



(11)

EP 2 467 858 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.02.2015 Patentblatt 2015/08

(51) Int Cl.:
H01F 1/01 (2006.01) **C22C 19/07** (2006.01)
C22C 22/00 (2006.01) **C22C 30/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10744924.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/061962

(22) Anmeldetag: **17.08.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/020826 (24.02.2011 Gazette 2011/08)

(54) **POLYKRISTALLINE MAGNETOKALORISCHE MATERIALIEN**

POLYCRYSTALLINE MAGNETOCALORIC MATERIALS

MATÉRIAUX MAGNÉTOCALORIQUES POLYCRISTALLINS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **18.08.2009 EP 09168051**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.2012 Patentblatt 2012/26

(73) Patentinhaber:
• **Technology Foundation - STW**
3527 JP Utrecht (NL)
• **Technische Universiteit Delft**
2628 CN Delft (NL)

(72) Erfinder:
• **BRUECK, Ekkehard, Prof. Dr.**
2628 AH Delft (NL)
• **NGUYEN, Thanh Trung**
2624 AW Delft (NL)

(74) Vertreter: **Féaux de Lacroix, Stefan**
Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte
Eastsite One
Seckenheimer Landstrasse 4
68163 Mannheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
• **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
• **LIN ET AL: "Structural and Magnetic Properties of MnFeCoGe Compounds"** **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**
• **WANG J-T ET AL: "Vacancy induced structural and magnetic transition in MnCo_{1-x}Ge"** **APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 89, 262504, 26. Dezember 2006 (2006-12-26), Seiten 262504-1-262504-3, XP002601939 DOI: 10.1063/1.2424273**
• **JOHNSON V: "Diffusionless Orthorhombic to Hexagonal Transitions in Ternary Silicides and Germanides"** **INORGANIC CHEMISTRY, Bd. 14, Nr. 5, 1975, XP002601940 DOI: 10.1021/ic50147a032**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 467 858 B1

- DATABASE INSPEC [Online] 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" XP002601941 Database accession no. 11307676 -& TRUNG N T, ZHANG L, CARON L, BUSCHOW K H J, BRÜCK E: "Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions" 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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft polykristalline magnetokalorische Materialien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Kühlern, Wärmetauschern oder Generatoren, insbesondere Kühlschränken.

[0002] 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.

[0003] 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-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. Typischerweise wird ein Wärmetransfermedium wie Wasser zur Wärmeabfuhr aus dem magnetokalorischen Material eingesetzt.

[0004] Die in thermomagnetischen Generatoren eingesetzten Materialien basieren ebenfalls auf dem magnetokalorischen Effekt. 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-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 des Materials unter Umgebungstemperatur führt. Dieser Effekt kann einerseits zu Kühlzwecken ausgenutzt werden, andererseits, um Wärme in elektrische Energie umzuwandeln.

[0005] Die magnetokalorische Erzeugung von elektrischer Energie ist verbunden mit der magnetischen Heizung und Kühlung. In den Zeiten der ersten Konzipierung wurde das Verfahren zur Energieerzeugung als pyromagnetische Energieerzeugung beschrieben.

[0006] Verglichen mit Vorrichtungen der Peltier- oder Seebeck-Typs können diese magnetokalorischen Vorrichtungen eine wesentlich höhere Energieeffizienz aufweisen.

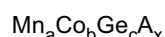
[0007] Die Forschung zu diesem physikalischen Phänomen begann im späten 19. Jahrhundert, als zwei Wissenschaftler, Tesla und Edison, pyromagnetische Generatoren zum Patent anmeldeten. Im Jahr 1984 beschrieb Kirol zahlreiche mögliche Anwendungen und führte thermodynamische Analysen davon durch. Damals wurde Gadolinium als ein potentiell Material für Anwendungen nahe Raumtemperatur angesehen.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung magnetokalorischer Materialien mit großem magnetokalorischen Effekt.

[0011] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch polykristalline magnetokalorische Materialien der allgemeinen Formel



mit

A; B, d. h. Bor

$$0,001 \leq x \leq 0,1$$

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

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

$$5 \quad 0,9 \leq c \leq 1,0$$

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,

10 **[0012]** in denen bei einer Temperatur unterhalb von -40 °C Phasen des orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyps und des hexagonalen Ni₂In-Strukturtyps vorliegen.

[0013] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist $2,8 < a + b + c < 3,2$ oder $a + b + c = 3$. A kann Bor oder Kohlenstoff bedeuten.

15 **[0014]** Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass polykristalline magnetokalorische Materialien, in denen sowohl Phasen des orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyps als auch des hexagonalen Ni₂In-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.

20 **[0015]** 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.

25 **[0016]** 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.

[0017] 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.

30 **[0018]** 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 Feldänderung 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 Ni₂In-Strukturtyp zu großen magnetokalorischen Effekten in den Verbindungen führt.

35 **[0019]** In den erfindungsgemäßen magnetokalorischen Materialien ist $0,001 < x < 0,1$. Besonders bevorzugt hat x den Wert 0,01 bis 0,05.

[0020] Bevorzugt sind bis zu 25 mol-% des Mn oder Co wie angegeben ersetzt, besonders bevorzugt 1 bis 20 mol-%, insbesondere 3 bis 10 mol-%.

40 **[0021]** Die erfindungsgemäß eingesetzten thermomagnetischen Materialien können in beliebiger geeigneter Weise hergestellt werden.

45 **[0022]** Die erfindungsgemäßen magnetokalorischen Materialien können hergestellt werden durch Festphasenumsetzung oder Flüssigphasenumsetzung der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen für das Material, nachfolgendes Abkühlen, nachfolgendes Verpressen, Sintern und Tempern unter Inertgasatmosphäre und nachfolgendes Abkühlen auf Raumtemperatur oder durch Schmelzspinnen einer Schmelze der Ausgangselemente oder Ausgangslegierungen.

[0023] 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 dergartiges Verfahren ist beispielsweise in J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107 beschrieben.

50 **[0024]** 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 eine Düse auf eine sich drehende Kupferwalze gesprüht. Es folgt ein Sintern bei 1000 °C und ein langsames Abkühlen auf Raumtemperatur.

55 **[0025]** Ferner kann für die Herstellung auf WO 2004/068512 verwiesen werden.

[0026] Bevorzugt ist daher ein Verfahren zur Herstellung der thermomagnetischen Materialien, 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] In Schritt (a) des Verfahrens erfolgt die Umsetzung der Elemente und/oder Legierungen, die im späteren thermomagnetischen Material enthalten sind, in einer Stöchiometrie, die dem thermomagnetischen Material entspricht, in der Fest- oder Flüssigphase.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] Das Schmelzspinnen kann wie auch die Umsetzung in Stufe a) unter vermindertem Druck oder unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

[0037] 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 Schmelzespinnen (Melt spinning) durchgeführt.

[0038] Alternativ kann in Stufe b) ein Sprühhöhlen durchgeföhrt werden, bei dem eine Schmelze der Zusammensetzung aus Stufe a) in einen Sprühturm gesprüht wird. Der Sprühturm kann dabei beispielsweise zusätzlich geköhlt werden. In Sprühtürmen werden häufig Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 10^3 bis 10^5 K/s, insbesondere etwa 10^4 K/s erreicht.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] Durch das Sintern/Tempern kommt es zu einem Anschmelzen der Korngrenzen, so dass sich das Material weiter verdichtet.

[0043] 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.

[0044] 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 Kühlschränken.

[0045] Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0046] 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.

[0047] Figur 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von MnCoGe_{0,98}, Mn_{0,9}Fe_{0,1}CoGe und MnCo_{0,9}Cu_{0,1}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 MnCoGe_{0,98}, Mn_{0,9}Fe_{0,1}CoGe und MnCo_{0,9}Cu_{0,1}Ge sind 325 K, 292 K und 263 K. Eine thermische Hysterese wird beim Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand beobachtet, entsprechend einem magnetischen Übergang der ersten Ordnung.

[0048] Figur 2 zeigt Röntgenstrukturmuster von MnCoGe_{0,98}, Mn_{0,9}Fe_{0,1}CoGe und MnCo_{0,9}Cu_{0,1}Ge, bestimmt bei Raumtemperatur. Für die Probe, deren kritische Temperatur deutlich unter Raumtemperatur liegt, wird nur der Beitrag einer einzelnen Phase des Ni₂In-Typs beobachtet, da die Messtemperatur oberhalb der kritischen Temperatur liegt. Die Intensität (Intensity) ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

[0049] 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.

Tabelle 1

	T_c (K)	ΔT_{hys} (K)	$-\Delta S_m$ (JKg ⁻¹ K ⁻¹) $\Delta B=0 - 5$ T	M_S (μ_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

(fortgesetzt)

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

[0050] 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 $500^\circ C$ die gleichzeitige Existenz der hexagonalen und orthorhombischen Struktur.

[0051] Aus den Magnetisierungskurven für MnCoGeB_{0,02}, das bei $500^\circ C$ 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.

[0052] Sehr große magnetokalorische Effekte werden für unterschiedliche Zusammensetzungen beobachtet. Der größte Wert von $67,3 J kg^{-1}K^{-1}$ 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 $850^\circ C$ getempert wurde.

[0053] 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 $850^\circ C$ getempert wurden.

Tabelle 2

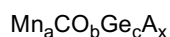
	$T_c(K)$	$-\Delta T_{hys}(K)$	$-\Delta S_m(JK^{-1}K^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 T$	$M_S(\mu_B/f.u.)$ $T = 5 K$
MnCoGe ($850^\circ C$)	345	0	5,6	4,13
MnCoGeB _{0,01} ($850^\circ C$)	344	2	12	3,80
MnCoGeB _{0,02} ($500^\circ C$)	304	16	20,2	3,86
MnCoGeB _{0,02} ($850^\circ C$)	286	14	47,3	3,86
MnCoGeB _{0,03} ($850^\circ C$)	270	9	37,7	3,86
MnCo _{0,98} Cu _{0,02} GeB _{0,02}	316	10	43,9	4,13
MnCo _{0,98} Cu _{0,02} GeB _{0,03}	279	9	62,1	4,02
MnCo _{0,96} Cu _{0,04} GeB _{0,02}	308	12	48,6	3,96
Mn _{0,96} Cr _{0,04} CoGeB _{0,02}	303	11	46,9	3,89
Mn _{0,96} Cr _{0,04} CoGeB _{0,03}	287	12	41,5	3,84

(fortgesetzt)

	$T_c(K)$	$-\Delta T_{\text{hys}}(K)$	$-\Delta S_m(JK^{-1}K^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 \text{ T}$	$M_S(\mu_B/f, u,)$ $T = 5 \text{ K}$
$Mn_{0,93}Cr_{0,07}CoGeB_{0,02}$	297	12	50,0	3,73
$MnCo_{0,92}Ni_{0,08}GeB_{0,03}$	290	11	34,3	3,86
$MnCo_{0,92}Ni_{0,08}GeB_{0,02}$	329	11	44,3	4,09
$MnCo_{0,85}Ni_{0,14}GeB_{0,02}$	311	10	45,8	3,70
$MnCo_{0,83}Ni_{0,17}GeB_{0,02}$	304	11	46,4	3,84
$MnFe_{0,03}Co_{0,97}GeB_{0,02}$	327	11	44,3	4,05
$Mn_{0,98}CoGeB_{0,01}$	285	10	64,2	4,09
$MnCo_{0,97}GeB_{0,01}$	291	14	67,3	4,02
$Mn_{0,96}Co_{1,04}GeB_{0,01}$	328	5	28,7	3,64

Patentansprüche

1. Polykristalline magnetokalorische Materialien der allgemeinen Formel



mit A; B

$$0,001 < x < 0,1$$

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

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

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

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 °C Phasen des orthorhombischen TiNiSi-Strukturtyps und des hexagonalen Ni₂In-Strukturtyps vorliegen.

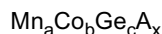
2. Magnetokalorische Materialien nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** x den Wert 0,01 bis 0,05 hat.
3. Magnetokalorische Materialien nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bis zu 25 mol-% des Mn oder Co wie angegeben ersetzt sein können.
4. Magnetokalorische Materialien nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** 1 bis 20 mol-%, bevorzugt 3 bis 10 mol-% des Mn oder Co wie angegeben ersetzt sind.
5. Verfahren zur Herstellung der magnetokalorischen Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4 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.
6. Verfahren nach Anspruch 5, umfassend die folgenden Schritte:
- Umsetzung von chemischen Elementen und/oder Legierungen in einer Stöchiometrie, die dem metallbasierten Material entspricht, in der Fest- und/oder Flüssigphase,
 - gegebenenfalls Überführen des Umsetzungsproduktes aus Stufe a) in einen Festkörper,
 - Sintern und/oder Tempern des Festkörpers aus Stufe a) oder b),
 - Abschrecken des gesinterten und/oder getemperten Festkörpers aus Stufe c) mit einer Abkühlgeschwindigkeit

von mindestens 100 K/s.

7. Verwendung der magnetokalorischen Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Kühlern, Wärmetauschern oder Generatoren.
8. Verwendung nach Anspruch 7 in Kühlschränken.

Claims

1. A polycrystalline magnetocaloric material of the general formula



with A; B,

$$0.001 < x < 0.1,$$

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

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

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

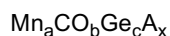
where up to 30 mol% of the Mn or Co may be replaced by Fe, Ni, Cr, V or Cu or up to 30 mol% of the Mn, Co or Ge may be replaced by vacancies,

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

2. The magnetocaloric material according to claim 1, wherein x has the value of 0.01 to 0.05.
3. The magnetocaloric material according to either of claims 1 and 2, wherein up to 25 mol% of the Mn or Co may be replaced as specified.
4. The magnetocaloric material according to claim 3, wherein 1 to 20 mol%, preferably 3 to 10 mol%, of the Mn or Co is replaced as specified.
5. A process for producing the magnetocaloric materials according to any of claims 1 to 4 by solid phase conversion or liquid phase conversion of the starting elements or starting alloys for the material, optionally cooling, then pressing, sintering and heat treating under inert gas atmosphere and subsequently cooling to room temperature, or by melt spinning of a melt of the starting elements or starting alloys.
6. The process according to claim 5, comprising the following steps:
 - a) converting chemical elements and/or alloys in a stoichiometry which corresponds to the metal-based material in the solid and/or liquid phase,
 - b) optionally converting the reaction product from stage a) to a solid,
 - c) sintering and/or heat treating the solid from stage a) or b),
 - d) quenching the sintered and/or heat treated solid from stage c) at a cooling rate of at least 100 K/s.
7. The use of the magnetocaloric materials according to any of claims 1 to 4 in coolers, heat exchangers or generators.
8. The use according to claim 7 in refrigerators.

Revendications

1. Matériaux magnétocaloriques polycristallins de formule générale



où A ; B

$$0,001 < x < 0,1$$

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

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

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

jusqu'à 30 % en moles du Mn ou du Co pouvant être remplacés par Fe, Ni, Cr, V ou Cu ou jusqu'à 30 % en moles du Mn, du Co ou du Ge pouvant être remplacés par des vides, dans lesquels à une température inférieure à -40 °C sont présentes des phases du type de structure TiNiSi orthorhombique et du type de structure Ni₂In hexagonal.

2. Matériaux magnétocaloriques selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** x a une valeur de 0,01 à 0,05.

3. Matériaux magnétocaloriques selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisés en ce que** jusqu'à 25 % en moles du Mn ou du Co peuvent être remplacés comme indiqué.

4. Matériaux magnétocaloriques selon la revendication 3, **caractérisés en ce que** 1 à 20 % en moles, de préférence 3 à 10 % en moles du Mn ou du Co peuvent être remplacés comme indiqué.

5. Procédé pour la production des matériaux magnétocaloriques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, par réaction en phase solide ou réaction en phase liquide des éléments de départ ou alliages de départ pour le matériau, éventuellement refroidissement, pressage subséquent, frittage et traitement thermique sous une atmosphère de gaz inerte et refroidissement subséquent jusqu'à la température ambiante, ou par filage à chaud d'une masse fondue des éléments de départ ou alliages de départ.

6. Procédé selon la revendication 5, comprenant les étapes suivantes :

- a) mise en réaction d'éléments chimiques et/ou d'alliages en un rapport stoechiométrique qui correspond au matériau à base métallique, dans la phase solide et/ou la phase liquide,
- b) éventuellement transformation du produits de réaction provenant de l'étape a) en un corps solide,
- c) frittage et/ou traitement thermique du corps solide provenant de l'étape a) ou b),
- d) brusque refroidissement du corps solide fritté et/ou traité thermiquement provenant de l'étape c) à une vitesse de refroidissement d'au moins 100 K/s.

7. Utilisation des matériaux magnétocaloriques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans des refroidisseurs, des échangeurs thermiques ou des générateurs.

8. Utilisation selon la revendication 7 dans des réfrigérateurs.

FIG.1

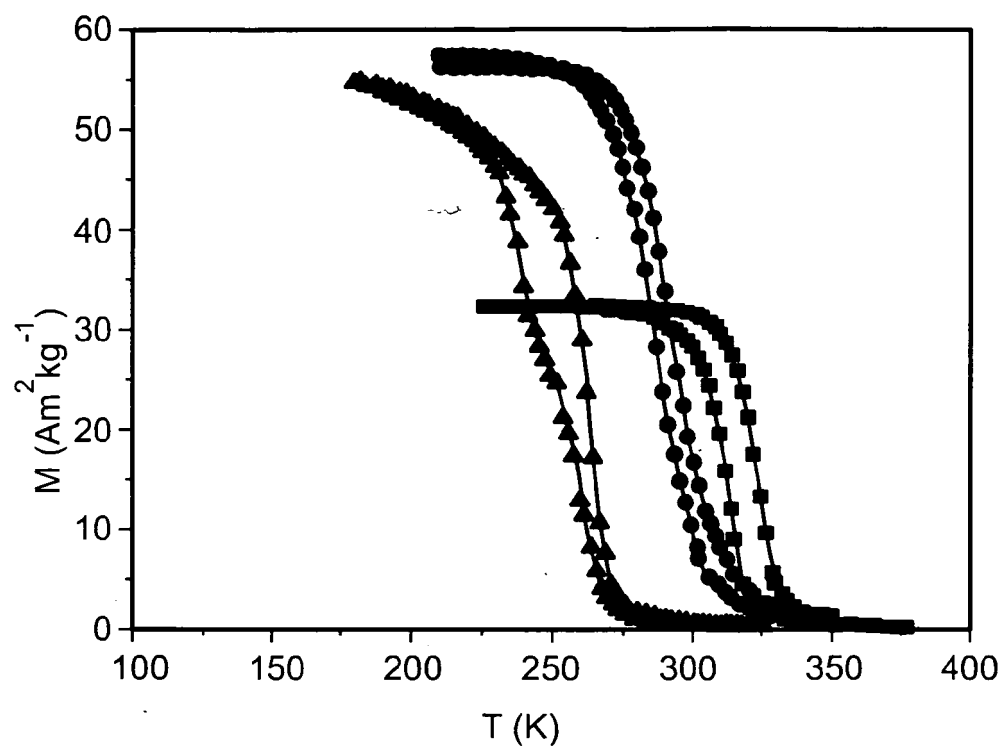
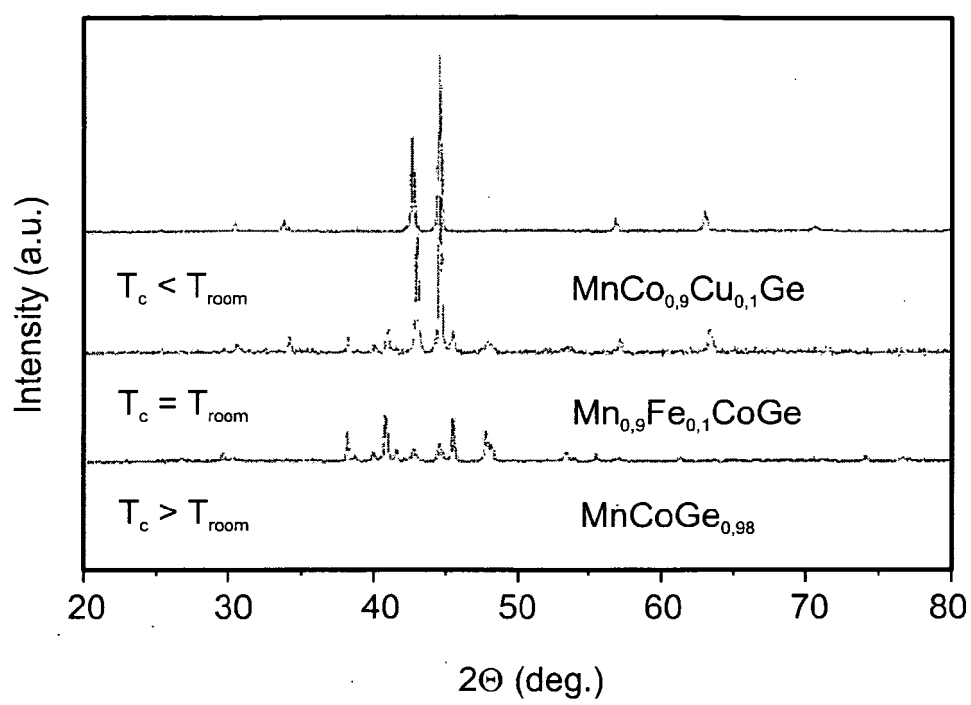


FIG.2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2004068512 A [0003] [0025] [0034]
- US 428057 A [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Nature*, 10. Januar 2002, vol. 415, 150-152 [0003]
- *J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 99, 08Q107 [0023]
- *Rare Metals*, Oktober 2006, vol. 25, 544-549 [0024]
- *Rare Metals*, 25. Oktober 2006, 544-549 [0034]