



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8500109**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Magnetisch materiaal bestemd voor magnetische koeling.**

⑤1 Int.Cl<sup>4</sup>: H01L 37/00, F25B 21/02.

⑦1 Aanvrager: Tokyo Institute of Technology te Tokio. Japan.

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
Joh. de Wittlaan 15  
2517 JR 's-Gravenhage.

---

②1 Aanvraag Nr. 8500109.

②2 Ingediend 17 januari 1985.

③2 Voorrang vanaf 30 maart 1984.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 60872/84 .

⑥2 - -

---

④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Korte aanduiding: magnetisch materiaal bestemd voor magnetische koeling.

De uitvinding heeft betrekking op magnetische materialen voor magnetische koeling, en heeft in het bijzonder betrekking op magnetische materialen voor magnetische koeling die geschikt zijn voor gebruik in magnetische koelinrichtingen met een begintemperatuur van de koeling van 77°K.

Stand van de techniek.

Magnetische koeling is een soort koeling, die verkregen wordt door bewerkingen van warmtedissipatie, warmte-absorptie, enz. tijdens de magnetisatie of demagnetisatie door het aanleggen van uitwendige magnetische velden aan magnetische stoffen of door deze velden op te heffen. Deze magnetische koeling is van hetzelfde type als die van de koeling die verkregen wordt door bewerkingen van compressie, expansie, enz. in gassystemen.

Bij lage temperatuurbereiken, zoals beneden 15°K, wordt de specifieke roosterwarmte van magnetische materialen voor magnetische koeling bijzonder klein, waarbij deze waarden verwaarloosbaar zijn zodat in dit geval magnetische koeling verkregen kan worden door een magnetische koelcyclus van het omgekeerde Carnot type te gebruiken zoals aangegeven in fig. 1.

Deze figuur toont de omgekeerde Carnot cyclus van  $A_c \rightarrow B_c \rightarrow C_c \rightarrow D_c$  bij krommen van temperatuur (T) tegen entropieën (S) van magnetische stoffen. Eerst treedt de  $A_c \rightarrow B_c$  verandering op waarbij het aan de paramagnetische stof aangelegde magnetisch veld toeneemt tot  $B_1$  bij een temperatuur van  $T_1$  waarbij een isothermische magnetisatie optreedt. De magnetische entropie, dat wil zeggen de entropie van het magnetische momentensysteem neemt dan slechts af met  $-\Delta S_1$ , zodat een thermische capaciteit van  $Q_1 = -\Delta S_1 T_1$  aan de omgeving wordt afgegeven. Vervolgens treedt de  $B_c \rightarrow C_c$  verandering op waarbij het uitwendige magnetische veld adiabatisch van  $B_1$  tot  $B_2$  afneemt. In dit geval blijft de verdeling van het elk niveau in beslag nemende magnetische moment in wezen onveranderd, dat wil zeggen er is een isoentropische verandering en de temperatuur van de magnetische stof wordt verlaagd (adiabatische demagnetisatie). Verder wordt de omgekeerde Carnot cyclus dan voltooid via de isothermische demagnetisatie van  $C_c \rightarrow D_c$  en de adiabatische magnetisatie van de  $D_c \rightarrow A_c$ , die het omgekeerde verloop van de  $A_c \rightarrow B_c$  en  $B_c \rightarrow C_c$  veranderingen hebben.

8500109

Tijdens de  $C_c \rightarrow D_c$  verandering absorbeert de magnetische stof daarentegen een thermische capaciteit van  $Q_2 = \Delta S_2 T_2$ , waarbij tijdens dit verloop de stof gekoeld wordt. Het werkingsprincipe van magnetische koelmaterialen die bovenbeschreven cyclus doorlopen wordt toegelicht op basis van het in fig. 2 aangegeven eenvoudige blokschema. De wijze van werking van magnetische koelinrichtingen die in de praktijk voor proefnemingen vervaardigd zijn wordt eveneens kort geïntroduceerd.

- (i) Tijdens het verloop van de isothermische magnetisatie is de warmteschakelaar I gesloten en is de warmteschakelaar geopend zodat het magnetische veld tot  $B_1$  toeneemt. Een hoeveelheid warmte  $Q_1$  van de magnetische stof tijdens de magnetisatie van deze magnetische stof wordt via de gesloten warmteschakelaar I afgegeven in de warmtebron met een hoge temperatuur, waarbij de magnetische stof op een temperatuur van  $T_1$  wordt gehouden.
  - (ii) Tijdens het verloop van de adiabatische demagnetisatie zijn de warmteschakelaars I en II geopend en neemt het magnetische veld van  $B_1$  tot  $B_2$  af. De warmte-uitwisseling tussen de magnetische stof en de warmtebron wordt een isoëntropische uitwisseling daar deze schakelaars open zijn, waarbij de temperatuur van de magnetische stof tot  $T_2$  afneemt.
  - (iii) Tijdens het verloop van de adiabatische demagnetisatie is de warmteschakelaar I open en is de warmteschakelaar II gesloten zodat het magnetische veld tot nul afneemt. Tijdens deze afname van het magnetische veld absorbeert de magnetische stof een thermische hoeveelheid warmte  $Q_2$  van de warmtebron met een lage temperatuur (een gekoelde stof) via de warmteschakelaar II, waarbij de eigen entropie toeneemt zodat het koelproces gerealiseerd wordt.
  - (iv) Tijdens het verloop van de adiabatische magnetisatie zijn deze warmteschakelaars I en II open en neemt het magnetische veld toe. Dit is een omgekeerd verloop ten opzichte van (ii), waarbij de temperatuur van de magnetische stof tot  $T_1$  toeneemt zodat deze stof in de begintoestand terugkeert.
- Wanneer de cyclus daaropvolgend herhaald wordt is het mogelijk om te koelen.

Als magnetische stof voor magnetische koelinrichtingen in het bereik van lage temperaturen, in het bijzonder in het bereik van temperaturen onder de  $20^\circ\text{K}$ , wordt gadolinium gallium-granaat (hierna afgekort als "GGG") gebruikt onder toepassing van een dergelijke magnetische

koelcyclus van het omgekeerde Carnot type. De redenen zijn dat in een magnetische stof, zoals GGG, met een hoge Debye temperatuur, de specifieke roosterwarmte in het bereik onder  $20^{\circ}\text{K}$  vrijwel verwaarloosbaar is, en dat een grote magnetische entropie-uitwisseling kan optreden  
 5 zelfs bij een magnetisch veld van 6 Teslas.

Wanneer echter de begintemperatuur van de koeling bepaald wordt op de vloeibare-stikstoftemperatuur van  $77^{\circ}\text{K}$ , wordt de specifieke roosterwarmte van de magnetische stof groter dan de specifieke magnetische warmte, zodat de cyclus van het Carnot type niet gebruikt kan worden en  
 10 de Ericsson cyclus gebruikt moet worden. Verder wordt de warmte-verstoringsenergie van het magnetische moment eveneens groter zodat de paramagnetische materialen, zoals het bovenbeschreven GGG, niet gebruikt kunnen worden.

In fig. 3 wordt de magnetische koelcyclus in het hoge temperatuur-  
 15 bereik aangegeven, namelijk in het bereik van de ongelijk aan nul zijnde roosterentropie van de magnetische stof (omgekeerde Ericsson cyclus). Fig. 3 toont derhalve de omgekeerde Ericsson cyclus  $A_E \rightarrow B_E \rightarrow C_E \rightarrow D_E$  bij de krommen van totale entropie ( $S$ ) tegen temperatuur ( $T$ ) van de magnetische stof. Het verschil tussen deze cy-  
 20 clus en de omgekeerde Carnot cyclus is dat het demagnetisatie of magnetisatie verloop in het isoëntropiegebied in Carnot vervangen kan worden door een isomagnetisch veldverloop in combinatie met entropieveranderingen. Teneinde het hoogste rendement te verkrijgen dat voldoet aan het Carnot rendement bij de magnetische koelinrichting onder toepassing  
 25 van de omgekeerde Ericsson cyclus is het nodig in magnetische materialen dat de onderlinge verhouding van  $\Delta S_1$  en  $\Delta S_2$ , zoals aangegeven in fig. 3, gegeven wordt door  $\Delta S_1 = \Delta S_2$ . Dat wil zeggen dat de in het constante magnetische veld wegneembare entropie ( $\Delta S$ ) in het  $T_1$ - $T_2$  bereik altijd constant is. Bevredigende materialen echter die geschikt  
 30 zijn voor magnetische koeling in een dergelijk hoog temperatuurbereik zijn nog niet verkregen.

#### Resumé van de uitvinding.

De uitvinding beoogt magnetische materialen aan te geven voor magnetische koeling die geschikt zijn voor gebruik in bereiken met hoge  
 35 temperatuur, in het bijzonder voor magnetische koelinrichtingen met een begintemperatuur van de koeling van ongeveer  $77^{\circ}\text{K}$ .

Wanneer de temperatuur zonder een uitwendig magnetisch veld te laag wordt, wordt de bijbehorende stof een ferromagnetische stof genoemd die de magnetische momenten zelf teweegbrengt namelijk op sponta-  
 40 ne wijze. Deze magnetische momenten nemen bij hoge temperatuur echter

elke richting aan, en de stof wordt paramagnetisch. De temperatuur waarbij een dergelijk verschijnsel optreedt wordt de Curie temperatuur  $T_C$  genoemd. Zoals bovenbeschreven kan het probleem, dat er een groot magnetisch veld nodig is als gevolg van het magnetische momentensysteem met een grote warmteverstoringsenergie in het hoge temperatuur bereik, ondervangen worden door een abnormaal magnetisch thermisch capaciteits-effect toe te passen nabij het bovenbeschreven fase-overgangspunt van ferromagnetisme in magnetische materialen dat in het  $20^\circ\text{K}$  tot  $77^\circ\text{K}$  bereik bestaat. De vraag is op welke wijze een dergelijke ferromagnetische stof gebruikt moet worden om een karakteristiek te verkrijgen die geschikt is voor de Ericsson cyclus. Zoals bijvoorbeeld in de  $\Delta S$ -T kromme van  $\text{ErAl}_2$  in fig. 4 is aangegeven verkrijgt  $\Delta S$  een maximum bij  $T_C$ , waarbij het voor  $\Delta S$  in bereiken bij hoge temperatuur tot aan  $77^\circ\text{K}$  niet mogelijk is constant of vrijwel constant te zijn.

De temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta S$  die in het geval van een opbouw van de Ericsson cyclus die voldoet aan het Carnot rendement nodig is, namelijk een maximaal rendement, zoals aangegeven in de  $\Delta S$ -T kromme van de magnetische materialen in fig. 5, maakt een constante entropie-uitwisseling  $\Delta S$  van de magnetische materialen noodzakelijk. Wanneer deze materialen echter in feitelijke koelinrichtingen zijn opgenomen kunnen de karakteristieken van de regeneratoren tussen het hoge temperatuur en lage temperatuur bereik verschillend zijn zodat het gewenst is om een temperatuurafhankelijkheid van  $\Delta S$  volgens bovenvermelde karakteristieken te hebben. Wanneer bijvoorbeeld de karakteristieken van warmte-overdracht bij lage temperaturen slecht zijn, is het gewenst om een type toe te passen waarin  $\Delta S$  bij hoge temperaturen kleiner wordt zoals aangegeven in fig. 6. Bij de onderhavige uitvinding betekent de uitdrukking dat  $\Delta S$  constant of vrijwel constant is dat een dergelijk geval is opgenomen.

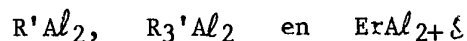
Wanneer daarom zoals boven beschreven is bijvoorbeeld een ferromagnetische stof, zoals  $\text{ErAl}_2$ , onafhankelijk gebruikt wordt, is het onmogelijk om aan een dergelijke eis dat  $\Delta S$  constant of vrijwel constant is te voldoen.

Teneinde deze problemen op te lossen hebben de uitvinders ontdekt dat het mogelijk is om het beoogde doel te bereiken door voor magnetische koeling bestemde magnetische materialen te gebruiken door tenminste drie soorten stoffen te mengen gekozen uit de groep bestaande uit bepaalde verbindingen van  $\text{Al}$  en zeldzame aardelementen (afgekort als  $R'$ ), zoals Gd, Tb, Dy, Ho, Er, en vaste oplossingen in korrelvorm en dergelijke, of door meervoudige lagen te vormen door elke laag te laten

8500109

bestaan uit korrels van één van tenminste drie soorten van de bovenvermelde materialen teneinde deze lagen samen te voegen.

De uitvinding omvat namelijk magnetische materialen bestemd voor magnetische koeling die bereid worden door tenminste drie soorten stoffen te nemen gekozen uit de groep met de formules:



waarin R' één of meer dan twee zeldzame aardmetalen is uit de groep Gd, Tb, Dy, Ho en Er, en waarbij in het geval van meer dan twee elementen, het totaal van atoomgetallen voldoet aan de boven gegeven formules, en waarbij  $\delta < 0,2$  is, of door een combinatie van lagen die één van tenminste drie soorten van bovenvermelde stoffen in elke laag heeft.

De door  $R'Al_2$  weergegeven stoffen omvatten verbindingen, zoals  $GdAl_2$ ,  $TbAl_2$ ,  $DyAl_2$ ,  $HoAl_2$  en  $ErAl_2$ , en vaste-oplossingssystemen bestaande uit Al en twee soorten R', zoals  $Er_{1-x}Dy_x$ ,  $Er_{1-x}Ho_x$ ,  $Ho_{1-y}Dy_y$  en  $Dy_{1-\delta}$ . In de boven gegeven formules zijn verder x en y elk  $< 1$  en  $\delta < 0,2$ . Wanneer er meer dan twee soorten van R' zijn opgenomen, moet het totaal van de atoomgetallen van meer dan twee soorten R' voldoen aan de formule  $R'Al_2$ .

Stoffen die weergegeven worden door  $R_3'Al_2$  evenals  $R'Al_2$ , omvatten de verbindingen met R' gekozen uit Gd, Tb, Dy, Ho en Er en de vaste oplossingssystemen van twee soorten van de bovenbeschreven zeldzame aardelementen. Wanneer er meer dan twee soorten van de bovenbeschreven zeldzame aardelementen zijn opgenomen moet het totaal van atoomgetallen voldoen aan de formule  $R_3'Al_2$  evenals aan  $R'Al_2$ .

De uitvinding zal nader worden toegelicht met verwijzing naar de tekeningen, waarin:

Fig. 1 een grafiek toont van een magnetische koelcyclus van het omgekeerde Carnot type die bij magnetische koeling in het bereik van lage temperaturen wordt toegepast;

Fig. 2 een blokschema geeft van het werkingsprincipe van de magnetische koelinrichting die de omgekeerde Carnot cyclus toepast;

Fig. 3 een grafiek toont van een magnetische koelcyclus van het omgekeerde Ericsson type die bij magnetische koeling in het bereik van lage temperaturen wordt toegepast;

Fig. 4 een grafiek toont van  $\Delta S$ -T krommen van  $ErAl_2$ ;

Figuren 5 en 6 grafieken tonen van  $\Delta S$ -T krommen van magnetische materialen volgens de uitvinding;

8500109

Figuren 7 en 8 grafieken tonen van  $T_c$  veranderingen veroorzaakt door soorten van zeldzame aardelementen in verbindingen respectievelijk van  $R'Al_2$  en  $R_3'Al_2$  systemen;

Fig. 9 een grafiek toont van de betrekking tussen  $T_c$  en een samenstelling van  $Gd_xHo_{1-x}Al_2$ ;

Fig. 10 een grafiek toont van de omgekeerde Ericsson cyclus van magnetische materialen volgens de uitvinding;

Fig. 11 een grafiek toont van de betrekking tussen  $T_c$  en de samenstelling van  $Er(Co_xAl_{1-x})_2$ ;

Fig. 12 een dwarsdoorsnede aanzicht geeft van een regenerator inrichting voor magnetische koeling in het hoge temperatuur bereik onder toepassing van magnetische materialen van het gemengde type volgens de uitvinding;

Fig. 13 een dwarsdoorsnede aanzicht geeft van de warmte-uitwisseling bij magnetische koeling in het hoge temperatuur bereik onder toepassing van magnetische materialen van het meervoudige-lagen type;

Figuren 14 en 15 grafieken tonen van  $\Delta S$ -T krommen van voorbeelden van magnetische materialen van het gemengde type volgens de uitvinding in vergelijking met vergelijkbare voorbeelden; en

Fig. 16 een grafiek toont van een  $\Delta S$ -T kromme van magnetische materialen van een ander voorbeeld volgens de uitvinding.

Het principe van de toepassing van bovenvermelde  $R'Al_2$ ,  $R_3'Al_2$  en  $ErAl_2$  als de magnetische materialen voor magnetische koeling volgens de uitvinding is hierin gelegen dat combinaties van deze stoffen in staat zijn aan de eis te voldoen dat  $\Delta S$  constant of vrijwel constant is in het bereik van de gewenste hoge temperaturen zoals aangegeven in de figuren 5 en 6. Zoals met verwijzing naar fig. 4 is beschreven is een enkelvoudige magnetische stof, zoals  $ErAl_2$  niet in staat aan deze eis dat  $\Delta S$  constant is te voldoen, waarbij het echter van belang is dat  $\Delta S$  bij  $T_c$  maximaal is. Uitgaande van het feit dat magnetische stoffen op geschikte wijze in het bereik van de gewenste temperaturen gemengd worden wordt gemeend dat aan de eis dat  $\Delta S$  constant is zoals aangegeven in de figuren 5 en 6 kan worden voldaan.

Daarom moeten materialen (magnetische stoffen) met een willekeurige  $T_c$  in het bereik van de gewenste hoge temperaturen verkregen worden. Volgens de uitvinding worden zoals aangegeven in fig. 7 eerst  $T_c$  veranderingen van een  $R'Al_2$  systeem bestaande uit  $R'$  componenten gekozen uit de groep van Gd, Tb, Dy, Ho en Er gebruikt. Bij deze werkwijze wordt een  $T_c$  verkregen die stapsgewijs over een breed gebied van hoge

temperaturen verandert. In het geval van een  $R_3'Al_2$  systeem worden overeenkomstige  $T_c$  veranderingen verkregen over een breed gebied van hoge temperaturen zoals aangegeven in fig. 8. Eveneens werd bevestigd dat elke  $T_c$  van  $R'Al_2$  in fig. 7 en  $R_3'Al_2$  in fig. 8, zoals  $T_c$  tussen  $GdAl_2$  en  $HoAl_2$ , continu variabel was bij veranderingen van  $x$  in de vaste oplossing weergegeven door de formule  $Gd_xHo_{1-x}Al_2$ , waarin  $x < 1$  zoals aangegeven in fig. 9.

Eveneens werd bevestigd dat een vrijwel constante  $\Delta S$  verkregen werd met magnetische materialen bestaande uit tenminste drie soorten materialen met verschillende  $T_c$  in een dergelijk bereik van hoge temperaturen. Magnetische materialen bijvoorbeeld bestaande uit drie soorten van materialen weergegeven door de formule:

$$(ErAl_2)_X(Er_{0,5}Dy_{0,5}Al_2)_Y(DyAl_2)_Z \quad (1),$$

dat wil zeggen,  $ErAl_2$ ,  $Er_{0,5}Dy_{0,5}Al_2$  en  $DyAl_2$  bestaande uit de mol fractieverdeling van  $X$ ,  $Y$  en  $Z$  zijn in staat om  $\Delta S$  krommen op te leveren zoals aangegeven in de figuren 5 en 6 in geval van  $0,1 < X$ ,  $Y < 0,7$  en  $0,4 < Z < 0,7$ . Wanneer  $X$ ,  $Y$  en  $Z$  van boven gegeven waarden afwijken worden de  $\Delta S$  krommen, zoals aangegeven in beide figuren, niet verkregen zodat de afname in koelrendement van de magnetische koelinrichtingen duidelijk wordt.

Magnetische materialen met een kromme van vrijwel constante  $\Delta S$  zoals verkregen in de figuren 5 en 6, zoals poeder en sinterstoffen gemengd met materialen die drie typen  $T_c$  hebben zoals weergegeven door de formule:

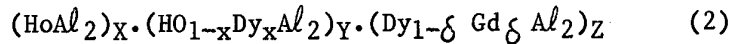
$$(HoAl_2)_{0,22}(Ho_{0,5}Dy_{0,5}Al_2)_{0,2}(DyAl_2)_{0,58}$$

hebben vrijwel constante  $\Delta S$  krommen tussen 30 en 77°K. Door dit feit toe te passen wordt een Ericsson cyclus van het bereik die in wezen voldoet aan het Carnot cyclus rendement zoals getekend volgens de lijnen van totale entropie, zoals aangegeven in fig. 10, verkregen. Een magnetisch veld van 5 Teslas werd toegepast.

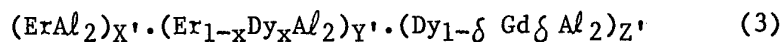
Bij de bovenvermelde  $R'Al_2$  en  $R_3'Al_2$  met een temperatuur van koeling van ongeveer 20°K werden voor het verlagen van de temperatuur echter goede resultaten verkregen door een vaste oplossing  $ErAl_{2+\delta}$  tussen  $ErAl_2$  en  $ErAl_3$  te nemen met een overheersende onderlinge anti-ferromagnetische werking in plaats van de vaste oplossing van

$\text{ErAl}_2$ . In dit geval is  $\delta$  kleiner dan 0,2, bij voorkeur bedraagt  $\delta$  dan 0,01 tot 0,2.

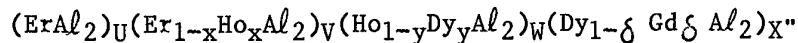
Voorkeursvoorbeelden van magnetische materialen volgens de uitvinding zijn, wanneer zij worden beperkt tot het 20-77°K bereik van het  $\text{R}'\text{Al}_2$  systeem, de volgende materialen:  
 5 mengsels van drie soorten van materialen



10 waarin  $0,1 < X$ ,  $Y < 0,7$ ,  $0,4 < Z < 0,7$ ,  $x < 1$  en  $\delta < 0,2$ , en

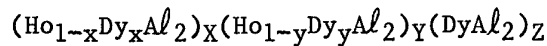


waarin  $0,1 < X'$ ,  $Y' < 0,7$ ,  $0,4 < Z' < 0,7$ ,  $x < 1$  en  $\delta < 0,2$ ,  
 15 een mengsel van vier soorten materialen,



waarin  $U$ ,  $V$  en  $W < 0,1$ ,  $X'' < 0,7$ ,  $x$  en  $y < 1$  en  $\delta < 0,2$  zijn.

20 Wanneer het koeltemperatuur bereik verlaagd wordt, kunnen magnetische materialen, zoals



25 toegepast worden waarin  $x < y$ ,  $0,1 < X$ ,  $Y < 0,7$  en  $0,4 < Z < 0,7$  zijn.

Wanneer verder Fe, Ni en/of Co metalen van de 3d-groep in het  $\text{R}'\text{Al}_2$  of  $\text{R}_3'\text{Al}_2$  systeem gemengd worden, kan de  $T_c$  in het oorspronkelijke systeem continu overeenkomstig de toegevoegde hoeveelheid veranderd worden (in het algemeen hoger worden). Zoals bijvoorbeeld in  
 30 fig. 11 is aangegeven neemt  $T_c$ , wanneer Co in  $\text{ErAl}_2$ , namelijk in het geval van  $\text{Er}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2$ , toegevoegd wordt continu toe tot de Co concentratie  $x$  gelijk wordt aan 0,8 mol. In het geval van  $\text{R}_3'\text{Al}_2$  neemt hij op gelijksoortige wijze als boven toe.

Zoals boven beschreven zal het duidelijk zijn dat magnetische materialen, die voor magnetische koelinrichtingen met een koelings begintemperatuur in het bereik van hoge temperaturen, in het bijzonder 77°K, bruikbaar zijn, verkregen worden door magnetische materialen toe te  
 35 passen met tenminste drie soorten stoffen gekozen uit de groep van  $\text{R}'\text{Al}_2$ ,  $\text{R}_3'\text{Al}_2$  en  $\text{ErAl}_{2+\delta}$ .

40 Teneinde gemengde en gesinterde compacten te krijgen worden de bo-

venvermelde korrel- en poedervormige materialen gemengd en gesinterd. De korrelafmetingen liggen bij voorkeur tussen enkele  $\mu\text{m}$  en enige tientallen  $\mu\text{m}$ , maar deze afmetingen zijn niet hiertoe beperkt.

Wanneer dergelijke magnetische materialen in feite voor magnetische koelinrichtingen worden toegepast zijn er twee soorten typen.

Eén type is dat type waarbij een regenerator wordt toegepast en waarbij tenminste drie soorten van gemengde korrelvormige of poedervormige materialen worden gebruikt die in een vat moeten worden geplaatst of tot een enkelvoudig lichaam moeten worden gemaakt door sinterbereiding (waarnaar met magnetische materialen van het gemengde type wordt verwezen). Zoals bijvoorbeeld in fig. 12 is aangegeven wordt het gemengde en gesinterde magnetische materiaal 1 van het gemengde type verkregen door het van boven en onder in te voeren in de centrale lege kern van de regenerator 2 met een ruimte tussen de regenerator en de isolatiewand 3, waarbij de buiten de isolatiewand 3 aangebrachte elektromagneet 4 wordt gebruikt om de warmte tussen de magnetische materialen en de regenerator over te dragen.

Bij een ander type, dat in feite magnetische materialen toepast, wordt warmte-uitwisseling toegepast zonder menging van deze tenminste drie soorten materialen, waarbij elk materiaal in deeltjes is gevormd en deze materialen zijn opgenomen in een vat om hen laagsgewijs te vormen, of deze korrelmaterialen zijn tot een poreuze enkelvoudige laag gevormd door sinterbereiding teneinde gasdoorgangen (waarnaar hierna met magnetische materialen van het meervoudige-lagentype wordt verwezen) te verkrijgen. Zoals bijvoorbeeld in fig. 13 is aangegeven bestaan deze lagen uit een eerste laag 5, een tweede laag 6, een derde laag 7, een vierde laag 8 en een vijfde laag 9 vanaf onder naar boven gezien. Deze lagen zijn aangebracht in volgorde van

$\text{ErAl}_2$ ,  $\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}\text{Al}_2$ ,  $\text{Dy}_y\text{Er}_{1-y}\text{Al}_2$ ,  $\text{Dy}_z\text{Er}_{1-z}\text{Al}_2$  en  $\text{DyAl}_2$ .

(waarin  $x$ ,  $y$  en  $z < 1$  zijn, en  $x < y < z$ ) met geleidelijk toenemende Curie temperaturen  $T_c$  zodat  $T_c$  vanaf de eerste laag 5 tot de vijfde laag 9 toeneemt en zodanig dat elke molverhouding van  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $U$  en  $V$  voldoet aan  $1 \leq X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $U$  en  $V < 3$  in geval van  $X=1$ . Bijvoorbeeld zijn zij als volgt aangebracht

$\text{ErAl}_2$ ,  $\text{Dy}_{0,25}\text{Er}_{0,75}\text{Al}_2$ ,  $\text{Dy}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{Al}_2$ ,  $\text{Dy}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{Al}_2$  en  $\text{DyAl}_2$ .

In het geval van bovenvermelde vijf lagen zijn deze in volgorde  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $U$ ,  $V$  ... aangebracht teneinde  $T_c$  in volgorde van eerste laag, tweede laag ... te laten toenemen zodat elke molverhouding voldoet aan  $1 \leq X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $U$ ,  $V$  ...  $3$  in het geval van  $X=1$ . In het bovenvermelde bereik wordt het vermogen van de warmtewisselaar volledig gerealiseerd

8500109

met inbegrip van gevallen waarin de warmte-uitwisseling tussen hoge-temperatuurlagen en lage-temperatuurlagen wat verschillend is, terwijl het vermogen van de warmtewisselaar buiten het bovenvermelde bereik ontoereikend wordt om deze te gebruiken. Wanneer de warmte-uitwissel eigenschappen tussen de hoge-temperatuurlagen en de lage-temperatuurlagen dezelfde of bijna dezelfde zijn heeft het de voorkeur dat  $1 \leq X, Y, Z, U, V \dots < 2$  in het geval van  $X=1$ .

De deeltjesafmetingen van de korrelmaterialen, die elke laag vormen, kunnen niet beperkt worden daar zij in constructie en werkomstandigheden van de inrichting verschillend zijn. Deze afmetingen zijn echter goed genoeg voor de bereiding van de gasdoorgangen. In het geval van een gesinterde compact heeft deze gesinterde compact van een poreuze plaat met He gasdoorgangen met afmetingen van enkele  $\mu\text{m}$  tot verscheidene tientallen  $\mu\text{m}$  de voorkeur.

Verder kan, wanneer nodig, een deel van de bovenvermelde lagen, die één van tenminste drie soorten materialen bevatten, vervangen worden door mengsels of gesinterde compacten die tenminste twee soorten materialen hebben gekozen uit de bovenbeschreven groep van tenminste drie soorten materialen. In dit geval is het eveneens mogelijk om de lagen in de volgorde van lage naar hoge  $T_c$  aan te brengen.

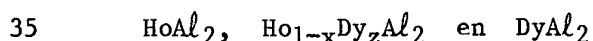
Fig. 13 toont een inrichting waarin warmte-uitwisseling wordt verkregen door middel van magnetische materialen volgens de uitvinding. Elke laag van de lagen 5 tot 9, zoals bovenbeschreven, is vast en onbewegelijk aangebracht bijvoorbeeld door middel van een bevestigingsstaaf 10, waarbij een boven en onder deze lagen beweegbare houder of tank 3 is aangebracht door middel van warmte-isolatie wanden 3a. Buiten de houder 3 zijn electromagneten 4 aangebracht. Bovenop de magnetische laag 9 en onder de onderzijde van de magnetische laag 5 zijn respectievelijk een bovenste warmte-overdrachtplaat 15 en een onderste warmte-overdrachtplaat 14 aangebracht, waarbij de randen van deze warmte-overdrachtplaten vastgehecht zijn aan de binnenwanden van de houder 3. Tussen deze warmte-overdrachtplaten 14 en 15 bevinden zich middengaskamers 11. Tussen de warmte-overdrachtplaat 15 en een dekseldeel van de houder 3 bevindt zich een bovengaskamer 12 en tussen de warmte-overdrachtplaat 14 en een onderdeel van de houder 3 bevindt zich een ondergaskamer 13. Op de buitenoppervlakken van de warmte-overdrachtplaten 15 en 14 zijn respectievelijk vinnen 16 aangebracht die respectievelijk gericht zijn naar de boven- en ondergaskamers 12 en 13 om de warmte-overdracht te verbeteren. In de middengaskamer 11 wordt He gas ingeladen dat tijdens het bewegen van de houder 3 door openingen van de magnetische materia-

len van elke laag omhoog en omlaag gaat. Deze beweging wordt in gelijke magnetische velden verkregen nadat de magnetische materialen van de lagen gemagnetiseerd of gedemagnetiseerd zijn door magneten, zodat opstijgend He gas de door de magnetisatie opgewekte warmte absorbeert en de warmte via de bovenste warmte-overdrachtplaat 15 afgegeven wordt in de bovengaskamer 12. In de bovengaskamer wordt door vloeibaar stikstof gekoeld He gas van 77°K via een opening 19 in de houder ingevoerd en wordt de warmte van de warmte-overdrachtplaat 15 naar buiten weggenomen. Wanneer de houder vervolgens na demagnetisatie omlaag wordt bewogen, wordt He gas, dat door de bovenste warmte-overdrachtplaat 15 gekoeld is tot 77°K, via elke gedemagnetiseerde laag in de middenste gaskamers 11 verder gekoeld tot 20°K, waarbij het gas op de onderste warmte-overdrachtplaat 14 terecht komt zodat het He gas van oorspronkelijk 77°K, dat de onderste gaskamer 13 binnentreedt, tot 20°K afgekoeld is. Deze bewerking wordt herhaald.

Bij deze magnetische materialen van het meervoudige-lagetype evenals bij magnetische materialen van het mengtype, worden Tc en de hoeveelheid (bijvoorbeeld de dikte) van materialen, die elke laag vormen, zodanig gekozen en wordt elke laag zodanig aangebracht dat Tc toeneemt, zodat aan het vereist van constante  $\Delta S$ , zoals aangegeven in de figuren 5 en 6, kan worden voldaan en zodat een goed rendement in de magnetische koelinrichting verkregen kan worden.

In het geval van het meervoudige-lagetype kan deze uitgevoerd zijn met tenminste drie lagen bestaande uit combinaties van lagen die tenminste drie magnetische stoffen bevatten, in het bijzonder heeft het de voorkeur om vijf tot zes lagen te hebben. Wanneer de hoeveelheid van elke laag op geschikte wijze is gekozen wordt bij voorkeur een constante  $\Delta S$  verkregen. Een voorkeursopbouw van de lagen is bijvoorbeeld de bovenbeschreven vijf-lagen opbouw. Verder omvatten lagen, die één van tenminste drie soorten materialen bevatten, bij voorkeur de volgende combinaties:

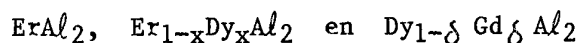
lagen die één van tenminste vier soorten materialen bevatten weergegeven door de formules



waarin  $x < 1$ , en met molverhoudingen van X, Y, Z, U ... zodanig dat een volgorde van lage naar hoge Curie temperaturen wordt verkregen teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U \dots < 3$  in geval van  $X=1$ ;

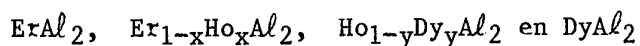
lagen die één van tenminste vier soorten materialen bevatten weer-

gegeven door de formules



- 5 waarin  $x < 1$  en  $\delta < 0,2$ , en met molverhoudingen van X, Y, Z, U ... zodanig dat een volgorde van lage naar hoge Curie temperaturen wordt verkregen teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U \dots < 3$  in geval van  $X=1$ ;  
lagen die één van tenminste vier soorten materialen bevatten weer-  
gegeven door de formules

10



- waarin x en y  $< 1$  zijn, en met laagsgewijs molverhoudingen van X, Y, Z, U ... zodanig dat een volgorde van lage naar hoge Curie temperaturen  
15 wordt verkregen teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U \dots < 3$  in geval van  $X=1$ .

Beschrijving van een voorkeursuitvoering.

Voorbeeld 1 en vergelijkende voorbeelden 1 en 2.

- 20 Drie elementsystemen  $\text{HoAl}_2$ ,  $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_2$  en  $\text{DyAl}_2$  werden gemengd in poedervorm in molverhoudingen van X, Y en Z zoals bovenbeschreven en werden gesinterd zodat drie soorten van gemengde gesinterde compacten werden verkregen.

25

|                          |   | X    | : | Y    | : | Z    |
|--------------------------|---|------|---|------|---|------|
| voorbeeld 1              | A | 0,22 | : | 0,2  | : | 0,58 |
| vergelijkend voorbeeld 1 | B | 0,07 | : | 0,23 | : | 0,69 |
| vergelijkend voorbeeld 2 | C | 0,38 | : | 0,35 | : | 0,27 |

- 30 In fig. 4 zijn  $\Delta S$ -T krommen van drie soorten van gemengde gesinterde compacten (magnetische materialen) aangegeven. Deze figuur toont het resultaat dat verkregen is door het aanleggen van een magnetisch veld van 5 Teslas. Bij de meting van  $\Delta S$  werd eerst de specifieke warmte van deze magnetische materialen in het magnetisch veld bepaald, waarbij  
35 een deel van de specifieke roosterwarmte van de specifieke warmte werd afgetrokken en waarbij een specifieke magnetische warmte  $C_M$  werd verkregen. Vervolgens werd  $\Delta S$  berekend door middel van de volgende vergelijking:

$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_M}{T} dT.$$

5 In het voorbeeld A met waarden voor X, Y en Z weergegeven door  $0,1 < X$ ,  $Y < 0,7$  en  $0,4 < Z < 0,7$ , is  $\Delta S$  in wezen constant in het bereik van hoge temperaturen van ongeveer 30-70°K, terwijl in de voorbeelden B en C met waarden voor X, Y en Z buiten de bovenvermelde gebieden de  $\Delta S$  niet constant is.

10 Voorbeeld 2 en vergelijkende voorbeelden 3 en 4.  
Drie elementsystemen  $\text{HoAl}_2$ ,  $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_2$  en  $\text{DyAl}_2$  werden in molverhoudingen van X', Y' en Z' gevormd zoals hieronder beschreven op dezelfde wijze als voor voorbeeld 1. De  $\Delta S$ -T krommen van magnetische materialen van drie soorten van gemengde gesinterde compacten zijn aangegeven in fig. 15.  $\Delta S$  werd op dezelfde wijze als beschreven voor voorbeeld 1 bepaald.

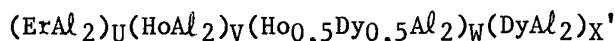
|                             |    | X'   | : | Y'   | : | Z'   |
|-----------------------------|----|------|---|------|---|------|
| voorbeeld 2                 | A' | 0,21 | : | 0,27 | : | 0,52 |
| 20 vergelijkend voorbeeld 3 | B' | 0,08 | : | 0,32 | : | 0,60 |
| vergelijkend voorbeeld 4    | C' | 0,33 | : | 0,44 | : | 0,22 |

In het voorbeeld A' met waarden voor X, Y en Z weergegeven door  $0,1 < X'$ ,  $Y' < 0,7$  en  $0,4 < Z' < 0,7$  is  $\Delta S$  in wezen constant in het bereik van hoge temperaturen van ongeveer 15-77°K, terwijl in de voorbeelden B' en C' met waarden voor X', Y' en Z' gelegen buiten bovenvermelde gebieden,  $\Delta S$  niet constant is.

Voorbeeld 3

In vier elementsystemen:

30



waarin de optimale samenstellingsverhouding weergegeven werd door  $U:V:W:X'=0,16:0,12:0,20:0,52$ , werd een gemengde en gesinterde compact verkregen op dezelfde wijze als bij voorbeeld 1. In fig. 16 zijn de  $\Delta S$ -T krommen van de verkregen magnetische materialen aangegeven. Een constante  $\Delta S$  werd verkregen in het bereik van hoge temperaturen van ongeveer 15-70°K.

Voorbeeld 4.

40 Onder toepassing van magnetische materialen van het meervoudige-

8500109

lagentype bestaande uit vier lagen werden op dezelfde wijze als in fig. 13 met uitzondering van de vijfde laag 9 de eerste tot de vierde laag opgebouwd vanaf onder naar boven. Elke laag werd bereid door deeltjes van de volgende verbindingen en vaste oplossingen in molverhoudingen zoals hieronder beschreven te wegen en door hen vervolgens tot een porieuze plaat te sinteren. Bij deze molverhoudingen werd de waarde van de eerste laag geschat op 1.

|    |           |                                             | molverhouding |
|----|-----------|---------------------------------------------|---------------|
| 10 | 1ste laag | $\text{ErAl}_2$                             | 1             |
|    | 2de laag  | $\text{HoAl}_2$                             | 1,29          |
|    | 3de laag  | $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_2$ | 1,59          |
|    | 4de laag  | $\text{DyAl}_2$                             | 1,92          |

15 Bij een dergelijke vier-lagen constructie wordt de  $\Delta S$  van magnetische materialen die warmte uitwisselen met He gas in het bereik van hoge temperaturen van 77-20°K, in wezen constant. Hierbij wisselen de magnetische materialen van het meervoudige-lagentype afwisselend warmte uit door doorvoer van He gas vanaf de onder- naar bovenzijde of vanaf 20 de boven- naar onderzijde zodat deze materialen in dit bereik op efficiënte wijze een magnetische koelwerking realiseren. Bij de drie-lagen constructie is het rendement minder.

Voorbeeld 5.

Bij toepassing van vijf lagen zoals beschreven met verwijzing naar 25 fig. 13 worden lagen bereid door middel van verbindingen of vaste oplossingen, waarbij de molverhoudingen in de volgende tabel zijn aangegeven:

|    |           |                                             | molverhouding |
|----|-----------|---------------------------------------------|---------------|
| 30 | 1ste laag | $\text{ErAl}_2$                             | 1,0           |
|    | 2de laag  | $\text{Er}_{0,5}\text{Ho}_{0,5}\text{Al}_2$ | 1,16          |
|    | 3de laag  | $\text{HoAl}_2$                             | 1,29          |
|    | 4de laag  | $\text{Ho}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Al}_2$ | 1,59          |
|    | 5de laag  | $\text{DyAl}_2$                             | 1,92          |

35

In dit geval is de molverhouding van de eerste laag geschat op 1. De vijf-lagen constructie wordt op dezelfde wijze als in voorbeeld 4 bereid, waarbij betere resultaten dan met de vier-lagen constructie worden verkregen.

40 Door magnetische materialen voor magnetische koeling te gebruiken

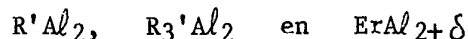
8500109

die tenminste drie soorten stoffen omvatten gekozen uit de groep met de  
bovenvermelde speciale formules  $R'Al_2$ ,  $R_3'Al_2$  en  $ErAl_{2+\delta}$  of  
een combinatie van lagen die één van tenminste drie soorten van de ge-  
noemde materialen omvatten, wordt het mogelijk om  $\Delta S$  in het bereik van  
5 hoge temperaturen constant of in wezen constant te houden met een be-  
gintemperatuur van de koeling van  $77^\circ K$ , zodat een aanzienlijk rendement  
verkregen kan worden door een magnetische koelcyclus van het Ericsson  
type toe te passen in dit bereik in vergelijking met de cyclus waarin  
gebruikelijke magnetische materialen met variabele  $\Delta S$  worden toege-  
10 past.

C O N C L U S I E S

1. Magnetische materialen voor magnetische koeling omvattende ten-  
minste drie soorten van stoffen gekozen uit de groep met de formules:

5



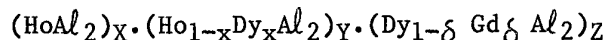
waarin R' één of meer dan twee elementen omvat van de groep Gd, Tb, Dy,  
Ho en Er, en waarbij in het geval van meer dan twee elementen het to-  
taal van atoomgetallen voldoet aan de bovenvermelde formules, en waar-  
bij  $\delta < 0,2$ , of een combinatie van elke laag die één van tenminste drie  
soorten van de genoemde stoffen omvat.

2. Magnetische materialen volgens conclusie 1, waarin de stoffen  
in korrelvorm gemengd zijn.

15 3. Magnetische materialen volgens conclusie 1, waarin de stoffen  
in korrel- of poedervorm ten behoeve van sintering gemengd zijn.

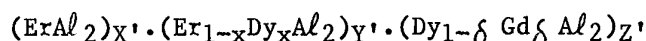
4. Magnetische materialen volgens conclusie 2 of 3, waarin het  
mengsel bestaat uit drie soorten stoffen met een samenstelling weerge-  
geven door de formule

20



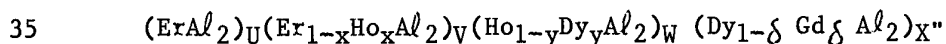
waarin  $0,1 < X$ ,  $Y < 0,7$ ,  $0,4 < Z < 0,7$ ,  $x < 1$  en  $\delta < 0,2$  zijn.

5. Magnetische materialen volgens conclusie 2 of 3, waarin het  
25 mengsel bestaat uit drie soorten stoffen met een samenstelling weerge-  
geven door de formule



30 waarin  $0,1 < X'$ ,  $Y' < 0,7$ ,  $0,4 < Z' < 0,7$ ,  $x < 1$  en  $\delta < 0,2$  zijn.

6. Magnetische materialen volgens conclusie 2 of 3, waarin het  
mengsel bestaat uit vier soorten stoffen met een samenstelling weerge-  
geven door de formule



waarin  $0,1 < U$ ,  $V$  en  $W$ ,  $X'' < 0,7$ ,  $x$  en  $y < 1$  en  $\delta < 0,2$  zijn.

7. Magnetische materialen volgens conclusie 1, waarin de genoemde  
laag gevuld is met korrels.

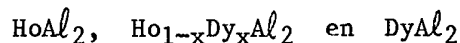
40 8. Magnetische materialen volgens conclusie 1, waarin de genoemde

85 00 109

elke laag een poreuze laag is met gesinterde korrels.

9. Magnetische materialen volgens conclusie 7 of 8, waarin de genoemde elke laag één van tenminste vier soorten stoffen bevat met de formules

5

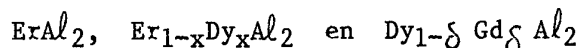


waarin  $x < 1$  is, en waarin de genoemde elke laag aangebracht is met een molverhouding van X, Y, Z, U ... in de volgorde van lage naar hoge

10 Curie temperaturen teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U \dots < 3$  in het geval van  $X=1$ .

10. Magnetische materialen volgens conclusie 7 of 8, waarin de genoemde elke laag één van tenminste vier soorten stoffen bevat met de formules

15

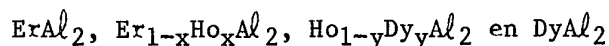


waarin  $x < 1$  en  $\delta < 0,2$  is, en waarin de genoemde elke laag aangebracht is met een molverhouding van X, Y, Z, U ... in volgorde van lage naar

20 hoge Curie temperaturen teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U \dots < 3$  in het geval van  $X=1$ .

11. Magnetische materialen volgens conclusie 7 of 8, waarin de genoemde elke laag één van tenminste vier soorten stoffen bevat met de formules

25

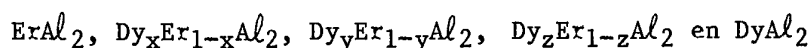


waarin x en y  $< 1$  zijn, en de genoemde elke laag aangebracht is met een molverhouding van X, Y, Z, U ... in volgorde van lage naar hoge Curie

30 temperaturen teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U \dots < 3$  in het geval van  $X=1$ .

12. Magnetische materialen volgens conclusie 7 of 8, waarin de genoemde elke laag één van tenminste vijf soorten stoffen bevat met de formules

35



waarin x, y en z  $< 1$  zijn en  $x < y < z$  is, en de genoemde elke laag aangebracht is met een molverhouding van X, Y, Z, U, V ... in bovenvermelde

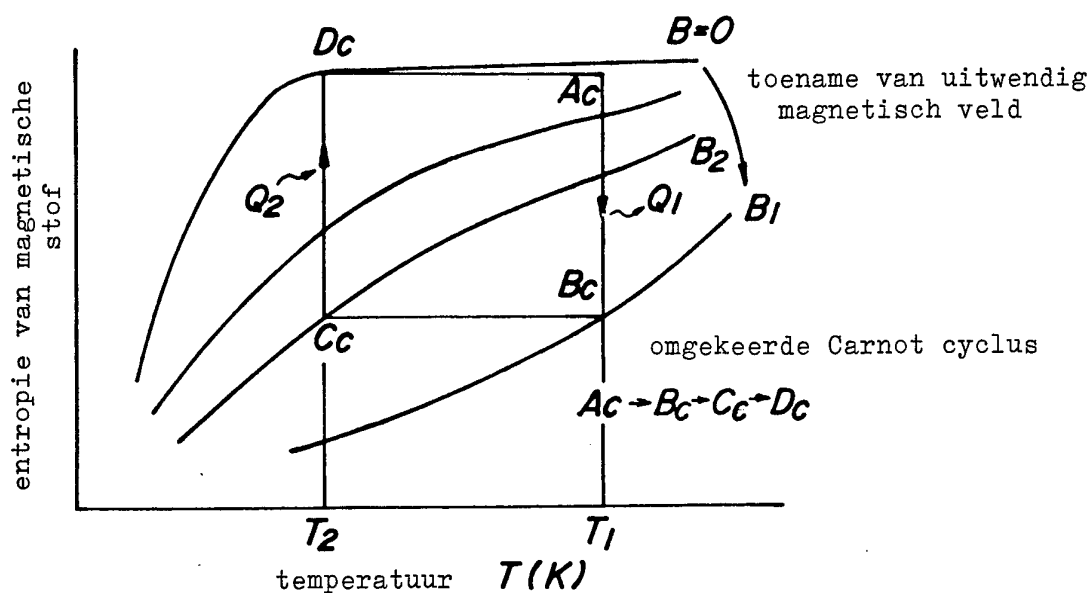
40 volgorde teneinde te voldoen aan  $1 \leq X, Y, Z, U, V \dots < 3$  in het geval

van  $X=1$ .

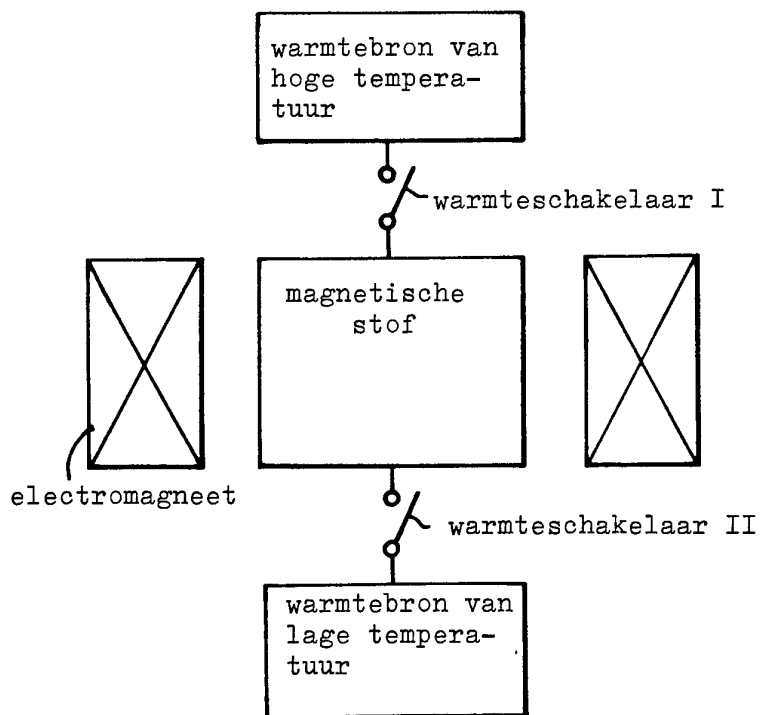
13. Magnetische materialen volgens één der conclusies 1 tot 11, waarin tenminste één metaal van de metalen uit de 3d-groep bestaande uit Fe, Ni en Co is toegevoegd in de genoemde stoffen in het bereik van 5 0,01 tot 60 mol%.

=====

**FIG.1**

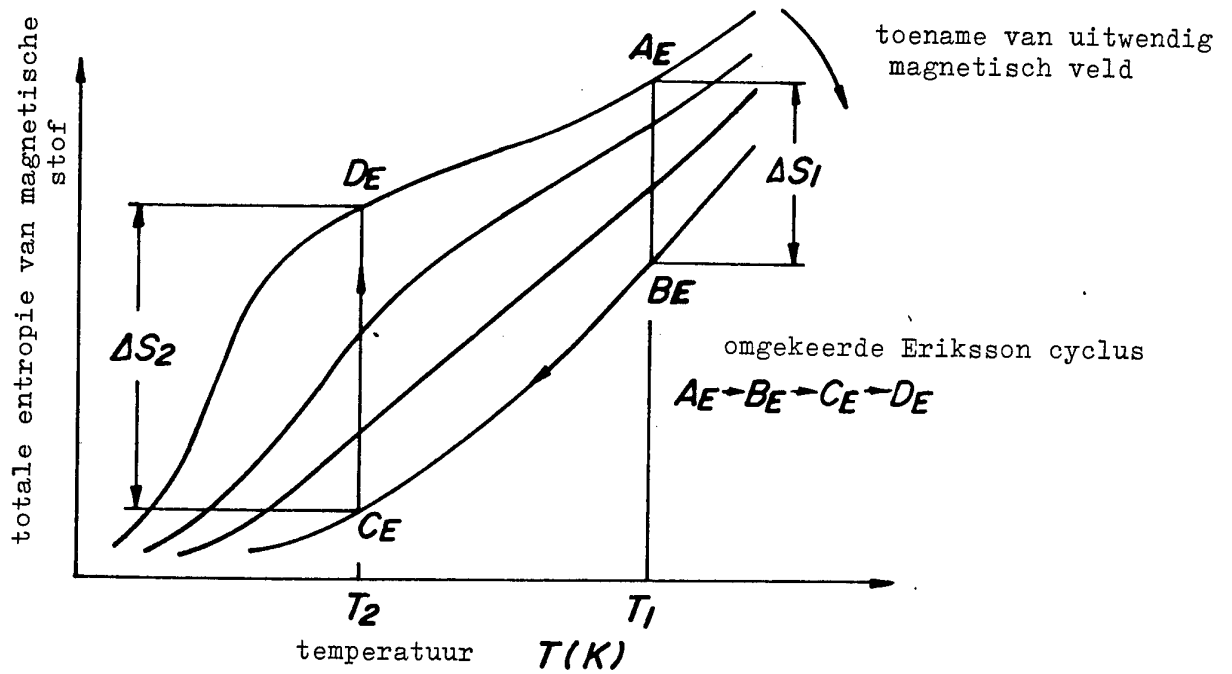


**FIG.2**

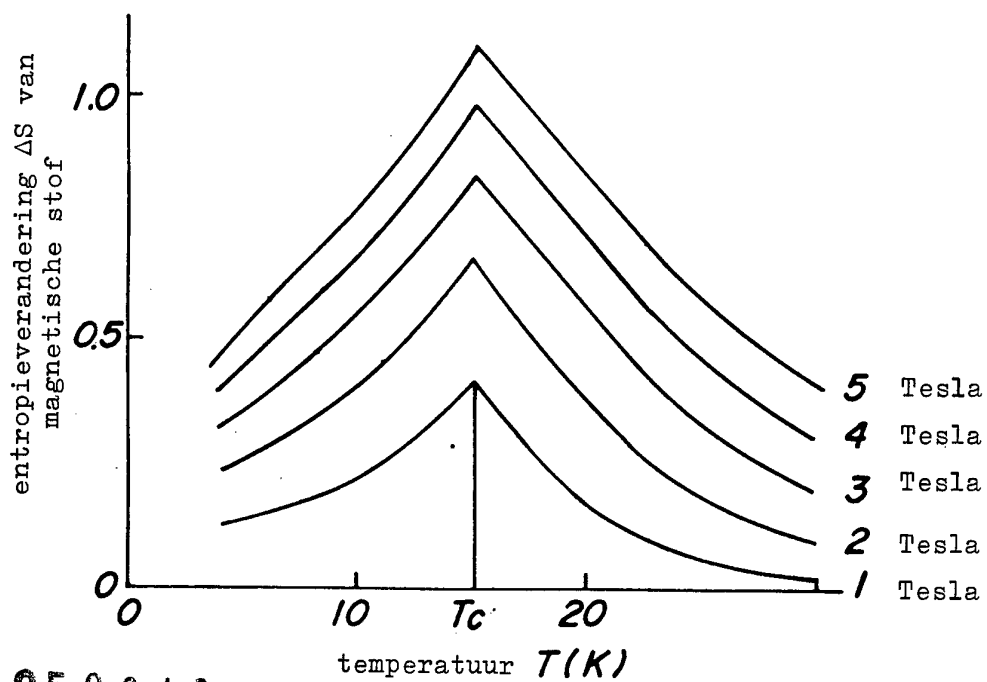


8500109

**FIG.3**

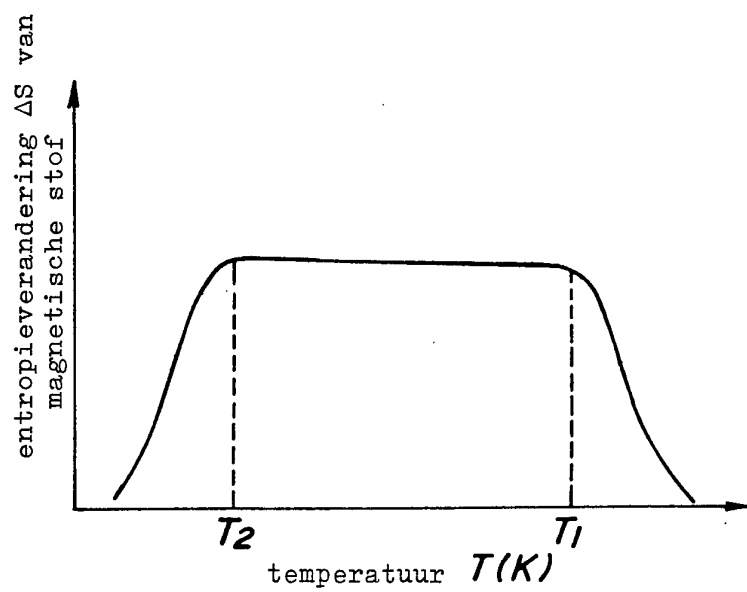


**FIG.4**

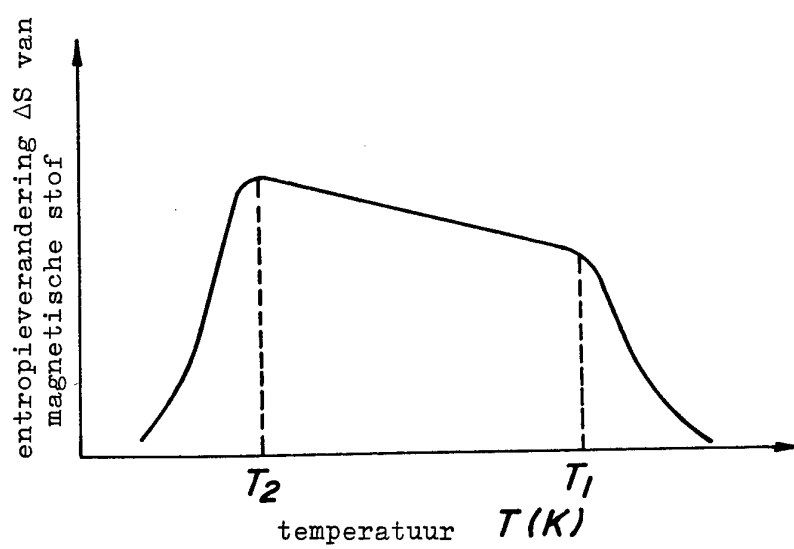


8500109

**FIG.5**

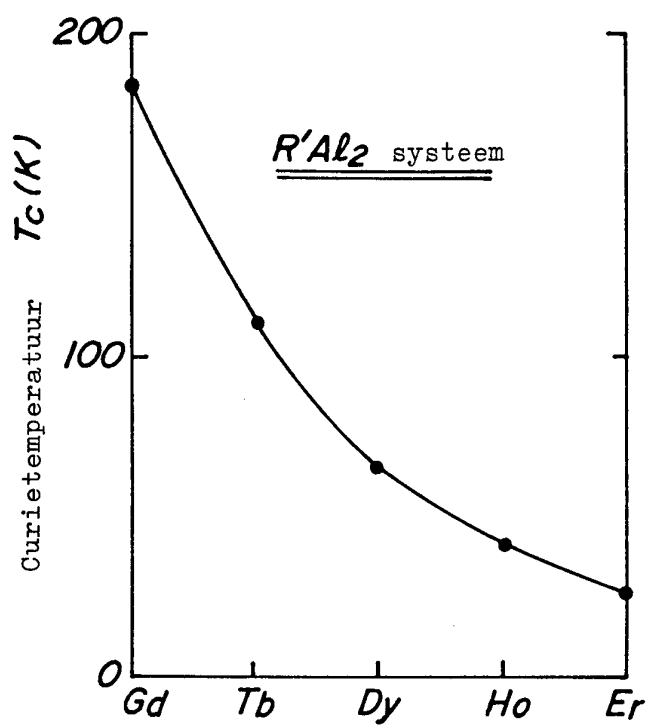


**FIG.6**

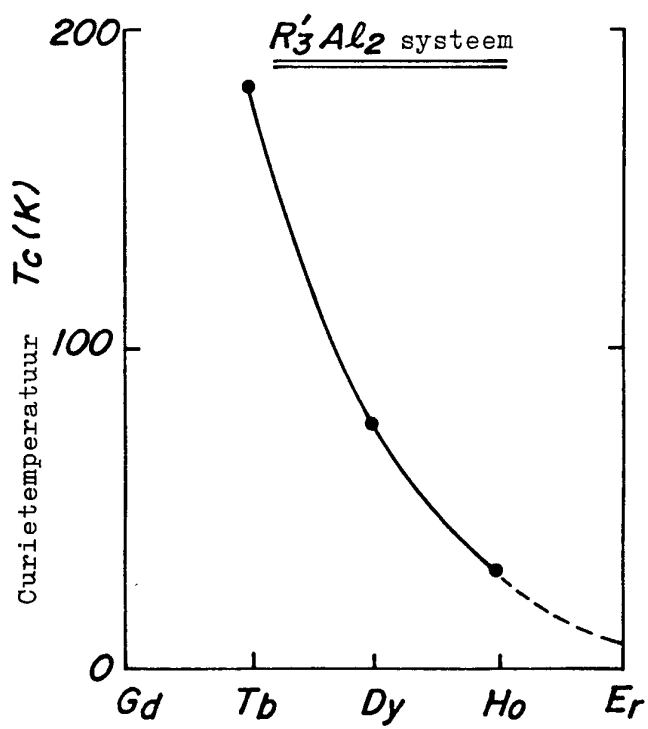


8500109

**FIG.7**

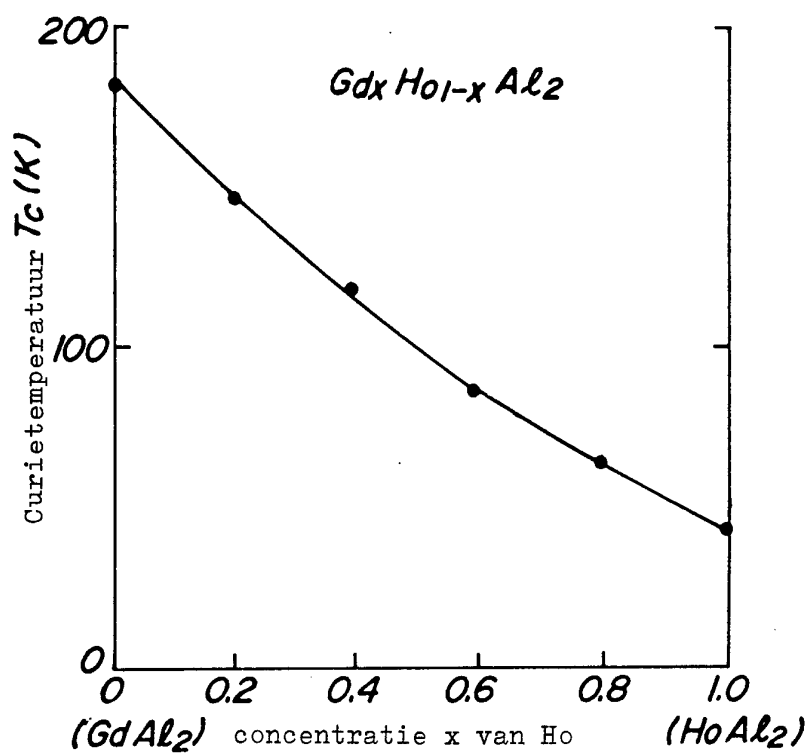


**FIG.8**

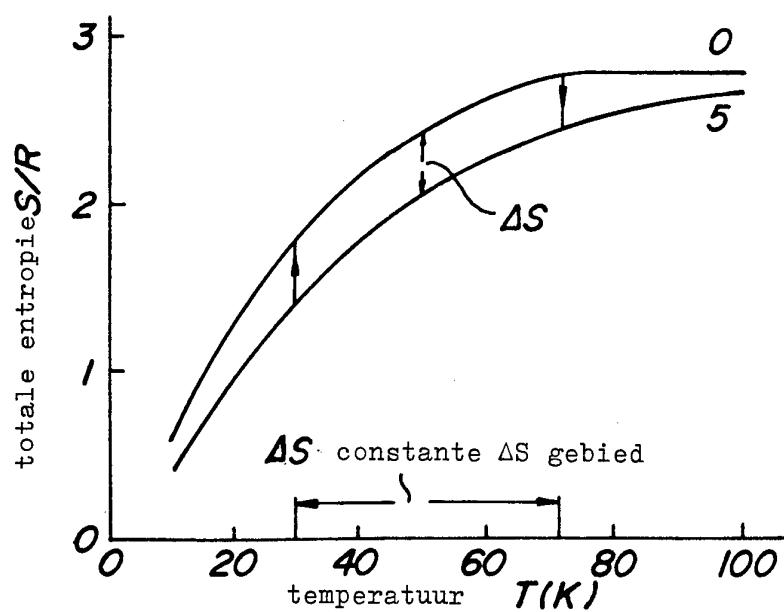


8500109

**FIG.9**

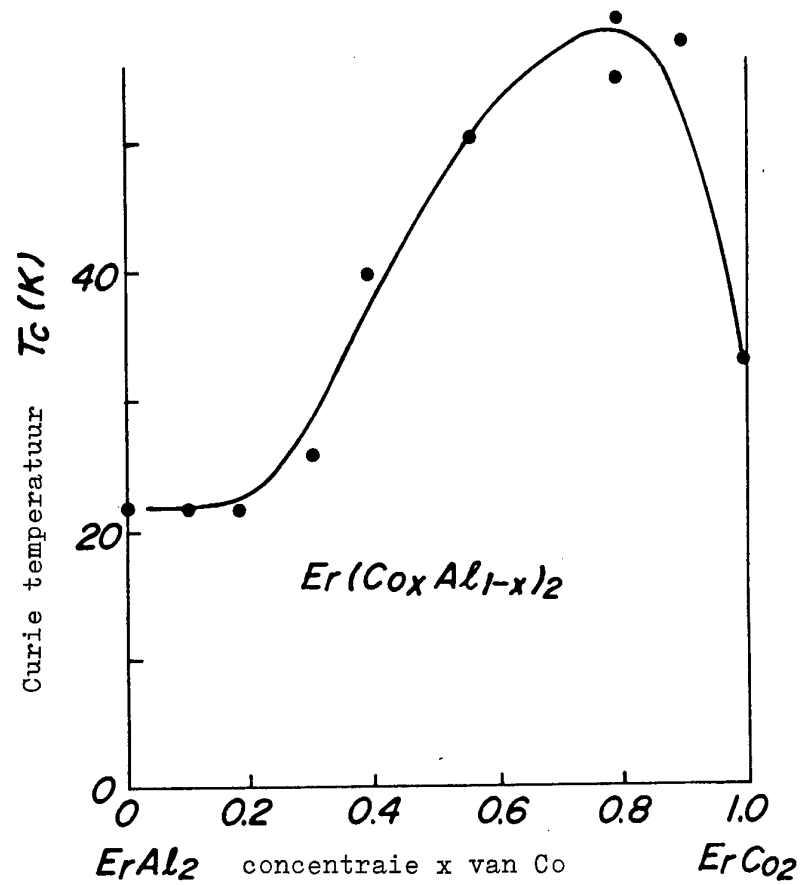


**FIG.10**

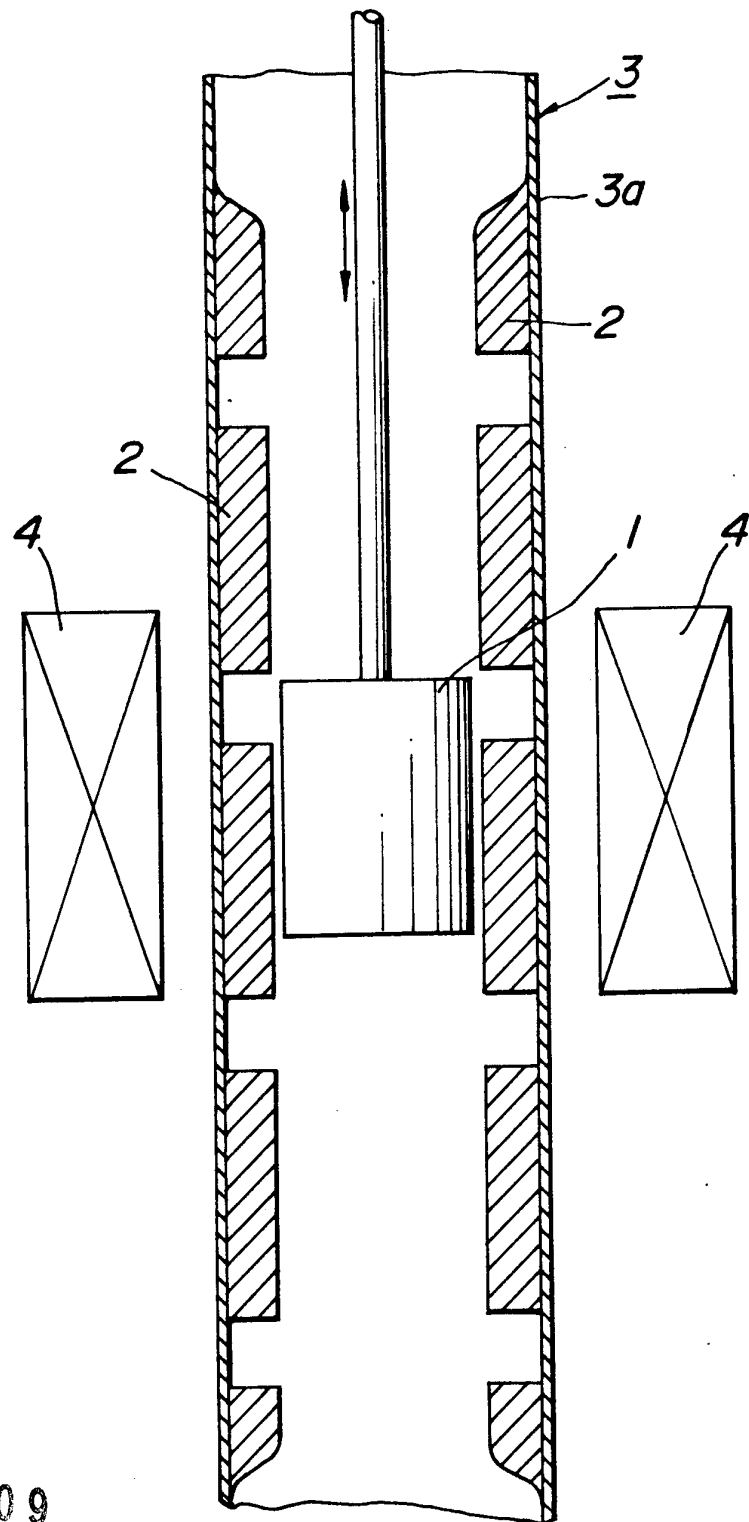


8500109

**FIG.11**

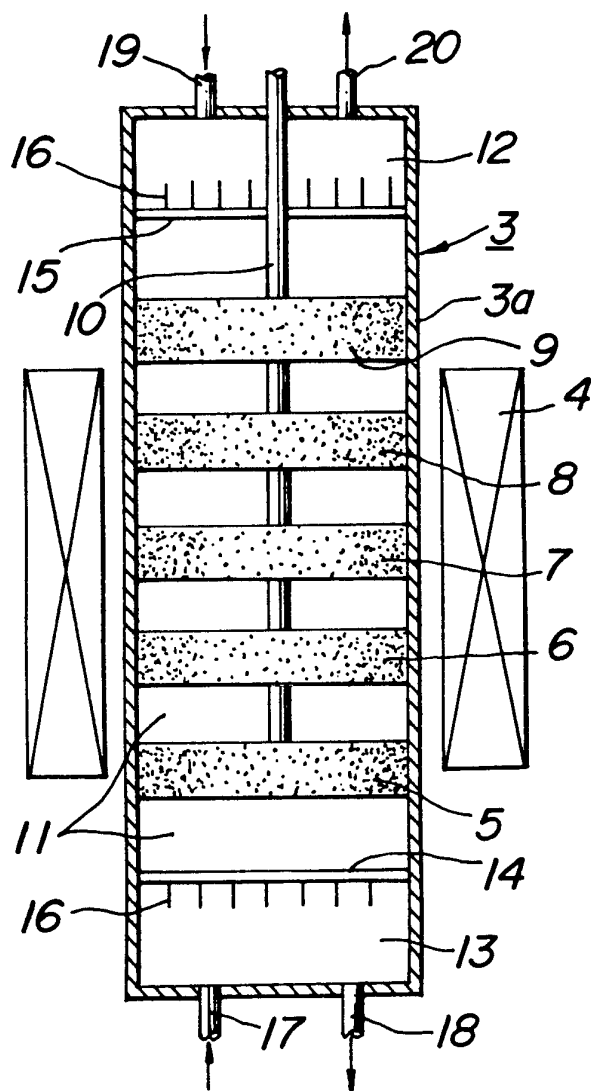


**FIG.12**



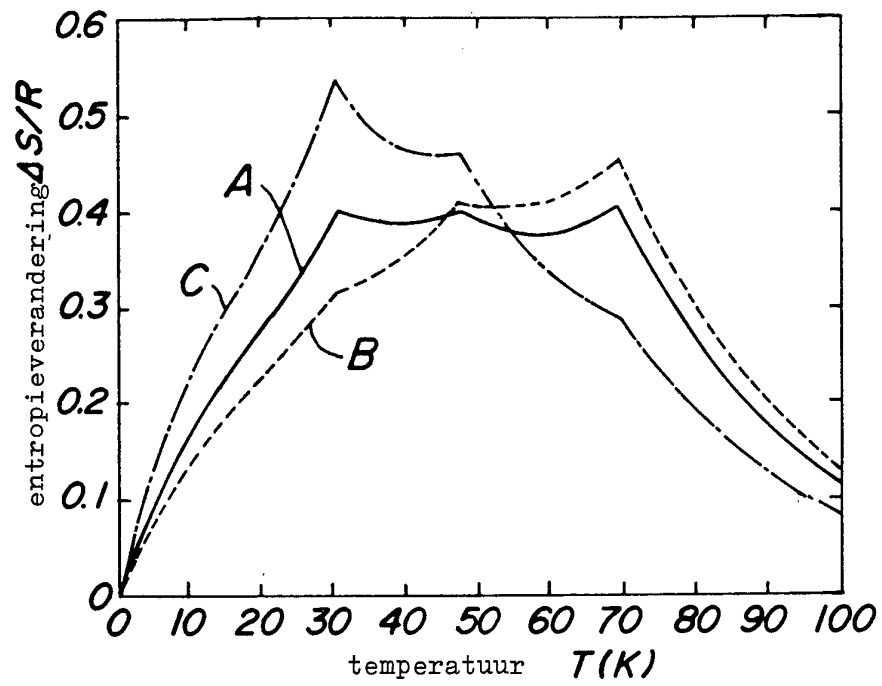
8500109

**FIG. 13**

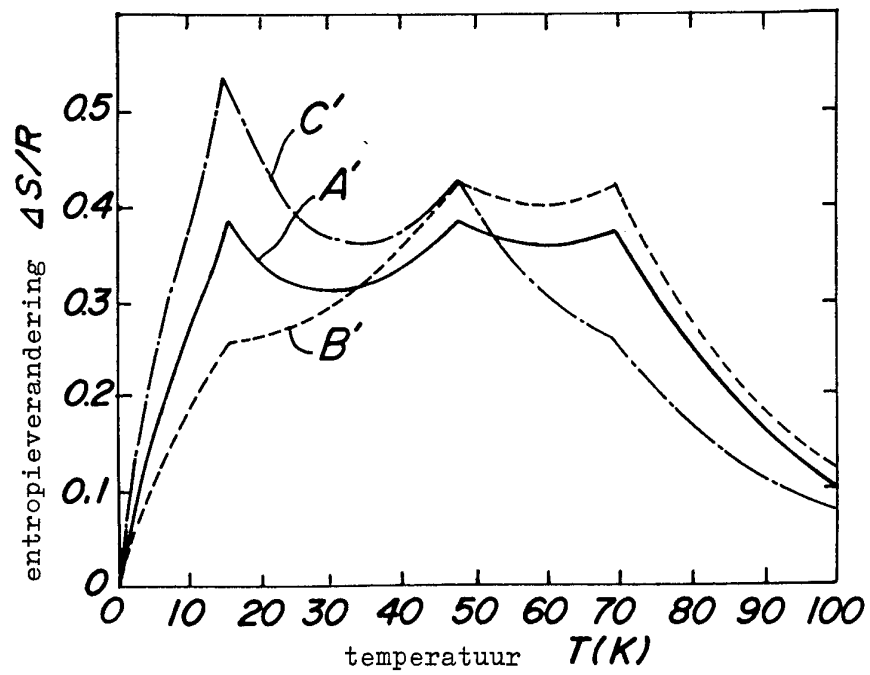


8500109

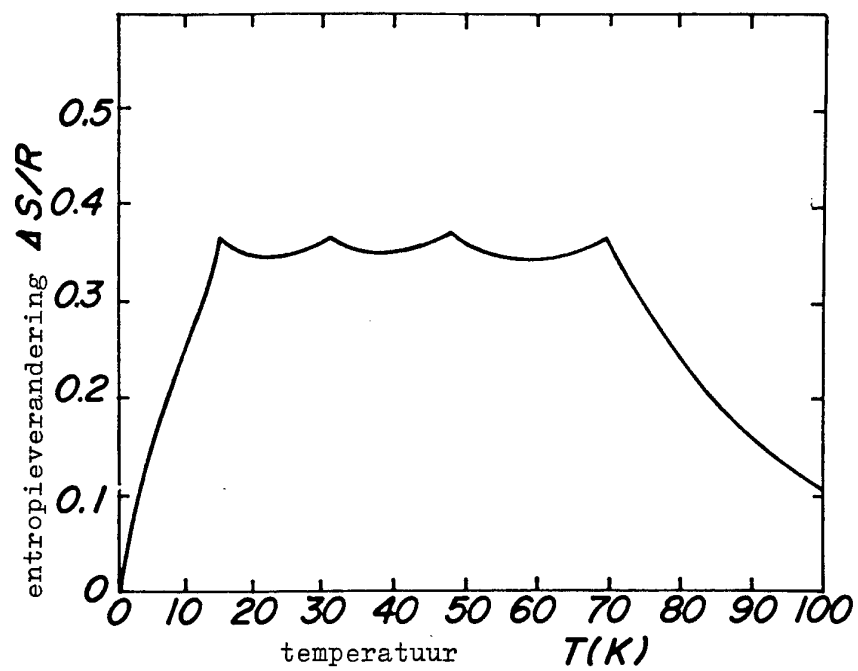
**FIG.14**



**FIG.15**



**FIG.16**



8500109