

(19)



(11)

EP 3 371 816 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.12.2021 Patentblatt 2021/52

(51) Int Cl.:
H01F 1/01 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16797777.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/076723

(22) Anmeldetag: **04.11.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/077071 (11.05.2017 Gazette 2017/19)

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES MAGNETOKALORISCHEN VERBUNDMATERIALS UND VERBUNDMATERIAL MIT EINEM MAGNETOKALORISCHEN PULVER

PROCESS TO MANUFACTURE A MAGNETOCALORIC COMPOSITE AND COMPOSITE WITH MAGNETOCALORIC POWDER

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN MATÉRIAU MAGNÉTOCALORIQUE COMPOSITE ET COMPOSITE AVEC UNE POUDRE MAGNÉTOCALORIQUE

(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 RS SE SI SK SM TR

- **SKOKOV, Konstantin**
64287 Darmstadt (DE)
- **GOTTSCHALL, Tino**
01324 Dresden (DE)
- **KUZMIN, Michael**
13013 Marseille (FR)
- **GUTFLEISCH, Oliver**
64287 Darmstadt (DE)

(30) Priorität: **06.11.2015 DE 102015119103**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.2018 Patentblatt 2018/37

(73) Patentinhaber: **Technische Universität Darmstadt**
64289 Darmstadt (DE)

(74) Vertreter: **Habermann Intellectual Property**
Partnerschaft von Patentanwälten mbB
Dolivostraße 15A
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **RADULOV, Iliya**
64732 Bad König (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 762 801 WO-A1-2009/090442
JP-A- 2005 120 391 US-A1- 2007 220 901

EP 3 371 816 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zu Herstellen eines magnetokalorischen Verbundmaterials, wobei ein magnetokalorisches Pulver, das aus pulverförmigen Partikeln aus einem magnetokalorisch aktiven Material besteht, mit einem Bindemittel vermischt wird, um mit dem dadurch hergestellten Verbundmaterial einen magnetokalorischen Formkörper bilden zu können.

[0002] Bei einem magnetokalorisch aktiven Material kann durch eine Veränderung eines auf das magnetokalorisch aktive Material einwirkenden Magnetfelds dessen Temperatur beeinflusst werden. Durch eine periodische Magnetisierung und Entmagnetisierung und ein gleichzeitiges Abführen bzw. Aufnehmen von Wärme kann mit magnetokalorisch aktiven Materialien eine Kühlwirkung erreicht werden. Während eine mit magnetokalorisch aktiven Materialien bewirkte magnetische Kühlung zunächst nur im Bereich der Grundlagenforschung der Tieftemperaturphysik zur Kühlung kleiner Materialmengen auf Temperaturen von weniger als ein Kelvin bis hin zu weniger als einem Millikelvin angewendet wurde, sind in den vergangenen Jahren neuartige magnetokalorisch aktive Materialien entdeckt und entwickelt worden, mit denen eine Kühlwirkung erreicht werden kann, die auch für Haushaltsgeräte wie beispielsweise einen Kühlschrank oder für industrielle Anwendungen geeignet ist. Die betreffenden magnetokalorisch aktiven Materialien weisen dabei zweckmäßigerweise bereits bei Raumtemperatur einen ausreichend großen magnetokalorischen Effekt auf, der wirtschaftlich sinnvoll für kommerzielle Anwendungen in der Kältetechnik eingesetzt werden kann. Der magnetokalorische Effekt kann in einem geeigneten magnetokalorischen Kreisprozess zur Kühlung eines Kühlmaterials verwendet werden, wobei ein Kühlsystem aus einem zu kühlenden Kühlmaterial und aus dem wärmeübertragend damit verbundenen magnetokalorisch aktiven Material besteht. Dabei können die einzelnen Verfahrensschritte der Magnetisierung des magnetokalorisch aktiven Materials und der Abgabe von in dem magnetokalorisch aktiven Material enthaltener Wärme aus dem Kühlsystem, der Entmagnetisierung des magnetokalorischen Materials und der anschließend möglichen Aufnahme von Wärme aus dem Kühlmaterial und Überführung in das magnetokalorisch aktive Material in einem kontinuierlichen Zyklus durchlaufen werden.

[0003] Einige aus der Praxis bekannte magnetokalorisch aktive Materialien enthalten kostenintensive Rohstoffe wie beispielsweise Germanium oder Gallium. Andere magnetokalorisch aktive Materialien beinhalten giftige Elemente wie beispielsweise Gadolinium, Phosphor oder Arsen. Die Herstellung von geeigneten magnetokalorischen Formkörpern, die für kommerzielle Produkte eingesetzt werden können, ist bei derartigen magnetokalorisch aktiven Materialien mit einem hohen Herstellungsaufwand und großen Kosten verbunden. Gleichwohl wird auf Grund der Vorteile einer magnetokalorischen Kühlung versucht, für neue Kühlgeräte einen Kühl-

kreislauf mit einem beispielsweise Gadolinium enthaltenden magnetokalorisch aktiven Material zu entwickeln und wirtschaftlich sinnvoll einsetzen zu können.

[0004] Es hat sich gezeigt, dass verschiedene magnetokalorische Pulvermaterialien, die aus pulverförmigen Partikeln aus einem magnetokalorisch aktiven Material bestehen, vielversprechende magnetokalorische Eigenschaften aufweisen. Um ein magnetokalorisches Pulver effektiv zur Kühlung einsetzen zu können, ist es üblicherweise erforderlich, aus dem magnetokalorischen Pulver einen magnetokalorischen Formkörper herzustellen. Aus der Praxis ist es zu diesem Zweck bekannt, aus einem magnetokalorischen Pulver zunächst durch Verpressen des Pulvers einen auch als Grünling bezeichneten Ausgangskörper herzustellen, der anschließend durch eine Erwärmung auf eine Sintertemperatur unterhalb der Schmelztemperatur verdichtet und ausgehärtet wird.

[0005] Es sind hydrierte metallhaltige Verbindungen mit magnetokalorischen Eigenschaften bekannt, die derzeit als besonders geeignet für die Verwendung in kommerziellen Kühlsystemen angesehen werden. Wird eine derartige hydrierte Verbindung ausgehend von einem magnetokalorischen Pulver einem Sinterprozess unterworfen, würde die Anlagerung von Wasserstoff den magnetokalorisch aktiven Formkörper derart verspröden, dass spätestens nach einer kurzen Nutzungsdauer die magnetokalorische Eigenschaft der metallhaltigen Verbindung erheblich verringert oder weitgehend zerstört wird.

[0006] Um aus pulverförmigen Partikeln aus einer hydrierten metallhaltigen Verbindung mit vorteilhaften magnetokalorischen Eigenschaften einen magnetokalorischen Formkörper bilden zu können, ist es deshalb ebenfalls aus der Praxis bekannt, die pulverförmigen Partikel mit einem Bindemittel zu vermischen und ein Verbundmaterial mit einer Matrix aus dem Bindemittel und darin eingebetteten magnetokalorisch aktiven Partikeln herzustellen. Als Bindemittel werden dabei Kunststoffe bzw. Epoxidharze eingesetzt. Diese Bindemittel können bei vergleichsweise geringen Temperaturen verarbeitet und für die Herstellung eines magnetokalorischen Formkörpers verwendet werden. Allerdings weisen diese Bindemittel aus Kunststoff, bzw. aus einem Epoxidharz üblicherweise eine geringe thermische Leitfähigkeit auf, so dass der magnetokalorische Effekt, der durch den Einfluss eines extern erzeugten Magnetfeldes auf die in dem Bindemittel eingebetteten Partikel des magnetokalorisch aktiven Pulvermaterials erzeugt wird, abgeschwächt wird und zudem ein effektiver Wärmetransport der durch das wechselnde Magnetfeld erzeugten Abwärme beeinträchtigt wird. Weiterhin weisen die aus der Praxis bekannten Bindemittel auf Kunststoffbasis bzw. aus Epoxidharz eine Funktionsweise und die Kühlwirkung eines daraus hergestellten magnetokalorischen Formkörpers zunehmend beeinträchtigenden Alterungseffekt auf.

[0007] JP2005120391 A und US2007220901 A1 zei-

gen ein Verfahren, in dem magnetokalorische Partikel mit einer Metallschicht überzogen werden durch Plattieren oder Sputtern. Um eine gute Verbindung herzustellen, werden die Partikeloberflächen zuvor aktiviert, d.h. von Oxiden gereinigt. Die beschichteten Partikel können dann zu Verbundkörpern geformt werden.

[0008] Es wird deshalb als eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung angesehen, ein Verfahren zum Herstellen eines magnetokalorischen Verbundmaterials der eingangs genannten Gattung so auszugestalten, dass ein möglichst langzeitstabiler und vielseitig verwendbarer magnetokalorischer Formkörper mit möglichst vorteilhaften magnetokalorischen Eigenschaften hergestellt werden kann.

[0009] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Bindemittel ein Metall oder eine Metalllegierung verwendet und auf eine Temperatur etwas oberhalb der Schmelztemperatur erwärmt wird, dass in einem Aktivierungsschritt eine Oberfläche der Partikel des magnetokalorischen Pulvers mit einem Aktivierungsmittel behandelt und eine Benetzungsfähigkeit der Partikel erhöht wird, dass in einem nachfolgenden Einbettungsschritt das oberflächenaktivierte magnetokalorische Pulver in das Bindemittel eingebracht wird, sodass das Bindemittel die Partikel umhüllt und sich an der Oberfläche mit den Partikeln verbindet, und dass in einem nachfolgenden Separationsschritt die umhüllten Partikel des magnetokalorischen Pulvers von einem überflüssigen Anteil des Bindemittels abgetrennt werden, der nicht für die Umhüllung der Partikel benötigt wird.

[0010] Für die Herstellung metallgebundener magnetokalorischer Wärmetauscher eignen sich erfindungsgemäß alle magnetokalorischen Materialien, die als Pulver hergestellt werden können oder die in einen pulverförmigen Zustand gebracht werden können. Von besonderer Relevanz ist das Verfahren für Verbindungen, die leicht zerspröden und somit ohne die erfindungsgemäße Einbettung in ein Verbundmaterial als Volumenmaterial im Dauerbetrieb nicht verwendet werden können. Dies wird vor allem bei magnetokalorischen Materialien mit einer Phasenumwandlung erster Ordnung beobachtet, da die Umwandlung meist mit einer ausgeprägten Volumenänderung einhergeht.

[0011] Als vorteilhafte magnetokalorische Materialien werden beispielsweise Legierungen mit einem Anteil einer Eisen-Phosphor-Verbindung (Fe_2P) angesehen. Wichtige Vertreter dieser Materialklasse sind Verbindungen, die Mangan, Eisen und Phosphor enthalten, also beispielsweise die Verbindungen Mangan, Eisen, Phosphor und Arsen (Mn-Fe-P-As), Mangan, Eisen, Phosphor und Germanium (Mn-Fe-P-Ge) oder Mangan, Eisen, Phosphor und Silizium (Mn-Fe-P-Si). Für diese Legierungen ist die Dotierung beziehungsweise die Substitution eines oder mehrerer der folgenden Elemente besonders relevant für eine Optimierung der magnetokalorischen Eigenschaften: Stickstoff (N), Bor (B), Kohlenstoff (C), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Zinn (Sn), Gallium (Ga), Indium (In), Antimon (Sb), Phosphor (P),

Silizium (Si), Germanium (Ge), Aluminium (Al) oder Arsen (As).

[0012] Die Benetzungsfähigkeit der unbehandelten Partikel des magnetokalorischen Pulvers ist bei den als besonders vorteilhaft angesehenen hydrierten metallhaltigen Verbindungen sehr gering, so dass die als Bindemittel verwendeten Metalle oder Metalllegierungen keine ausreichend dauerhafte Verbindung, bzw. keine ausreichende Anhaftung an den pulverförmigen Partikeln aus dem magnetokalorisch aktiven Material ermöglichen würde. Aus diesem Grund ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass in einem vorausgehenden Aktivierungsschritt die Oberfläche der Partikel mit einem Aktivierungsmittel behandelt und die Benetzungsfähigkeit der Partikel ausreichend erhöht wird, um eine zuverlässige und dauerhafte Umhüllung der Partikel mit dem aufgeschmolzenen Metall oder der aufgeschmolzenen Metalllegierung zu ermöglichen. In einem nach dem Aktivierungsschritt erfolgenden Einbettungsschritt wird das oberflächenaktivierte magnetokalorische Pulver in das Bindemittel eingebracht, so dass die Partikel von dem Bindemittel umhüllt werden. Dabei verbindet sich das Bindemittel dauerhaft mit der durch das Aktivierungsmittel aktivierten Oberfläche der Partikel und bildet bei jedem Partikel eine lückenlose Umhüllung. In einem nachfolgenden Separationsschritt kann ein überschüssiger Anteil des Bindemittels von den umhüllten Partikeln des magnetokalorischen Pulvers wieder abgetrennt und entfernt werden, um den Anteil des Bindemittels in dem aus dem Bindemittel und dem magnetokalorischen Pulver hergestellten Verbundmaterial zu reduzieren.

[0013] Ein Verbundmaterial mit vorteilhaften Eigenschaften lässt sich mit einem magnetokalorischen Pulver herstellen, das aus einer hydrierten Verbindung besteht, die beispielsweise Lanthan, Eisen und Silizium enthält. Es können auch hydrierte Verbindungen anderer geeigneter Komponenten wie beispielsweise Mangan, Eisen, Silizium und Phosphor oder Gadolinium, Silizium und Germanium verwendet werden. Ein geeignetes Verbundmaterial kann eine Kombination von Nickel und Mangan enthalten, wobei jeweils Zusätze wie beispielsweise Indium, Zinn, Antimon, Aluminium oder Kupfer zugesetzt bzw. enthalten sein können.

[0014] Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, dass als magnetokalorisches Pulver hydriertes Lanthan-Eisen-Silizium-Mangan verwendet wird. Ein derartiges magnetokalorisches Pulver mit der chemischen Formel $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn})_{13}\text{H}$ und den Elementbezeichnungen La für Lanthan, Fe für Eisen, Si für Silizium, Mn für Mangan und H für Wasserstoff weist magnetokalorische Eigenschaften auf, die besonders vorteilhaft für eine effektive magnetische Kühlung innerhalb eines die Raumtemperatur einschließenden Temperaturbereichs sind, so dass diese hydrierte metallhaltige Verbindung besonders vorteilhaft für den Einsatz in kommerziellen und industriellen nutzbaren Kühlvorrichtungen wie beispielsweise Kühlschränken eingesetzt werden kann.

[0015] Für das metallische Bindermaterial sind im Allgemeinen alle Verbindungen und Elemente geeignet, die eine relativ niedrige Schmelztemperatur von beispielsweise weniger als 350 °C aufweisen. Dies sind beispielsweise die Metalle Zinn (Sn), Zink (Zn), Indium (In), Blei (Pb), Bismut (Bi), Cadmium (Cd), Thallium (Tl) und Gallium (Ga). Durch eine Legierungsbildung aus diesen Elementen lässt sich die Schmelztemperatur in einem großen Temperaturbereich an die Anforderungen des im jeweiligen Einzelfall verwendeten magnetokalorisch aktiven Materials anpassen. Für magnetokalorische aktive Materialien aus hydrierten Verbindungen mit den Elementen Lanthan (La), Eisen (Fe) und Silizium (Si) muss die Schmelztemperatur besonders niedrig sein und beispielsweise weniger als 110 °C, vorzugsweise weniger als 100 °C betragen, damit das Herauslösen von Wasserstoff aus dem magnetokalorisch aktiven Material bei der Herstellung des Verbundmaterials verhindert werden kann. Bei anderen Materialien wie beispielsweise die wasserstofffreien magnetokalorischen Materialien La-Fe-Si, La-Fe-Si-Co oder die oben genannten Verbindungen der Fe₂P-Familie können auch bei höheren Temperaturen verarbeitet werden, so dass ein Metall oder eine Metalllegierung mit einer entsprechend höheren Schmelztemperatur verwendet werden können.

[0016] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, dass eine Metalllegierung mit einer Schmelztemperatur von weniger als 100°C als Bindemittel verwendet wird. Während die Herstellung eines Verbundmaterials aus einem magnetokalorischen Pulver in Verbindung mit einem Bindemittel auf Kunststoffbasis, bzw. aus Epoxidharz aufgrund der nachteiligen magnetokalorischen Eigenschaften solcher Bindemittel nicht zweckmäßig und wirtschaftlich kaum sinnvoll ist, eignen sich Verbundmaterialien aus einer hydrierten Verbindung und insbesondere aus einer hydrierten Lanthan-Eisen-Silizium-Mangan-Verbindung in Kombination mit einer Metalllegierung mit einer Schmelztemperatur von weniger als 100°C als Bindemittel überraschend gut für kommerzielle Anwendungen und Produkte.

[0017] Durch die Verwendung einer Metalllegierung mit einer Schmelztemperatur von weniger als 100°C als Bindemittel für das magnetokalorische Pulver aus einem hydrierten magnetokalorisch aktiven Material werden die in das aufgeschmolzene Bindemittel eingebrachten magnetokalorischen Partikel nur auf weniger als 100°C erwärmt, sodass kein nennenswerter Anteil von Wasserstoff aus dem hydrierten magnetokalorischen Pulvermaterial entweicht.

[0018] Untersuchungen haben ergeben, dass sich eine Metalllegierung aus Bismut, Indium, Zink und Blei besonders vorteilhaft als Bindemittel eignet. Eine Metalllegierung aus diesen Komponenten, bzw. eine diese Elemente aufweisende Metalllegierung kann eine Schmelztemperatur von weniger als 85°C, vorzugsweise von weniger als 80°C aufweisen. Bei einer Schmelztemperatur von weniger als 85°C kann die Metalllegierung durch eine

Erwärmung von deutlich weniger als 100°C aufgeschmolzen werden, um in einem Einbettungsschritt die Partikel des magnetokalorischen Pulvers zu umgeben und zu umhüllen, ohne dass ein merklicher Anteil von Wasserstoff aus dem hydrierten magnetokalorischen aktiven Pulvermaterial abgespalten und freigesetzt wird. Durch die Verwendung einer derartigen Metalllegierung mit einer niedrigen Schmelztemperatur von weniger als 85°C bleiben die vorteilhaften magnetokalorischen Eigenschaften des aus einem hydrierten magnetokalorisch aktiven Material hergestellten magnetokalorischen Pulvers bei der Herstellung des Verbundmaterials nahezu unverändert erhalten.

[0019] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, dass im Aktivierungsschritt mit dem Aktivierungsmittel eine die Partikel des magnetokalorischen Pulvers umhüllende Oxidschicht von den Partikeln entfernt wird. Es hat sich gezeigt, dass die partikelumhüllende Oxidschicht maßgeblich für eine geringe Benetzungsfähigkeit der Partikel verantwortlich ist und bewirken kann, dass die als Bindemittel verwendete Metalllegierung oder das Metall keine ausreichend dauerhafte Verbindung mit den einzelnen Partikeln eingeht, sondern nach einiger Zeit und begünstigt durch mechanische Beanspruchung von den Partikeln abplatzt. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, dass in dem Aktivierungsschritt mit dem Aktivierungsmittel die die Partikel umhüllende Oxidschicht reduziert und gegebenenfalls vollständig entfernt wird.

[0020] Als Aktivierungsmittel kann jedes Mittel verwendet werden, mit welchem eine die Partikel umhüllende Oxidschicht reduziert und entfernt werden kann. So können beispielsweise ätzende Lösungen oder verdünnte Säuren als Aktivierungsmittel verwendet werden, wobei insbesondere Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure vorteilhafte Eigenschaften für ein geeignetes Aktivierungsmittel aufweisen. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, dass als Aktivierungsmittel eine auch als Lötlösung bezeichnete Lösung von Zink in konzentrierter Salzsäure verwendet und auf die Partikel aufgebracht wird. Aus der Praxis sind auch andere Zusammensetzungen einer Säurelösung bekannt, die ebenfalls als Lötlösung bezeichnet werden können. Lötlösung ist Handelsüblich kostengünstig erhältlich. Aufgrund der Verwendung von Lötlösung in verschiedenen Verfahren und Anwendungsbereichen sind die Eigenschaften von Lötlösung umfassend untersucht und bekannt. Es können jedoch auch andere Aktivierungsmittel und insbesondere flüssige Aktivierungsmittel verwendet werden, um die Partikel aus dem hydrierten magnetokalorisch aktiven Pulvermaterial zu aktivieren.

[0021] Eine besonders kostengünstige und effiziente Möglichkeit zur Durchführung des Einbettungsschritts besteht darin, dass die Partikel des magnetokalorischen Pulvers auf eine Oberfläche des geschmolzenen Bindemittels, also auf eine Oberfläche des geschmolzenen Metalls oder der geschmolzenen Metalllegierung aufge-

bracht werden und dass die Partikel mit dem Aktivierungsmittel behandelt werden, sodass die oberflächenaktivierten Partikel in das geschmolzene Bindemittel eindringen. Es hat sich gezeigt, dass die Partikel des magnetokalorischen Pulvers mit einer Partikelgröße zwischen 20 und 500 Mikrometer zunächst auf einer Oberfläche eines aufgeschmolzenen erfindungsgemäßen Bindemittels verbleiben und nicht in die Schmelze eindringen. Wird jedoch beispielsweise Lötlösung als Aktivierungsmittel auf die Oberfläche des geschmolzenen Bindemittels aufgetragen und die Oberfläche der magnetokalorischen Partikel aktiviert, sodass deren Benetzungsfähigkeit deutlich erhöht wird, dringen die oberflächenaktivierten Partikel in das aufgeschmolzene Bindemittel ein und werden von dem Bindemittel umhüllt. Die umhüllten Partikel können anschließend aus dem überschüssigen Anteil des aufgeschmolzenen Metalls oder der aufgeschmolzenen Metalllegierung extrahiert und zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.

[0022] Um den Anteil der für die Umhüllung der Partikel verwendeten Masse des Bindemittels zu reduzieren ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass die geschmolzene Metalllegierung mit den darin eingebrachten Partikeln des magnetokalorischen Pulvers zentrifugiert wird und dadurch der überschüssige Anteil des Bindemittels von den Partikeln des magnetokalorischen Pulvers getrennt wird. Nach der Oberflächenaktivierung gehen die aufgeschmolzene Metalllegierung oder das aufgeschmolzene Metall eine dauerhafte Verbindung mit den Partikeln ein und bildet eine feste Umhüllung. Durch das Zentrifugieren wird ein überschüssiger Anteil des Bindemittels von den Partikeln getrennt, sodass lediglich eine dünne Umhüllung mit dem Bindemittel zurück bleibt.

[0023] Auch nach einer Abtrennung eines überschüssigen Anteils des Bindemittels von den Partikeln des magnetokalorischen Pulvers verbleibt in aller Regel eine vollständige Oberflächenbedeckung des magnetokalorischen Pulvers durch das Metall oder die Metalllegierung, die als Bindemittel verwendet werden. Durch die Umhüllung wird eine ansonsten eintretende Korrosion der Partikel aus dem magnetokalorischen Pulver verhindert. Das erfindungsgemäße Verbundmaterial kann demzufolge dauerhaft in einem geeigneten Wärmeträgerfluid angeordnet und zur magnetokalorischen Kühlung verwendet werden, ohne dass durch den andauernden Kontakt mit dem Wärmeträgerfluid eine Beeinträchtigung der Struktur und der Eigenschaften des Verbundmaterials befürchtet werden müssen. Mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kann demzufolge auch eine Langzeitstabilität des magnetokalorisch aktiven Materials erheblich verbessert werden.

[0024] Eine Ausgestaltung des Erfindungsgedankens zufolge ist weiterhin vorgesehen, dass in einem Formbildungsschritt aus dem Verbundmaterial ein Formkörper gebildet und verfestigt wird. Das bis auf eine Temperatur knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels erwärmte Verbundmaterial wird möglicherweise zähflüssig und kann mit aus der Praxis bekannten

Extrusionsverfahren verarbeitet und zur Herstellung von extrudierten Formkörpern verwendet werden.

[0025] Die Erfindung betrifft auch ein Verbundmaterial mit einem magnetokalorischen Pulver, das aus pulverförmigen Partikeln aus einem hydrierten magnetokalorisch aktiven Material besteht, wobei die Partikel des magnetokalorischen Pulvers von einer Umhüllung aus einer verfestigten Metalllegierung oder aus einem verfestigten Metall umgeben sind.

[0026] Vorzugsweise ist vorgesehen, dass das Verbundmaterial einen Gewichtsanteil zwischen 20 % und 50 %, vorzugsweise zwischen 30 % und 40 % des Bindemittels aufweist. Ein derartiger Gewichtsanteil der Metalllegierung ist ausreichend, um mit den üblichen Herstellungsverfahren mechanisch beanspruchbare Formkörper bilden zu können, die eine für praktische Anwendungszwecke hinreichende Langzeitstabilität aufweisen. Der Gewichtsanteil ist zudem nicht übermäßig hoch, so dass mit einem derartigen Verbundmaterial, bzw. mit einem daraus hergestellten Formkörper eine effiziente magnetische Kühlung mit geringem Raumbedarf bewirkt werden kann, ohne dass die magnetokalorischen Eigenschaften der eingebetteten Partikel durch die Metalllegierung oder das Metall zu sehr abgeschwächt, bzw. abgeschirmt werden.

[0027] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, dass das Verbundmaterial zwischen 60 % und 80 % von pulverförmigen Partikeln mit einer Partikelgröße größer als 200 µm und einen Massenanteil zwischen 40 % und 20 % von pulverförmigen Partikeln mit einer Partikelgröße kleiner als 60 µm aufweist.

[0028] Es hat sich gezeigt, dass das vorangehend beschriebene erfindungsgemäße Verbundmaterial in besonders vorteilhafter Weise für die Verwendung als Ausgangsmaterial in einem Extrusionsprozess geeignet ist. Um Formkörper mit einer für Kühlungszwecke geeigneten und vorteilhaften Formgebung in kostengünstiger Weise herstellen zu können ist deshalb vorgesehen, dass das Verbundmaterial als extrudierter Formkörper ausgebildet ist.

[0029] Nachfolgend werden Ausgestaltungen des Erfindungsgedankens näher erläutert, die in der Zeichnung exemplarisch dargestellt sind. Es zeigt:

Fig. 1a bis 1d mehrere schematische Darstellungen in Schnittansichten eines Verfahrensablaufs während der Herstellung eines Verbundmaterials mit magnetokalorisch aktiven Partikeln in einer Metalllegierung,

Fig. 2 eine exemplarische Darstellung eines Verfahrensschritts während der Herstellung des Verbundmaterials,

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines aus dem Verbundmaterial hergestellten plattenförmigen Formkörpers, und

Fig. 4 eine schematische Darstellung eines aus dem Verbundmaterial hergestellten hohlzylindrischen Formkörpers.

[0030] In den Fig. 1a bis 1d ist schematisch in mehreren Schnittansichten ein Verfahrensablauf für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundmaterials dargestellt. Ein Partikel 1 aus einem hydrierten magnetokalorisch aktiven Material, beispielsweise $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn})_{13}\text{H}$, wird auf eine Oberfläche 2 eines aufgeschmolzenen Bindemittels 3 aufgebracht. Das Bindemittel 3 kann beispielsweise aus einer Metalllegierung Bi-In-Sn-(Pb) bestehen, wobei mit Bi Bismut, mit In Indium, mit Sn Zink und mit Pb Blei bezeichnet wird. Das Bindemittel 3 weist eine Schmelztemperatur von weniger als 85 °C auf und ist auf etwa diese Temperatur erwärmt und aufgeschmolzen. Auf Grund der niedrigen Temperatur des aufgeschmolzenen Bindemittels 3 von deutlich unterhalb 100 °C wird der in dem Partikel 1 aus einer hydrierten metallhaltigen Verbindung gebundene Wasserstoff nicht freigesetzt, sodass sich die vorteilhaften magnetokalorischen Eigenschaften des Partikels 1 nicht merklich verändern.

[0031] Das Partikel 1 ist mit einer Oxidschicht 4 umgeben. Durch die Oxidschicht 4 ist die Benetzungsfähigkeit des Partikels 1 signifikant reduziert, so dass das Partikel 1 auf der Oberfläche 2 des Bindemittels 3 aufliegt und nicht in das Bindemittel 3 eindringen kann.

[0032] Um die Benetzungsfähigkeit des Partikels 1 zu erhöhen wird ein Aktivierungsmittel 5, beispielsweise Lötwater, zugegeben, so dass der Partikel 1 mit dessen Oxidschicht 4 von dem Aktivierungsmittel 5 umgeben ist. Das Aktivierungsmittel 5 löst die Oxidschicht 4 auf, so dass eine aktivierte, von der Oxidschicht 4 befreite Oberfläche 6 des Partikels 1 freigelegt wird, die eine erheblich höhere Benetzungsfähigkeit aufweist. In Fig. 1b ist eine Momentaufnahme des Herstellungsverfahrens während des Aktivierungsschritts gezeigt, bei dem mit dem Aktivierungsmittel 5 die Oxidschicht des Partikel 1 aufgelöst und entfernt wird.

[0033] Das oberflächenaktivierte Partikel 1 dringt auf Grund der erhöhten Benetzungsfähigkeit während eines Einbettungsschritts in das aufgeschmolzene Bindemittel 3 ein, das das Partikel 1 vollständig umgibt. Das Bindemittel 3 geht über die gesamte Oberfläche 6 des Partikels 1 hinweg eine feste, dauerhafte Verbindung mit dem Partikel 1 ein, wie es in Fig. 1c angedeutet ist.

[0034] Anschließend wird in einem Separationsschritt beispielsweise mit Hilfe einer Zentrifuge der nicht unmittelbar für eine Umhüllung 7 der Partikel 1 benötigte Anteil des Bindemittels 3 abgetrennt und die mit der Umhüllung 7 versehenen Partikel 1 extrahiert. Der Gewichtsanteil der Umhüllung 7 aus dem Bindemittel 3 in Relation zu dem Partikel 1 aus dem magnetokalorisch aktiven Material beträgt etwa 35 %. In Fig. 1d ist exemplarisch ein mit der Umhüllung 7 aus Bindemittel 3 umgebenes Partikel 1 dargestellt.

[0035] In Fig. 2 ist zur Veranschaulichung ein Beispiel

für eine praktische Umsetzung des vorangehend beschriebenen Herstellungsverfahrens gezeigt. In einem Behälter 8 befindet sich eine ausreichende Menge des aufgeschmolzenen Bindemittels 3. Auf der Oberfläche 2 des aufgeschmolzenen Bindemittels 3 ist eine Anzahl von Partikeln 1 angeordnet, die zunächst noch von einer Oxidschicht 4 umgeben sind. Das Aktivierungsmittel 5 wird auf die Oberfläche 2 aufgetropft und entfernt die Oxidschicht 4 der Partikel 1, die daraufhin in das aufgeschmolzene Bindemittel 3 eindringen und von dem Bindemittel 3 umhüllt werden.

[0036] Derart umhüllte Partikel 1 bilden ein Verbundmaterial, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von extrudierten Formkörpern verwendet werden kann. Neben Extrusionsverfahren können auch andere aus der Praxis bekannte Herstellungsverfahren wie beispielsweise Gießverfahren, Walzverfahren oder Pressverfahren für die Herstellung von Formkörpern eingesetzt werden. In Fig. 3 ist lediglich beispielhaft ein gegossener plattenförmiger Formkörper 9 dargestellt. In Fig. 4 ist exemplarisch ein hohlzylindrischer Formkörper 10 dargestellt, der kostengünstig mit Hilfe eines Extruders aus dem Verbundmaterial hergestellt wurde.

[0037] Durch die Vorgabe einer Partikelgröße oder einer Partikelgrößenverteilung können die mechanischen Eigenschaften sowie die für die magnetische Kühlung relevanten Eigenschaften des Verbundmaterials sowie der daraus hergestellten Formkörper 9, 10 innerhalb großer Bereiche an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines magnetokalorischen Verbundmaterials, wobei ein magnetokalorisches Pulver, das aus pulverförmigen Partikeln (1) aus einem magnetokalorisch aktiven Material besteht, mit einem Bindemittel (3) vermischt wird, um mit dem dadurch hergestellten Verbundmaterial einen magnetokalorischen Formkörper (9, 10) bilden zu können, wobei als Bindemittel (3) ein Metall oder eine Metalllegierung verwendet wird, wobei in einem Aktivierungsschritt eine Oberfläche (4) der Partikel (1) des magnetokalorischen Pulvers mit einem Aktivierungsmittel (5) behandelt und eine Benetzungsfähigkeit der Partikel (1) erhöht wird, und wobei in einem nachfolgenden Einbettungsschritt das oberflächenaktivierte magnetokalorische Pulver in das Bindemittel eingebracht wird, so dass das Bindemittel die Partikel (1) umhüllt und sich an der Oberfläche mit den Partikeln (1) verbindet, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel (3) vor dem Einbettungsschritt auf eine Temperatur etwas oberhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels erwärmt wird und dass in einem nachfolgenden Separationsschritt die umhüllten Partikel (1) des magnetokalorischen Pulvers von einem überschüssigen Anteil des Bin-

demittels abgetrennt werden, der nicht für die Umhüllung der Partikel (1) benötigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als magnetokalisches Pulver eine hydrierte Verbindung mit Lanthan, Eisen und Silizium verwendet wird. 5
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als magnetokalisches Pulver hydriertes Lanthan-Eisen-Silizium-Mangan verwendet wird. 10
4. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Metalllegierung mit einer Schmelztemperatur von weniger als 100 °C als Bindemittel verwendet wird. 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Legierung aus Bismut, Indium, Zink und Blei als Metalllegierung verwendet wird. 20
6. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel eine Schmelztemperatur von weniger als 85 °C, vorzugsweise von weniger als 80 °C aufweist. 25
7. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Aktivierungsschritt mit dem Aktivierungsmittel (5) eine die Partikel (1) des magnetokalisches Pulvers umhüllende Oxidschicht (4) von den Partikeln (1) entfernt wird. 30
8. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Aktivierungsmittel (5) Lötwaſſer verwendet und auf die Partikel (1) aufgebracht wird. 35
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel (1) des magnetokalisches Pulvers auf eine Oberfläche (2) des geschmolzenen Bindemittels aufgebracht werden und dass die Partikel (1) mit dem Aktivierungsmittel (5) behandelt werden, so dass die Partikel (1) in das geschmolzene Bindemittel eindringen. 40
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das geschmolzene Bindemittel mit den darin eingebrachten Partikeln (1) des magnetokalisches Pulvers zentrifugiert und dadurch der überschüssige Anteil des Bindemittels von den Partikeln (1) des magnetokalisches Pulvers getrennt wird. 45
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem

Formbildungsschritt aus dem Verbundmaterial ein Formkörper (9, 10) gebildet und verfestigt wird.

12. Verbundmaterial mit einem magnetokalisches Pulver, das aus pulverförmigen Partikeln (1) aus einem magnetokalisches aktiven Material besteht, wobei die Partikel (1) des magnetokalisches Pulvers von einer Umhüllung (7) aus einem verfestigten Metall oder aus einer verfestigten Metalllegierung umgeben sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall oder die Metalllegierung aus einer Schmelze verfestigt sind, deren Schmelztemperatur unter 100°C liegt.
13. Verbundmaterial nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verbundmaterial einen Gewichtsanteil zwischen 20 % und 50 %, vorzugsweise zwischen 30 % und 40 % des Metalls oder der Metalllegierung aufweist.
14. Verbundmaterial nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verbundmaterial zwischen 60 % und 80 % von pulverförmigen Partikeln (1) mit einer Partikelgröße größer als 200 µm und einen Massenanteil zwischen 40 % und 20 % von pulverförmigen Partikeln (1) mit einer Partikelgröße kleiner als 60 µm aufweist.
15. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verbundmaterial als extrudierter Formkörper (9, 10) ausgebildet ist.

Claims

1. Method for producing a magnetocaloric composite material, wherein a magnetocaloric powder, consisting of powdery particles (1) of a magnetocalorically active material, is mixed with a binder (3), in order to be able to form a magnetocaloric moulded body (9, 10) using the composite material produced thereby, wherein a metal or a metal alloy is used as the binder (3), wherein in an activation step a surface (4) of the particles (1) of the magnetocaloric powder is treated with an activation agent (5) and a wetting capacity of the particles (1) is increased, and wherein in a subsequent embedding step the surface-activated magnetocaloric powder is introduced into the binder, such that the binder encases the particles (1) and connects to the particle (1) at the surface, **characterised in that** the binder (3) is heated, prior to the embedding step, to a temperature that is slightly above the melting temperature of the binder, and **in that**, in a following separation step, the encased particles (1) of the magnetocaloric powder are separated from an excess portion of the binder which is not required for encasing the particles (1) .

2. Method according to claim 1, **characterised in that** a hydrated compound comprising lanthanum, iron and silicon is used as the magnetocaloric powder.
3. Method according to claim 2, **characterised in that** hydrated lanthanum/iron/silicon/manganese is used as the magnetocaloric powder.
4. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** a metal alloy having a melting temperature of less than 100 °C is used as the binder.
5. Method according to claim 4, **characterised in that** an alloy consisting of bismuth, indium, zinc and lead is used as the metal alloy.
6. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the binder has a melting temperature of less than 85 °C, preferably of less than 80 °C.
7. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that**, in the activation step, an oxide layer (4) encasing the particles (1) of the magnetocaloric powder is removed from the particles (1) by means of the activation agent (5).
8. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** soldering fluid is used as the activation agent (5) and is applied to the particles (1).
9. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the particles (1) of the magnetocaloric powder are applied to a surface (2) of the molten binder, and **in that** the particles (1) are treated with the activation agent (5) such that the particles (1) penetrate into the molten binder.
10. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that** the molten binder, together with the particles (1) of the magnetocaloric powder introduced therein, is centrifuged, and as a result the excess portion of the binder is separated from the particles (1) of the magnetocaloric powder.
11. Method according to any of the preceding claims, **characterised in that**, in a shaping step, a moulded body (9, 10) is formed and solidified from the composite material.
12. Composite material comprising a magnetocaloric powder consisting of powdery particles (1) of a magnetocalorically active material, wherein the particles (1) of the magnetocaloric powder are surrounded by a casing (7) of a solidified metal or of a solidified metal alloy, **characterised in that** the metal or the metal alloy are solidified from a melt, the melting temperature of which is below 100 °C.

13. Composite material according to claim 12, **characterised in that** the composite material has a weight portion of between 20 % and 50 %, preferably between 30 % and 40 % of the metal or of the metal alloy.
14. Composite material according to either claim 12 or claim 13, **characterised in that** the composite material comprises between 60 % and 80 % powdery particles (1) having a particle size of more than 200 µm, and a mass fraction of between 40 % and 20 % powdery particles (1) having a particle size of less than 60 µm.
15. Composite material according to any of claims 12 to 14, **characterised in that** the composite material is formed as an extruded moulded body (9, 10).

20 Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite magnétocalorique, dans lequel une poudre magnétocalorique, qui consiste en de particules pulvérulentes (1) à partir d'un matériau actif sur le plan magnétocalorique, est mélangée à un liant (3) pour pouvoir former avec le matériau composite ainsi fabriqué un corps moulé (9, 10) magnétocalorique, dans lequel un métal ou un alliage métallique est utilisé en tant que liant (3), dans lequel lors d'une étape d'activation, une surface (4) des particules (1) de la poudre magnétocalorique est traitée avec un produit d'activation (5) et une mouillabilité des particules (1) est augmentée, et dans lequel lors d'une étape d'incorporation qui suit, la poudre magnétocalorique à surface activée est introduite dans le liant de sorte que le liant enveloppe les particules (1) et se lie en surface aux particules (1), **caractérisé en ce que** le liant (3) est réchauffé avant l'étape d'incorporation à une température à peu près supérieure à la température de fusion du liant, et que lors d'une étape de séparation qui suit, les particules (1) enveloppées de la poudre magnétocalorique sont séparées d'une fraction en excédent du liant, qui n'est pas utile pour l'enveloppement des particules (1).
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'un** composé hydrogéné avec du lanthane, du fer et du silicium est utilisé en tant que poudre magnétocalorique.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'est** utilisé en tant que poudre magnétocalorique du manganèse-silicium-fer-lanthane hydrogéné.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** alliage métallique est utilisé avec une température de fusion

inférieure à 100 °C en tant que liant.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'un** alliage composé de bismuth, d'indium, de zinc et de plomb est utilisé en tant qu'alliage métallique. 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant présente une température de fusion inférieure à 85 °C, de préférence inférieure à 80 °C. 10
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lors de l'étape d'activation avec l'agent d'activation (5), une couche d'oxyde (4) enveloppant les particules (1) de la poudre magnétocalorique est retirée des particules (1). 15
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** du fluide décapant est utilisé en tant que produit d'activation (5) et est appliqué sur les particules (1). 20
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules (1) de la poudre magnétocalorique sont appliquées sur une surface (2) du liant fondu, et que les particules (1) sont traitées avec le produit d'activation (5) de sorte que les particules (1) s'infiltrant dans le liant fondu. 25
30
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant fondu est centrifugé avec les particules (1) introduites dans celui-ci de la poudre magnétocalorique et ainsi la fraction en excédent du liant est séparée des particules (1) de la poudre magnétocalorique. 35
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lors d'une étape de mise en forme, un corps moulé (9, 10) est formé à partir du matériau composite et est solidifié. 40
12. Matériau composite avec une poudre magnétocalorique, qui consiste en des particules pulvérulentes (1) composées d'un matériau actif sur le plan magnétocalorique, dans lequel les particules (1) de la poudre magnétocalorique sont entourées d'une enveloppe (7) composée d'un métal solidifié ou d'un alliage métallique solidifié, **caractérisé en ce que** le métal ou l'alliage métallique sont solidifiés à partir d'une matière fondue, dont la température de fusion est inférieure à 100 °C. 45
50
13. Matériau composite selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le matériau composite présente une fraction en poids entre 20 % et 50 %, de préférence entre 30 % et 40 % du métal ou de l'alliage métallique. 55

14. Matériau composite selon la revendication 12 ou la revendication 13, **caractérisé en ce que** le matériau composite présente entre 60 % et 80 % de particules (1) pulvérulentes avec une taille de particules supérieure à 200 µm et une fraction en poids entre 40 % et 20 % de particules pulvérulentes (1) avec une taille de particule inférieure à 60 µm.

15. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le matériau composite est réalisé en tant qu'un corps moulé (9, 10) extrudé.

FIG 1a

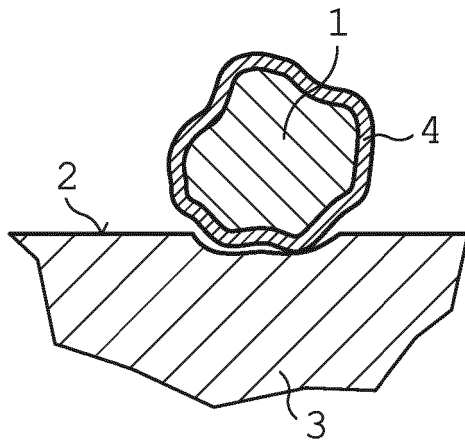


FIG 1b

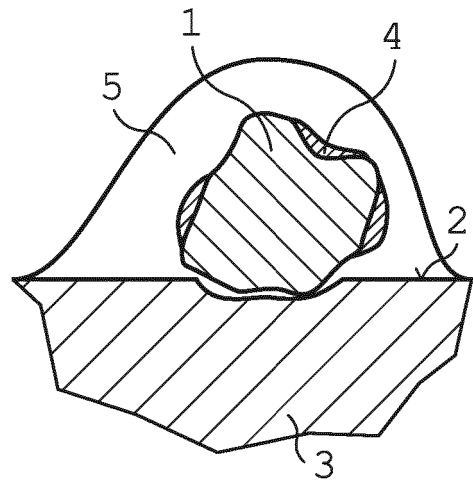


FIG 1c

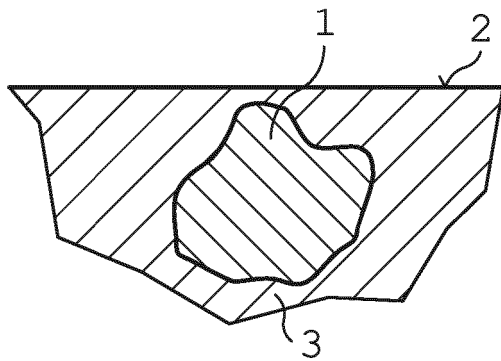


FIG 1d

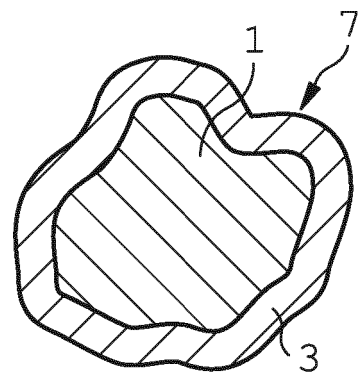


FIG 2

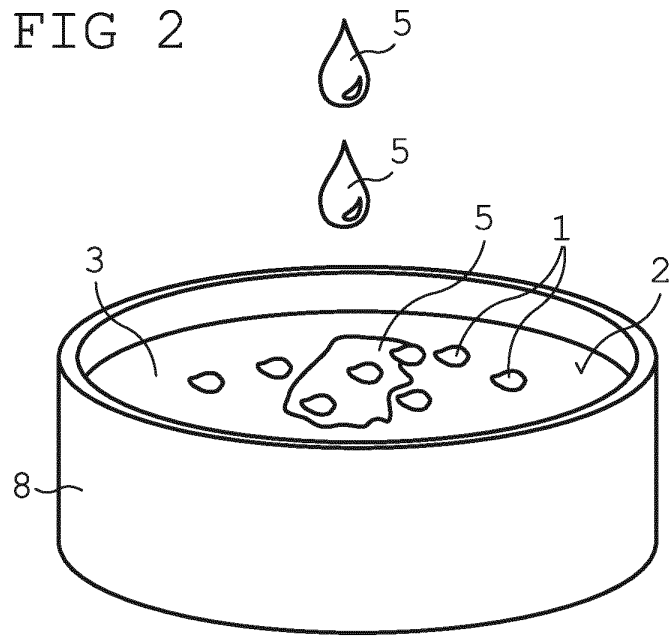


FIG 3

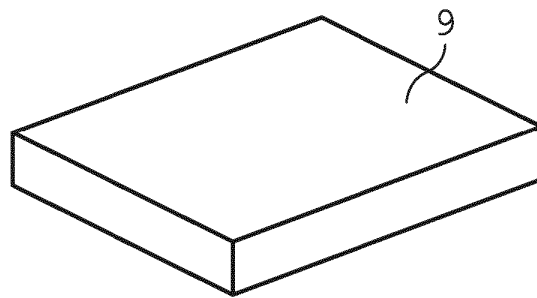
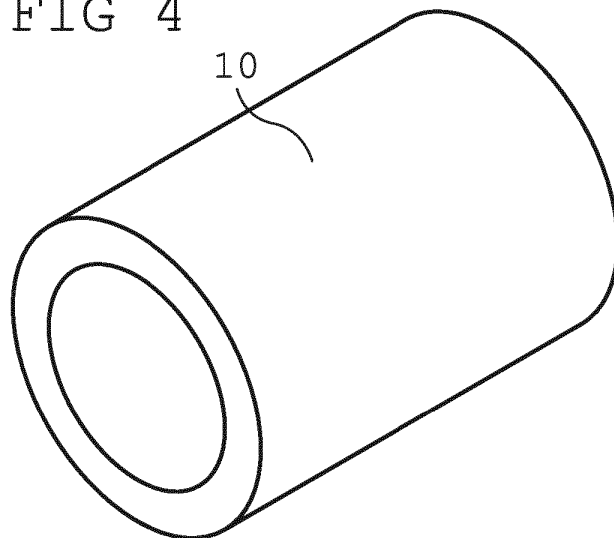


FIG 4



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

- JP 2005120391 A [0007]
- US 2007220901 A1 [0007]