0.8$;

[0022] $-0.1 \leq z \leq 0.1$ 。

[0023] 优选 $0.25 \leq x < 0.35$ 。 x 的最小值优选为 0.28 ,更优选为 0.3 。 x 的最大值优选为 0.34 ,尤其为 0.33 。更优选 $0.28 \leq x \leq 0.34$,尤其是 $0.30 \leq x \leq 0.33$ 。

[0024] y 的最小值优选为 0.4 。 y 的最大值优选为 0.6 ,更优选为 0.44 。更优选 $0.4 \leq x \leq 0.6$,尤其是 $0.4 \leq x \leq 0.44$ 。

[0025] z 可与 0 相差微小值。优选 $-0.05 \leq z \leq 0.05$,特别地 $-0.02 \leq z \leq 0.02$,尤其是 $z=0$ 。

[0026] 本发明磁热材料优选具有 Fe_2P 型六方结构。

[0027] 根据本发明,已发现小于 0.54 ,尤其是 $0.5/1.5-0.7/1.3$ 的 Mn/Fe 元素比尤其导致具有稳定相形成和低热滞后的磁热材料。

[0028] 本发明材料允许应用中的工作温度为 0°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 本发明材料的磁热效应与称为巨磁热材料的那些如 $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si},\text{Ge})_4$ 或 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 的磁热效应相当。

[0030] 由于平衡的 Mn/Fe 和 P/Si 比,因此在 1T 磁场下以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的扫描速率测得的热滞后优选 $<5^{\circ}\text{C}$,更优选 $<2^{\circ}\text{C}$ 。

[0031] 本发明材料额外具有如下优点:其由可大量获得且通常归为无毒的元素形成。

[0032] 本发明所用的热磁材料可以以任何合适的方式制备。

[0033] 本发明磁热材料可通过将该材料的起始元素或起始合金固相转化或液相转化,随后冷却,然后压制、在惰性气氛下烧结并热处理,随后冷却至室温而制备;或者可通过将所述起始元素或起始合金的熔体熔融纺丝而制备。

[0034] 所述热磁材料例如通过使该材料的起始元素或起始合金在球磨机中发生固相反应,随后压制、在惰性气氛下烧结并热处理,随后冷却(例如缓慢冷却)至室温而制备。所述方法例如描述于J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107中。

[0035] 例如,可将适量的呈元素形式的 Mn 、 Fe 、 P 和 Si 或初级合金形式如 Mn_2P 或 Fe_2P 在球磨机中研磨。将所述粉末压制并在保护性气氛下在 $900-1300^{\circ}\text{C}$,优选约 1100°C 的温度下烧结合适的时间,优选 $1-5$ 小时,尤其约 2 小时,随后在 $700-1000^{\circ}\text{C}$,优选约 850°C 的温度下热处理合适的时间,例如 $1-100$ 小时,更优选 $10-30$ 小时,尤其约 20 小时。

[0036] 或者,可将所述元素粉末或初级合金粉末在感应炉中熔融在一起。随后又可如上所述进行热处理。

[0037] 也可借助熔融纺丝处理。其可导致更均匀的元素分布,从而改善磁热效应,参见Rare Metals,第25卷,2006年10月,第544-549页。在该文所述的方法中,首先将起始元素在

氩气气氛下感应熔融,随后在熔融状态下经由喷嘴喷雾至旋转的铜辊上。随后在1000°C下烧结并缓慢冷却至室温。此外,其制备可参见W02004/068512和W02009/133049。

[0038] 优选包括如下步骤的所述热磁材料的制备方法:

[0039] a)将对应于所述磁热材料的化学计量比的化学元素和/或合金以固相和/或液相转化;

[0040] b)任选将获自步骤a)的反应产物转化成固体;

[0041] c)烧结和/或热处理获自步骤a)或b)的固体;

[0042] d)使获自步骤c)的经烧结和/或热处理的固体以至少100K/s的冷却速率骤冷。

[0043] 当在烧结和/或热处理之后不将所述磁热材料缓慢冷却至环境温度,而是以高冷却速率骤冷时,可显著降低热滞后且可获得大磁热效应。该冷却速率至少为100K/s。该冷却速率优选为100-10000K/s,更优选为200-1300K/s。尤其优选冷却速率为300-1000K/s。

[0044] 骤冷可通过任何合适的冷却方法实现,例如通过用水或含水液体(如冷却水或冰/水混合物)骤冷所述固体。例如,可使所述固体落入冰冷冷却的水中。也可用过冷气体如液氮骤冷所述固体。本领域技术人员已知其他骤冷方法。此时有利的是受控且快速冷却。

[0045] 所述热磁/热磁材料制备方法的其余部分不那么重要,条件是最后步骤包括在本发明的冷却速率下骤冷所述烧结和/或热处理的固体。所述方法可用于制备上文所述的任何合适的热磁材料。

[0046] 在所述方法的步骤a)中,将存在于随后热磁材料中的元素和/或合金以对应于所述热磁材料的化学计量比且以固相或液相转化。

[0047] 优选通过在密闭容器中或在挤压机中组合加热所述元素和/或合金,或通过球磨机中进行固相反应而实施步骤a)的反应。特别优选进行固相反应,其尤其在球磨机中进行。这类反应原则上是已知的;参见上文所引用的文献。通常将存在于随后的热磁材料中的单独元素的粉末或者两种或更多种单独元素的合金粉末以粉末形式以合适的重量比例混合。需要的话,可额外将所述混合物研磨以获得微晶粉末混合物。优选在球磨机中加热该粉末混合物,这导致进一步粉碎和良好混合,且导致在该粉末混合物中发生固相反应。或者,将单独元素以粉末形式以选定的化学计量比混合,并随后熔融。

[0048] 在密闭容器中组合加热可固定挥发性元素并控制化学计量比。尤其是在使用磷的情况下,该磷在开放体系中易于蒸发。

[0049] 在该反应之后,烧结和/或热处理所述固体,为此可提供一个或多个中间步骤。例如,在烧结和/或热处理之前,可将在步骤a)中获得的固体成型。

[0050] 或者,可将获自球磨机的固体送至熔融纺丝工艺。熔融纺丝方法本身是已知的且例如描述于Rare Metals,第25卷,2006年10月,第544-549页和W02004/068512与W02009/133049中。

[0051] 在这些方法中,将在步骤a)中获得的组合物熔融并喷雾至旋转的冷金属辊上。该喷雾可借助喷嘴上游的升高的压力或喷嘴下游的减压实现。通常使用额外可任选冷却的旋转铜鼓或辊。所述铜鼓优选在10-40m/s,尤其是20-30m/s的表面速率下旋转。在所述铜鼓上,所述液体组合物优选以 10^2 - 10^7 K/s的速率,更优选以至少 10^4 K/s的速率,尤其以 0.5 - 2×10^6 K/s的速率冷却。

[0052] 所述熔融纺丝也如步骤a)中的反应一样,可在减压或在惰性气氛下进行。

[0053] 因为可缩短随后的烧结和热处理时间,因此熔融纺丝获得了高加工速率。因此,尤其是在工业规模下,所述热磁材料的制备显著变得更为经济可行。喷雾干燥也导致高加工速率。特别优选进行熔融纺丝。

[0054] 或者,可在步骤b)进行喷雾冷却,其中将获自步骤a)的组合物熔体喷雾至喷雾塔中。所述喷雾塔例如可额外冷却。在喷雾塔中,通常获得 10^3 - 10^5 K/s,尤其是约 10^4 K/s的冷却速率。

[0055] 所述固体的烧结和/或热处理如上文所述在步骤c)中进行。

[0056] 在使用熔融纺丝法的情况中,可显著缩短烧结或热处理时间,例如缩短至5分钟至5小时,优选缩短至10分钟至1小时。与烧结10小时和热处理50小时的其他惯用值相比,这获得较大的时间优势。

[0057] 所述烧结/热处理导致颗粒边界发生部分熔融,从而使得所述材料进一步压实。

[0058] 因此,步骤b)中的熔融和快速冷却使得步骤c)的时间显著缩短。这也允许连续制备所述热磁材料。

[0059] 可将本发明磁热材料用于任何合适的应用场合中。例如将其用于冷却器、换热器或发电机中。优选用于致冷器中。

[0060] 通过实施例详细阐述本发明。

实施例

[0061] 磁热材料的制备

[0062] 将15g Mn薄片、Si薄片和 Fe_2P 粉末的混合物(标称化学计量比为 $Mn_{0.6}Fe_{1.4}P_{0.6}Si_{0.4}$)在行星式球磨机中以4的BRP(球对粉末的重量比)研磨10小时。随后将研磨所得的粉末压制成圆柱状,并密封于200毫巴氩气下的安瓿中。此后,在 $1100^\circ C$ 下进行烧结步骤达2小时且在 $850^\circ C$ 下热处理20小时。在该炉冷却后,取出试样。

[0063] 以同样方式制备标称组成为 $Mn_{0.66}Fe_{1.34}P_{0.58}Si_{0.42}$ 、 $Mn_{0.62}Fe_{1.38}P_{0.58}Si_{0.42}$ 和 $Mn_{0.66}Fe_{1.34}P_{0.56}Si_{0.44}$ 的试样。

[0064] 磁性能

[0065] 在Quantum Design MPMSXL SQUID磁强计中测定如此制备的试样的磁性能。

[0066] 图1显示了在1T磁场中以1K/分钟的扫描速率测得的磁化强度 $M(Am^2kg^{-1})$ 的温度依赖性。转变处的加热与冷却曲线之间的温度依赖性显示这些试样的一级磁转变的热滞后。该值取决于具体试样,但在所研究的试样中始终小于2K。由于急剧磁转变而导致磁化强度在约 $70Am^2kg^{-1}$ 区域中显著变化表明具有大磁热效应。

[0067] 图2显示了作为温度函数的这些试样的磁熵变化 $-\Delta S_n(J/kg K)$ 。该磁熵变化利用Maxwell方程式由在接近转变区的不同温度下测量的磁等温线计算而得。所得磁熵变化值相当于所谓GMCE(巨磁热效应材料)的对应值。

[0068] 空心符号与0-1T场变化有关。实心符号表示0-2T的场变化。

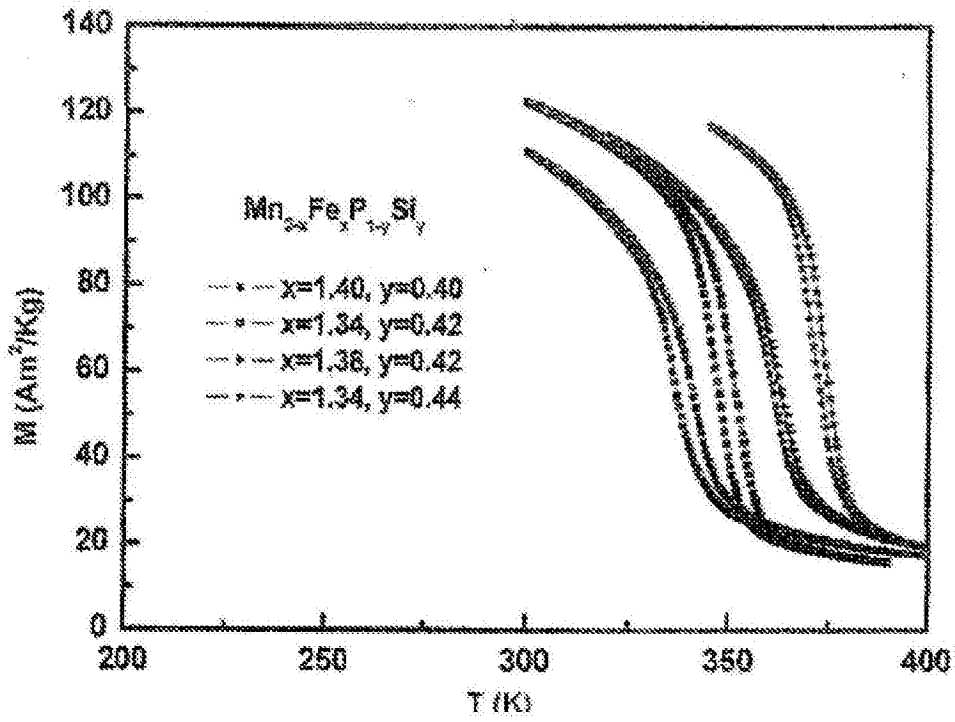


图1

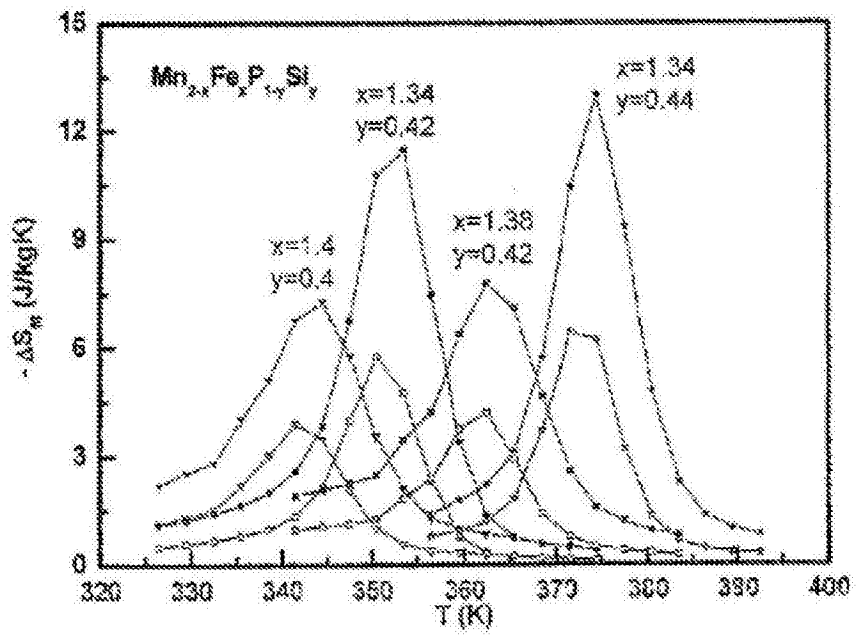


图2