



(10) **DE 10 2016 209 299 A1** 2016.12.08

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 209 299.5**

(22) Anmeldetag: **30.05.2016**

(43) Offenlegungstag: **08.12.2016**

(51) Int Cl.: **H01F 41/02 (2006.01)**

**H01F 1/01 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**1509626.6**                      **03.06.2015**      **GB**

(71) Anmelder:

**Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, 63450 Hanau,  
DE**

(74) Vertreter:

**Westphal, Mussgnug & Partner Patentanwälte mit  
beschränkter Berufshaftung, 80331 München, DE**

(72) Erfinder:

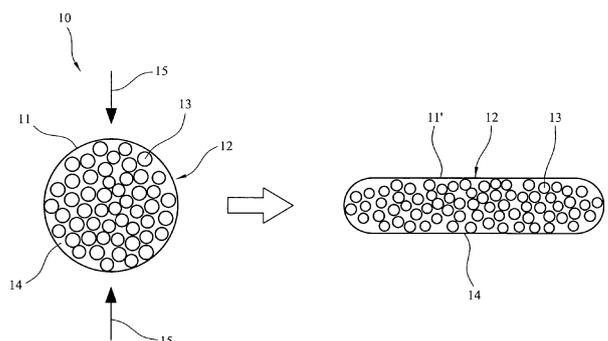
**Vieyra Villegas, Hugo, 63450 Hanau, DE; Barcza,  
Alexander, 63452 Hanau, DE; Katter, Matthias, Dr.,  
63755 Alzenau, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung sieht ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch vor, das das plastische Verformen eines Verbundkörpers umfassend einen Binder mit einer Glasübergangstemperatur TG und ein Pulver mit einer magnetokalorisch aktiven Phase oder mit Elementen in geeigneten Mengen zur Erzeugung einer magnetokalorisch passiven Phase umfasst, so dass mindestens eine Dimension des Verbundkörpers eine Längenänderung um mindestens 10% erfährt.



### Beschreibung

**[0001]** Praktische magnetische Wärmetauscher wie der, der beispielsweise in US 6,676,772 offenbart ist, können ein gepumptes Rezirkulationssystem, ein Wärmeaustauschmedium wie ein flüssiges Kühlmittel, eine Kammer, die mit Partikeln eines Arbeitsmaterials gefüllt ist, das den magnetokalorischen Effekt aufweist, und ein Mittel zum Anlegen eines Magnetfelds an die Kammer umfassen. Das Arbeitsmaterial kann als magnetokalorisch aktiv bezeichnet werden.

**[0002]** Der magnetokalorische Effekt beschreibt die adiabatische Umformung einer magnetisch induzierten Entropieänderung zur Entwicklung oder Absorption von Wärme. Durch Anlegen eines Magnetfelds an ein magnetokalorisch aktives Arbeitsmaterial kann somit eine Entropieänderung induziert werden, die zur Entwicklung oder Absorption von Wärme führt. Dieser Effekt kann genutzt werden, um Kühlung und/oder Erwärmung bereitzustellen.

**[0003]** Magnetische Wärmetauscher sind im Prinzip energieeffizienter als Umlaufsysteme mit Gaskompression/-ausdehnung. Sie gelten auch als umweltfreundlich, da bei ihnen keine Chemikalien wie Fluorkohlenwasserstoffe (HFC) zum Einsatz kommen, von denen angenommen wird, dass sie zum Abbau der Ozonschicht beitragen.

**[0004]** Es sind verschiedene magnetokalorisch aktive Phasen bekannt, die magnetische Phasenübergangstemperaturen in einem Bereich aufweisen, der für die häusliche und kommerzielle Klimatisierung und Kühlung geeignet ist. Ein solches magnetokalorisch aktives Material, das beispielsweise in US 7,063,754 offenbart ist, hat eine Kristallstruktur vom Typ  $\text{NaZn}_{13}$  und kann durch die allgemeine Formel  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_2$  dargestellt werden, wobei M mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Si und Al ist und T eines oder mehrere der Übergangsmetall-Elemente wie Co, Ni, Mn und Cr sein kann. Die magnetische Phasenübergangstemperatur dieses Materials kann durch Anpassung der Zusammensetzung angepasst werden.

**[0005]** Um einen praktischen magnetischen Wärmetauscher bereitzustellen, kann das magnetokalorisch aktive Material in Form einer praktischen Arbeitskomponente bereitgestellt werden. Die Arbeitskomponente kann die Form von Partikeln haben, die in einem Behälter platziert werden, oder die Form von einer oder mehreren Platten oder Rippen. Die Platten oder Rippen können durch Gießen einer Schmelze des magnetokalorisch aktiven Materials oder durch Sinterung eines verdichteten Pulvers des magnetokalorisch aktiven Materials erzeugt werden.

**[0006]** Es sind jedoch weitere Verbesserungen bei der Herstellung von Arbeitskomponenten in praktischen Formen für einen magnetischen Wärmetauscher wünschenswert, die kosteneffektiv und im industriellen Maßstab einsetzbar sind, um eine breitere Anwendung der magnetischer Wärmeaustauschtechnologie zu ermöglichen.

**[0007]** Die Erfindung sieht ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch vor, das das plastische Verformen eines Verbundkörpers aus einem Binder mit einer Glasübergangstemperatur TG und einem Pulver mit einer magnetokalorisch aktiven Phase oder Elementen in geeigneten Mengen zur Erzeugung einer magnetokalorisch aktiven Phase umfasst, so dass mindestens eine Dimension des Verbundkörpers eine Längenänderung von mindestens 10% erfährt.

**[0008]** Der Verbundkörper kann ein Pulver mit einer magnetokalorisch aktiven Phase oder mit Elementen in geeigneten Mengen zur Erzeugung einer magnetokalorisch aktiven Phase enthalten. Das Pulver mit Elementen in geeigneten Mengen zur Erzeugung einer magnetokalorisch aktiven Phase kann magnetokalorisch passiv sein. Die Elemente können in Form elementarer Pulver oder von Pulvern mit Legierungen aus zwei oder mehreren der Elemente vorliegen. Die Elemente können ebenfalls in Form von Vorstufenpulvern vorliegen. Zum Beispiel können Oxide, Nitride oder Hydride der Elemente in geeigneten Mengen gemischt werden, um die Elemente der magnetokalorisch aktiven Phase in der gewünschten Stöchiometrie bereitzustellen.

**[0009]** Das magnetokalorisch aktive Material ist hier als Material definiert, das eine Entropieänderung erfährt, wenn es einem Magnetfeld ausgesetzt wird. Die Entropieänderung kann beispielsweise das Ergebnis einer Änderung von ferromagnetischem zu paramagnetischem Verhalten sein. Das magnetokalorisch aktive Material kann in nur einem Teil eines Temperaturbereichs einen Wendepunkt aufweisen, an dem das Vorzeichen der zweiten Ableitung der Magnetisierung in Bezug auf ein angelegtes Magnetfeld von positiv zu negativ wechselt.

**[0010]** Ein magnetokalorisch passives Material ist hier als Material definiert, das keine signifikante Entropieänderung erfährt, wenn es einem Magnetfeld ausgesetzt wird.

**[0011]** Beispiele für magnetokalorisch aktive Phasen, die in den hier beschriebenen Verfahren verwendet werden können, sind  $Gd_5(Si,Ge)_4$ ,  $Mn(As, Sb)$ ,  $MnFe(P, Si, As)$  und  $La_{1-a}R_a(Fe_{1-x-y}T_yM_x)_{13}H_z$ .

**[0012]** Das Pulver wird mit dem Binder gemischt, so dass ein Verbundkörper entsteht, der mindestens zum Teil aufgrund des Vorhandenseins des Binders plastisch verformbar ist. Die Glasübergangstemperatur TG des Binders ermöglicht die plastische Verformung des Verbundkörpers bei Temperaturen über TG, da der Binder über der Glasübergangstemperatur in glasiger Form vorliegt und nicht mehr spröde ist und daher plastisch verformbar ist.

**[0013]** Der Begriff plastische Verformung beschreibt die permanente bruchlose Formänderung eines festen Körpers durch eine fortgesetzte Krafteinwirkung. Plastisch verformbar ist ein Material, das in der Lage ist, eine plastische Verformung zu erfahren. Plastisches Verformen beschreibt die Erzeugung einer permanenten bruchlosen Formänderung in einem festen Körper durch eine dauerhafte Krafteinwirkung.

**[0014]** Das Verfahren ermöglicht die Verwendung pulvermetallurgischer Herstellungstechniken zur Erzeugung einer festen Arbeitskomponente mit einer gewünschten Größe und äußeren Kontur durch plastische Verformung des Verbundkörpers. Zum Beispiel kann ein würfelförmiger Verbundkörper plastisch verformt werden, um einen Bogen oder ein Band zu erzeugen. Das Verfahren kann auch zur Herstellung eines Gegenstands mit Near-Net-Shape verwendet werden, so dass der Verlust von Material, wie er beispielsweise durch Vereinzelung eines großen Gegenstands in kleinere Gegenstand entsteht, reduziert wird.

**[0015]** Der Verbundkörper wird plastisch verformt, so dass mindestens eine Dimension des Verbundkörpers eine Längenänderung von mindestens 10% erfährt. Zum Beispiel kann der Verbundkörper eine ursprüngliche Länge  $d_1$  haben. Nach der plastischen Verformung kann die Länge  $d_2$  betragen, wobei  $d_2 \geq d_1 + (10/100)d_1$  oder  $d_2 \leq d_1 - (10/100)d_1$  ist. Bei manchen Ausführungsformen wird der Verbundkörper plastisch so verformt, dass mindestens eine Dimension des Verbundkörpers eine Längenänderung von mindestens 25% erfährt, d. h.  $d_2 \geq d_1 + (25/100)d_1$ , oder so dass eine Dimension um mindestens 100% zunimmt, d. h.  $d_2 \geq 2 \times d_1$ .

**[0016]** Der Verbundkörper kann anschließend behandelt werden, um den Binder zu entfernen und das magnetokalorisch aktive Pulver zu sintern, um die mechanische Integrität der Arbeitskomponente zu erhöhen. In Ausführungsformen, bei denen der Verbundkörper Elemente in geeigneten Mengen enthält, um eine magnetokalorisch aktive Phase zu erzeugen, kann der Binder entfernt werden und diese Elemente oder die die Elemente enthaltenden Vorstufen können reaktiv gesintert werden, um die magnetokalorisch aktive Phase zu erzeugen und die mechanische Integrität der Arbeitskomponente zu erhöhen.

**[0017]** Der Begriff „reaktiv gesintert“ beschreibt einen Gegenstand, bei dem Körner mit kongruenten Körnern durch eine reaktiv gesinterte Bindung verbunden sind. Eine reaktiv gesinterte Verbindung wird durch Wärmebehandlung einer Mischung verschiedener Elemente erzeugt, beispielsweise von Vorstufenpulvern unterschiedlicher Zusammensetzungen. Die Partikel der verschiedenen Zusammensetzungen reagieren während des reaktiven Sinterungsprozesses chemisch miteinander, um die gewünschte Endphase oder das Produkt zu bilden. Die Zusammensetzung der Partikel ändert sich daher in Folge der Wärmebehandlung. Der Phasenbildungsprozess bewirkt auch, dass sich die Partikel miteinander verbinden, um einen gesinterten Körper mit mechanischer Integrität zu bilden.

**[0018]** Reaktive Sinterung unterscheidet sich von herkömmlicher Sinterung. Bei der herkömmlichen Sinterung bestehen die Partikel vor dem Sinterungsprozess aus der gewünschten Endphase. Der herkömmliche Sinterungsprozess bewirkt eine Diffusion von Atomen zwischen benachbarten Partikeln, so dass die Partikel miteinander verbunden werden. Die Zusammensetzung der Partikel bleibt daher beim herkömmlichen Sinterungsprozess unverändert. Bei der reaktiven Sinterung wird die Endphase durch eine direkte chemische Reaktion zwischen einer Mischung von Vorstufenpulvern unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt.

**[0019]** Das pulvermetallurgische Verfahren nach einer oder mehreren der hier beschriebenen Ausführungsformen kann dazu verwendet werden, einen gesinterten Gegenstand oder einen reaktiv gesinterten Gegenstand zum magnetischen Wärmeaustausch zu erzeugen, der eine magnetokalorisch aktive Phase mit einer Kristallstruktur vom Typ  $NaZn_{13}$  aufweist.  $La_{1-a}R_a(Fe_{1-x-y}T_yM_x)_{13}H_zC_b$  ist ein Beispiel für eine magnetokalorisch aktive Phase mit einer Struktur vom Typ  $NaZn_{13}$ , wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente

aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,003 \leq y \leq 0,2$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $0 \leq b \leq 1,5$  ist.

**[0020]** Vor der plastischen Verformung kann der Verbundkörper beispielsweise durch Spritzgießen, Extrudieren, Siebdruck, Foliengießen, dreidimensionalen Siebdruck, Wirbelschichtgranulation oder Kalandern mechanisch geformt werden.

**[0021]** Bei manchen Ausführungsformen wird der Verbundkörper durch Extrudieren plastisch verformt, um eine Stange auszubilden, gefolgt von einer Vereinzelnung der Stange zur Bildung mehrerer Braunkörper mit Kanten, die plastisch verformt werden, um eine Abrundung der mehreren Braunkörper zu erzielen.

**[0022]** Bei manchen Ausführungsformen wird der Verbundkörper plastisch verformt, so dass eine langgestreckte Form erzeugt wird, die eine erste Dimension hat, die mindestens 1,5 Mal so groß ist wie eine zweite Dimension. Nach der plastischen Verformung kann der Verbundkörper eine erste Dimension  $d_1$  haben, die mindestens 1,5 Mal so groß ist wie zweite Dimension  $d_2$ , d. h.  $d_1 > 1,5 \times d_2$ . Bei manchen Ausführungsformen wird der Verbundkörper plastisch verformt, so dass eine langgestreckte Form erzeugt wird, die eine erste Dimension hat, die mindestens 3 Mal so groß ist wie eine zweite Dimension, d. h.  $d_1 > 3 \times d_2$ .

**[0023]** Zum Beispiel kann der Verbundkörper ursprünglich eine Stangenform mit einem im Wesentlichen kreisförmigen Querschnitt haben und der Verbundkörper kann, beispielsweise durch Extrudieren, plastisch verformt werden, so dass die Länge der Stange zunimmt und der Durchmesser des kreisförmigen Querschnitts abnimmt, so dass die Länge mindestens 1,5 Mal so groß ist wie der Durchmesser. In einem anderen Beispiel kann der Verbundkörper ursprünglich eine Stangenform mit einem rechteckigen Querschnitt haben. Der Verbundkörper kann, beispielsweise durch Walzen, plastisch verformt werden, so dass die Länge mindestens 1,5 Mal so groß ist wie die längste Länge des rechteckigen Querschnitts. In einem anderen Beispiel kann ein im Wesentlichen kugelförmiger Verbundkörper gewalzt werden, um ein Ellipsoid zu bilden.

**[0024]** In einer weiteren Ausführungsform wird der Verbundkörper plastisch verformt, so dass eine im Wesentlichen ellipsoide Form erzeugt wird, mit einer Längsachse, die mindestens 1,5 Mal so groß wie eine kürzeste Achse oder mindestens 3 Mal so groß wie eine kürzeste Achse ist.

**[0025]** Ein Ellipsoid ist eine geschlossene quaderförmige Oberfläche, die die dreidimensionale Entsprechung einer Ellipse ist. Die Standardformel eines Ellipsoids, dessen Mittelpunkt am Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems liegt und an dessen Achsen ausgerichtet ist, lautet

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

**[0026]** Die Punkte  $(a, 0, 0)$ ,  $(0, b, 0)$  und  $(0, 0, c)$  liegen auf der Oberfläche und die Liniensegmente vom Ursprung zu diesen Punkten werden als Halbachsen der Länge  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bezeichnet. Sie entsprechen den großen und kleinen Halbachsen der entsprechenden Ellipsen.

**[0027]** Es gibt vier klar abgegrenzte Ellipsoidformen, von denen eine degeneriert ist: das triaxiale (dreiachsige) Ellipsoid, bei dem  $a > b > c$  ist; das abgeplattete (oblate) Rotationsellipsoid, bei dem  $a = b > c$  ist; das verlängerte (prolate) Rotationsellipsoid, bei dem  $a = b < c$  ist; die degenerierte Form einer Kugel, bei der  $a = b = c$  ist.

**[0028]** Das plastische Verformen des Verbundkörpers kann das plastische Verformen des Verbundkörpers bei einer Temperatur  $T$  umfassen, die über der Glasübergangstemperatur  $T_G$  des Binders liegt. Bei manchen Ausführungsformen ist  $T > T_G + 20$  K. Wenn die  $T_G$  bei rund  $40^\circ\text{C}$  liegt, kann  $T$   $60^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  betragen. Bei manchen Ausführungsformen kann  $T$  im Bereich von  $50^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  liegen. Die Temperatur des Verbundkörpers während des plastischen Verformens ist geringer als die Zersetzungstemperatur des Binders.

**[0029]** In Ausführungsformen, bei denen die Glasübergangstemperatur des Binders etwa bei oder über Raumtemperatur liegt, kann die Temperatur des Verbundkörpers während des plastischen Verformens auf eine Temperatur über der Glasübergangstemperatur des Binders erhöht werden. Die Temperatur des Verbundkörpers während der plastischen Verformung kann entsprechend der nach der plastischen Verformung gewünschten

Größenzunahme angepasst werden. Zum Beispiel kann die Temperatur erhöht werden, um einen höheren Grad an plastischer Verformung des ursprünglichen Verbundkörpers zu erzielen.

**[0030]** Die Temperatur mindestens der Oberflächen der Vorrichtung, die während der plastischen Verformung mit dem Verbundkörper in Kontakt kommen, kann so angepasst werden, dass die Temperatur der Oberflächen über der Glasübergangstemperatur des Binders liegt, um eine Abkühlung des Verbundkörpers auf eine Temperatur unter der Glasübergangstemperatur oder unter der gewünschten Temperatur, an dem die plastische Verformung stattfinden soll, zu vermeiden. Die Temperatur mindestens der Oberflächen der Vorrichtung, die während der plastischen Verformung mit dem Verbundkörper in Kontakt kommen, kann so angepasst werden, dass die Temperatur des Verbundkörpers auf eine höhere Temperatur als die Glasübergangstemperatur des Binders erhöht wird.

**[0031]** Bei manchen Ausführungsformen umfasst das plastische Verformen des Verbundkörpers ein plastisches Verformen des Verbundkörpers durch Walzen. Unterschiedliche Walztechniken können benutzt werden. Zum Beispiel kann Warmwalzen benutzt werden, so dass die plastische Verformung des Verbundkörpers durch Rollen über der Glasübergangstemperatur des Binders des Verbundkörpers stattfindet.

**[0032]** Bei manchen Ausführungsformen umfasst das Rollen ein Hindurchführen des Verbundkörpers zwischen zwei Walzen, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen.

**[0033]** Bei manchen Ausführungsformen umfasst das Rollen ein Hindurchführen des Verbundkörpers zwischen zwei Walzen, die sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit drehen. Dieses Verfahren kann benutzt werden, um einen ellipsoiden Körper mit drei Achsen unterschiedlicher Länge aus einem Verbundkörper zu erzeugen, der anfänglich eine im Wesentlichen kugelförmige Form hat.

**[0034]** Das plastische Verformen des Verbundkörpers kann das Pressen einer Walze gegen ein Band umfassen, wobei sich die Oberflächen der Walze und des Bands mit im Wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit oder mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen können. Falls sich das Band und die Walze mit im Wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit bewegen, kann das Verfahren dazu verwendet werden, aus einem Verbundkörper mit anfänglich im Wesentlichen kugelförmiger Form einen ellipsoiden Körper mit drei Achsen unterschiedlicher Länge, beispielsweise eine linsenähnliche Form, zu erzeugen. Falls sich das Band und die Walze mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen, kann das Verfahren dazu verwendet werden, aus einem Verbundkörper mit anfänglich im Wesentlichen kugelförmiger Form einen ellipsoiden Körper mit drei Achsen unterschiedlicher Länge, beispielsweise eine reiskornähnliche Form, zu erzeugen.

**[0035]** Ein Verbundkörper mit elliptischer äußerer Kontur und im Wesentlichen konstanter Dicke kann durch Rollen oder Pressen eines im Wesentlichen kugelförmigen Verbundkörpers erzeugt werden.

**[0036]** Bei manchen Ausführungsformen hat der Verbundkörper eine Form mit scharfen Kanten, beispielsweise eine im Wesentlichen zylindrische Form, und das plastische Verformen des Verbundkörpers umfasst die Behandlung des Verbundkörpers in einem Rondierer (Spheronizer). Dieses Verfahren kann dazu verwendet werden, aus langgestreckten Formen ellipsoide oder im Wesentlichen kugelförmige Verbundkörper zu erzeugen.

**[0037]** Das plastische Verformen des Verbundkörpers kann in einer inerten Atmosphäre, beispielsweise unter Stickstoff oder Argon, erfolgen. Die zur Durchführung der plastischen Verformung verwendete Ausrüstung kann beispielsweise in einen Handschuhkasten mit inerte Atmosphäre platziert werden.

**[0038]** Der Binder kann unterschiedliche Zusammensetzungen haben. In einer Ausführungsform hat der Binder eine Zersetzungstemperatur von weniger als 300°C, vorzugsweise von weniger als 200°C. Dies hilft bei der Entfernung des Binders aus dem Gemisch zur Bildung des Grünkörpers.

**[0039]** Der Binder kann so gewählt werden, dass unerwünschte chemische Reaktionen mit der magnetokalorisch aktiven Phase oder mit Elementen oder Vorstufen der magnetokalorisch aktiven Phase vermieden werden und/oder dass eine die magnetokalorischen Eigenschaften möglicherweise beeinflussende Aufnahme von Elementen, beispielsweise Kohlenstoff und/oder Sauerstoff, aus dem Binder in die magnetokalorisch aktive Phase reduziert wird.

**[0040]** Bei manchen Ausführungsformen kann der Binder ein Poly(alkylencarbonat) sein. Das Poly(alkylencarbonat) kann eines aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylencarbonat), Poly(propylencarbonat), Poly(bu-

tylencarbonat) und Poly(cyclohexencarbonat) sein. Bei Verwendung von Poly(propylencarbonat) kann dieses eine relative Molekülmasse von 13.000 bis 350.000, vorzugsweise von 90.000 bis 350.000, haben.

**[0041]** Die Verwendung eines Binders umfassend ein Poly(alkylencarbonat) ermöglicht die Erzeugung eines fertigen gesinterten Gegenstands mit niedrigem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt, da Poly(alkylencarbonat)-Binder entfernt werden können, ohne Rückstände oder Komponenten einer Reaktion mit den Elementen der magnetokalorisch aktiven Phase zu hinterlassen. Poly(alkylencarbonat)-Binder haben sich als besonders geeignet für die Verwendung mit der magnetokalorisch aktiven  $\text{La}_{1-a}\text{Ra}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$ -Phase erwiesen.

**[0042]** Das Verhältnis von Binder zu Pulver kann angepasst werden. Bei manchen Ausführungsformen umfasst das Gemisch 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent Binder, vorzugsweise 0,5 Gewichtsprozent bis 4 Gewichtsprozent Binder. Ein höherer Binderanteil kann verwendet werden, um die mechanische Stabilität des Verbundkörpers zu erhöhen. Der Verbundkörper kann auch als Braunkörper betrachtet werden.

**[0043]** Der Binder kann durch Wärmebehandlung des Verbundkörpers bei einer Temperatur von weniger als  $400^\circ\text{C}$  entfernt werden. Die Wärmebehandlung kann in einer Inertgasatmosphäre, einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre oder unter Vakuum oder einer Kombination hiervon erfolgen. Der Verbundkörper kann unter solchen Bedingungen wärmebehandelt werden, dass mindestens 90 Gewichtsprozent des Binders, vorzugsweise mehr als 95 Gewichtsprozent, entfernt werden.

**[0044]** Bei manchen Ausführungsformen umfasst das Verfahren das Mischen eines Lösungsmittels mit dem Binder und dem Pulver, um ein Gemisch zu bilden, aus dem ein Vorstufengegenstand gebildet wird. Bei diesen Ausführungsformen kann das Lösungsmittel dann aus dem Vorstufengegenstand entfernt werden, um den Verbundkörper zu bilden. Das Lösungsmittel kann durch Trocknen des Vorstufengegenstands entfernt werden, beispielsweise kann der Vorstufengegenstand durch Wärmebehandlung des Vorstufengegenstands bei einer Temperatur von weniger als  $100^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet werden. Der Vorstufengegenstand kann getrocknet werden, indem der Vorstufengegenstand in eine Kammer gegeben und die Kammer entlüftet wird.

**[0045]** Das Lösungsmittel kann eines aus der Gruppe bestehend aus 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan), Isopropanol, 3-Methoxy-1-butanol, Propylacetat, Dimethylcarbonat und Methylethylketon sein. Bei manchen Ausführungsformen ist der Binder Poly(propylencarbonat) und das Lösungsmittel Methylethylketon.

**[0046]** Nach der plastischen Verformung des Verbundkörpers kann der Verbundkörper durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $1050^\circ\text{C}$  und  $1150^\circ\text{C}$  in einer Inertgasatmosphäre, einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre und/oder unter Vakuum gesintert werden.

**[0047]** Während des Sinterns kann eine Abfolge unterschiedlicher Atmosphären verwendet werden. Bei einer Ausführungsform erfolgt die Sinterung für eine gesamte Sinterzeit  $t_{\text{tot}}$ . Der Grünkörper wird anfangs für  $0,95 t_{\text{tot}}$  bis  $0,75 t_{\text{tot}}$  in Vakuum und anschließend für  $0,05 t_{\text{tot}}$  bis  $0,25 t_{\text{tot}}$  in einer Inertgas- oder wasserstoffhaltigen Atmosphäre gesintert.

**[0048]** Die magnetokalorisch aktive Phase kann  $\text{La}_{1-a}\text{Ra}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$  sein, wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,003 \leq y \leq 0,2$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $0 \leq b \leq 1,5$  ist. In Ausführungsformen, bei denen die  $\text{La}_{1-a}\text{Ra}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$ -Phase eines oder mehrere der durch R bezeichneten Elemente aufweist, kann der Gehalt  $0,005 \leq a \leq 0,5$  betragen. In Ausführungsformen, bei denen die  $\text{La}_{1-a}\text{Ra}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$ -Phase Wasserstoff einschließt, kann der Wasserstoffgehalt  $1,2 \leq z \leq 3$  betragen. Falls Wasserstoff vorhanden ist, ist dieser interstitiell in die  $\text{NaZn}_{13}$ -Struktur der  $\text{La}_{1-a}\text{Ra}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$ -Phase integriert. Nach der Sinterung oder der reaktiven Sinterung kann die Arbeitskomponente einer weiteren Hydrogenisierungsbehandlung unterzogen werden, um Wasserstoff in die  $\text{NaZn}_{13}$ -Struktur zu integrieren.

**[0049]** Die Ausführungsformen und Beispiele werden jetzt unter Bezug auf die Zeichnungen und Tabellen beschrieben.

**[0050]** Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch durch plastisches Verformen eines Verbundkörpers.

**[0051]** Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung des plastischen Verformens eines langgestreckten Verbundkörpers durch Walzen.

**[0052]** Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung des plastischen Verformens eines im Wesentlichen kugelförmigen Verbundkörpers zwischen einer Walze und einem Band.

**[0053]** Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung des plastischen Verformens eines im Wesentlichen kugelförmigen Verbundkörpers zwischen zwei Walzen, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen.

**[0054]** Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch.

**[0055]** Fig. 6 zeigt drei verschiedene Entbinderungs-Wärmebehandlungsprofile.

**[0056]** Fig. 7 zeigt Diagramme der Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme für Proben nach Entbinderung eines PVP-Binders.

**[0057]** Fig. 8 zeigt Diagramme der Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme für Proben nach Entbinderung eines PVB-Binders.

**[0058]** Fig. 9 zeigt Diagramme der Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme für Proben nach Entbinderung eines PPC-Binders.

**[0059]** Fig. 10 zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung für die Wirbelschichtgranulation.

**[0060]** Fig. 11 zeigt Diagramme der adiabatischen Temperaturänderung (MCE) von gesinterten Proben, die mit Wirbelschichtgranulation hergestellt wurden.

**[0061]** Fig. 12 zeigt Diagramme der Entropieänderung von gesinterten Proben, die mit Wirbelschichtgranulation hergestellt wurden.

**[0062]** Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Verfahrens **10** zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch durch plastisches Verformen eines Verbundkörpers **11**. Der Verbundkörper **11** beinhaltet ein Pulver **12** mit einer Vielzahl von Partikeln **13** und einem Binder **14**. Der Binder **14** kann die Zwischenräume zwischen den Partikeln **13** überbrücken. Der Binder **14** hat eine Glasübergangstemperatur TG, so dass der Verbundkörper **11** bei Temperaturen über TG, beispielsweise bei Temperaturen etwa 20 bis 30 K über TG, plastisch verformt werden kann. Die plastische Verformung des Verbundkörpers **11** wird schematisch durch die Pfeile **15** dargestellt. Nach der plastischen Verformung hat der Verbundkörper **11'** eine andere Form. Zum Beispiel kann ein Verbundkörper **11** mit einer kugelförmigen Form plastisch verformt werden, um ein Ellipsoid **11'** mit drei Achsen unterschiedlicher Länge oder ein Ellipsoid **11'** mit zwei Achsen der gleichen Länge und einer dritten Achse, die länger oder kürzer ist als die beiden anderen Achsen, zu erzeugen.

**[0063]** Langgestreckte Formen einschließlich ellipsoide Formen sind nützlich für Arbeitskomponenten eines magnetischen Wärmetauschers, da sie so angeordnet werden können, dass die längere Achse oder Dimension im Wesentlichen parallel zur Fließrichtung des Kühlmittels und die kürzeste Achse im Wesentlichen rechtwinklig zur Fließrichtung des Kühlmittels ist. Diese Anordnung reduziert Turbulenzen im Kühlmittelfluss und erhöht den Wärmeaustausch zwischen der Arbeitskomponente und der Wärmeträgerflüssigkeit.

**[0064]** Der Verbundkörper kann mit unterschiedlichen Techniken plastisch verformt werden. Bei manchen Ausführungsformen wird der Verbundkörper plastisch so verformt, dass mindestens eine Dimension des Verbundkörpers eine Längenänderung um mindestens 10% erfährt. Zum Beispiel kann die Länge eines stangenförmigen Verbundkörpers um mindestens 10% zunehmen oder der Durchmesser des stangenförmigen Verbundkörpers kann um mindestens 10% abnehmen.

**[0065]** Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung des plastischen Verformens eines langgestreckten Verbundkörpers **20** durch Walzen. Der Verbundkörper **20** schließt eine Vielzahl von Partikeln **21** eines Pulvers ein, das in eine Matrix **22** umfassend einen Binder **23** eingebettet ist. Der Verbundkörper **20** hat eine stangenförmige Form und kann einen quadratischen, rechteckigen, kreisförmigen oder elliptischen Querschnitt haben. Der Verbundkörper **20** wird zwischen zwei Walzen **24**, **25** hindurchgeführt, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen und den Verbundkörper **20** plastisch verformen, so dass die Länge des Verbundkörpers von  $l_1$  auf  $l_2$  zunimmt und die Dicke von  $t_1$  auf  $t_2$  abnimmt.

**[0066]** Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung des plastischen Verformens eines im Wesentlichen kugelförmigen Verbundkörpers **30** aus einem Pulver **31** und einem Binder **32** zwischen einer Walze **33** und einem Band **34** mit den Oberflächen **35** bzw. **36**, die sich mit der gleichen Geschwindigkeit  $s$  bewegen. Diese Anordnung kann verwendet werden, um einen ellipsoiden Verbundkörper mit drei Achsen unterschiedlicher Länge zu erzeugen. Die erzeugte Form kann als ähnlich zu der einer konvexen Linse betrachtet werden.

**[0067]** Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung des plastischen Verformens eines im Wesentlichen kugelförmigen Verbundkörpers **40** aus einem Pulver **41** und einem Binder **42** zwischen zwei Walzen **43**, **44**, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen, wie schematisch durch die Pfeile **45**, **46** dargestellt. Falls diese beiden Geschwindigkeiten unterschiedlich sind, kann die erzeugte Form als ähnlich zu der eines Reiskorns betrachtet werden.

**[0068]** Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch, insbesondere eines Gegenstands, der als oder als Teil einer Arbeitskomponente eines magnetischen Wärmetauschers verwendet werden kann.

**[0069]** Der Verbundkörper kann durch Mischen eines Binders **50** und eines Lösungsmittels **51** mit einem Pulver **52** umfassend eine magnetokalorisch aktive Phase mit einer Kristallstruktur vom Typ  $\text{NaZn}_{13}$  hergestellt werden. Bei manchen Ausführungsformen kann das Pulver eine Zusammensetzung aufweisen, die geeignet ist, nach reaktiver Sinterung eine magnetokalorisch aktive Phase zu bilden. Der Binder **50** kann ein Poly(alkylencarbonat), beispielsweise Poly(ethylencarbonat), Poly(propylencarbonat), Poly(butylencarbonat) oder Poly(cyclohexencarbonat), umfassen. Das Lösungsmittel **51** kann 2,2,4-Trimethylpentan, Isopropanol, 3-Methoxy-1-butanol, Propylacetat, Dimethylcarbonat oder Methylethylketon umfassen. Die magnetokalorisch aktive Phase kann  $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{HzC}_b$  sein, wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,003 \leq y \leq 0,2$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $0 \leq b \leq 1,5$  ist.

**[0070]** In einer Ausführungsform ist der Binder **50** Poly(propylencarbonat) und das Lösungsmittel **51** Methylethylketon. Diese Zusammensetzungen des Binders **50** und des Lösungsmittels **51** haben sich als geeignet für die Phase  $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{HzC}_b$  erwiesen, da sie aus dem diese Phase enthaltenden Pulver entfernt werden können, so dass ein akzeptabel niedriger Kohlenstoff und Sauerstoffgehalt zurückbleibt.

**[0071]** Dem Pulver **52** können rund 0,1% Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 Gewichtsprozent bis 4 Gewichtsprozent, Binder **50** zugesetzt werden.

**[0072]** Das Gemisch aus dem Binder **50**, dem Lösungsmittel **51** und dem Pulver **52** mit einer magnetokalorisch aktiven Phase mit einer Kristallstruktur vom Typ  $\text{NaZn}_{13}$  kann weiterverarbeitet werden, indem ein Teil des oder im Wesentlichen das gesamte Lösungsmittel **51**, wie schematisch durch Pfeil **53** dargestellt, entfernt wird, um einen Verbundkörper **54** zu bilden. Der Verbundkörper **54** kann als Braunkörper bezeichnet werden, der das Pulver **52** und den Binder **50** umfasst. Der Verbundkörper **54** kann plastisch verformt werden, um seine Form zu verändern, wie schematisch durch Pfeil **55** dargestellt. Der Verbundkörper **54** kann durch Walzen plastisch verformt werden.

**[0073]** Bei manchen Ausführungsformen kann der Verbundkörper **54** die Form eines Granulats haben, die im Wesentlichen kugelförmig ist. Das Granulat kann durch Wirbelschichtgranulation geformt werden. Bei manchen Ausführungsformen kann der Verbundkörper **54** mechanisch geformt werden, indem der Verbundkörper **54** zu einer Stange extrudiert wird, gefolgt von einer Vereinzelung der Stange zur Bildung von mehreren Verbundkörpern und Abrundung zumindest der Kanten der mehreren Verbundkörper.

**[0074]** Der Binder **50** kann dann, wie schematisch durch Pfeil **56** in Fig. 1 dargestellt, aus dem Verbundkörper **54** entfernt werden, um einen Grünkörper **57** zu erzeugen. Der Grünkörper **57** kann dann, wie schematisch durch die Pfeile **58** in Fig. 1 dargestellt, gesintert werden, um einen Gegenstand **59** zum magnetischen Wärmeaustausch herzustellen.

**[0075]** Der Binder **50** kann durch Wärmebehandlung des Verbundkörpers **54** bei einer Temperatur von weniger als  $400^\circ\text{C}$  in einer Inertgasatmosphäre, einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre, unter Vakuum oder in einer Kombination hiervon über einen Zeitraum von rund 30 Minuten bis 20 Stunden, vorzugsweise von 2 Stunden bis 6 Stunden, entfernt werden. Die Bedingungen werden vorzugsweise so gewählt, dass mindestens 90 Gewichtsprozent oder 95 Gewichtsprozent des Binders **50** entfernt werden.

**[0076]** Der Grünkörper **57** kann bei einer Temperatur zwischen 900°C und 1200°C in einer Inertgasatmosphäre, einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre oder unter Vakuum oder in einer Kombination hiervon gesintert werden, wenn der Verbundkörper **54** und der Grünkörper **57** die magnetokalorisch aktive Phase einschließt. Wenn der Verbundkörper **54** und der Grünkörper **57** zur Bildung der magnetokalorisch aktiven Phase geeignete Elemente, d. h. magnetokalorisch passive Vorstufen, einschließt, kann der Grünkörper reaktiv gesintert werden, um aus den Elementen oder Vorstufen die magnetokalorisch aktive Phase zu bilden.

**[0077]** Der Binder und die Behandlung zu seiner Entfernung aus dem Verbundkörper können so gewählt werden, dass eine negative Beeinflussung der magnetokalorischen Eigenschaften der Arbeitskomponente vermieden wird.

**[0078]** Die Eignung verschiedener Binder für  $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$  wird untersucht. Die Binder Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylbutyral (PVB) und Polypropylencarbonat (PPC) werden untersucht. Es werden Proben mit 0,1, 0,5, 1 und 2 Gewichtsprozent Binder (relativ zum Pulver), rund 40 g Pulver und 20 g Lösungsmittel hergestellt. Für PVP und PVB wird Isopropanol als Lösungsmittel verwendet und für PPC wird Methylthylketon (MEK) als Lösungsmittel verwendet. Die Gemische wurden in jedem Fall 30 Minuten lang im Turbulenstmischer gemischt und 14 Stunden bei 70°C unter Vakuum getrocknet.

**[0079]** Fig. 6 zeigt drei Arten von Wärmebehandlung zur Entfernung des Binders (Entbinderung). Bei Wärmebehandlung 1 erfolgte die Entbinderung unter Vakuum mit konstanter Aufheizrate bis zum Erreichen der Entbinderungstemperatur  $T_{\text{debind}}$ , die dann vier Stunden lang gehalten wurde. Die Aufheizrate variierte zwischen 2°C pro Minute und 4°C pro Minute. Bei der zweiten Entbinderungs-Wärmebehandlung wurden langsamere Aufheizraten verwendet. In einem ersten Schritt wurde eine Probe mit rund 3°C pro Minute auf eine erste Temperatur  $T_{\text{onset}}$  erwärmt, dann wurde die Aufheizrate von  $T_{\text{onset}}$  bis zum Erreichen der Entbinderungstemperatur  $T_{\text{debind}}$  auf rund 0,5 bis 1°C pro Minute reduziert und diese Temperatur 4 Stunden lang gehalten. Die zweite Entbinderungsbehandlung wurde ebenfalls unter Vakuum durchgeführt.

**[0080]** Die dritte Entbinderungs-Wärmebehandlung verwendet das gleiche Wärmebehandlungsprofil wie die zweite Entbinderungsbehandlung. Nach Erreichen der Temperatur  $T_{\text{onset}}$  wird das Vakuum jedoch durch 1300 mbar Argon ersetzt.

**[0081]** Nach der Entbinderungsbehandlung werden die Proben gesintert, indem sie über 7 Stunden von der Entbinderungstemperatur auf die Sintertemperatur erwärmt und 3 Stunden lang auf Sintertemperatur gehalten werden, die Atmosphäre zu Argon geändert wird und die Probe eine weitere Stunde in Argon auf der Sintertemperatur gehalten wird. Es wird eine weitere Homogenisierungs-Wärmebehandlung bei 1050°C für 4 Stunden in Argon durchgeführt und die Proben werden dann mit Druckluft rasch auf Raumtemperatur gekühlt.

**[0082]** Fig. 7 zeigt die Kohlenstoffaufnahme und Sauerstoffaufnahme, die bei mit PVP gemischten Proben nach drei Entbinderungs-Wärmebehandlungen gemessen wird. Zum Vergleich sind die Werte dargestellt, die durch thermogravimetrische Analyse (TGA) in Stickstoff ermittelt wurden. Die Entbinderungstemperatur  $T_{\text{debind}}$  beträgt 460°C und  $T_{\text{onset}}$  beträgt 320°C. Die vollständig unter Vakuum durchgeführten Entbinderungsbehandlungen, d. h. die Entbinderungs-Wärmebehandlungen 1 und 2, führen zu einer geringeren Zunahme des Kohlenstoffs als die unter Stickstoff durchgeführten, wie die TGA-Vergleichswerte in Fig. 7 zeigen. Die Entbinderungsbehandlung 1 führt zur geringsten Zunahme des Kohlenstoffgehalts. Die vollständig unter Vakuum durchgeführten Entbinderungsbehandlungen, d. h. die Entbinderungs-Wärmebehandlungen 1 und 2, führen jedoch zu einer stärkeren Zunahme des Sauerstoffs als die unter Stickstoff durchgeführten, wie die TGA-Vergleichswerte in Fig. 7 zeigen.

**[0083]** Fig. 8 zeigt die Kohlenstoffaufnahme und Sauerstoffaufnahme, die bei mit PVB gemischten Proben nach jeder der drei Entbinderungs-Wärmebehandlungen gemessen wird. Die Entbinderungstemperatur  $T_{\text{debind}}$  beträgt 400°C und  $T_{\text{onset}}$  beträgt 200°C. Die Verwendung eines PVB-Binders führt bei einer Bindermenge von 2 Gewichtsprozent zu einer Zunahme des Kohlenstoffgehalts um etwa 0,3 Gewichtsprozent und des Sauerstoffgehalts um etwa 0,3 Gewichtsprozent. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme ist bei PVB geringer als bei PVP. Rund 30% des Binders verbleiben jedoch im abschließenden gesinterten Produkt, was die magnetokalorischen Eigenschaften des Materials beeinflussen kann.

**[0084]** Fig. 9 zeigt ein Diagramm der Kohlenstoffaufnahme und der Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von den Gewichtsprozent des PPC-Binders bei Proben, die jeder der drei Entbinderungs-Wärmebehandlungen unterzogen wurden. Die Entbinderungstemperatur beträgt 300°C und  $T_{\text{onset}}$  beträgt 100°C. Die Kohlenstoffauf-

nahme in den Proben nach der Entbinderungsbehandlung ist bedeutend niedriger als die TGA-Werte für jede der drei Entbinderungs-Wärmebehandlungen und auch niedriger im Vergleich zu PVP und PVB.

**[0085]** Die Sauerstoffaufnahme ist ebenfalls niedriger als die TGA-Werte für jede der drei Entbinderungs-Wärmebehandlungen und auch niedriger im Vergleich zu PVP und PVB.

**[0086]** Die Kohlenstoffaufnahme und Sauerstoffaufnahme nach den drei Entbinderungsbehandlungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

	PVP	PVB	PPC
Dichte (Mittelwert)	5,99 g/cm <sup>3</sup>	6,70 g/cm <sup>3</sup>	6,72 g/cm <sup>3</sup>
Bevorzugte Entbinderungsatmosphäre	Vakuum	Vakuum oder Argon	Vakuum oder Argon
Bevorzugtes Entbinderungsprofil	Profil 1	Profil 2/Profil 3	Profil 1
C <sub>x</sub>	(0,25·PVP + 0,06) Gew. %	(0,135·PVB + 0,045) Gew. %	(0,0106·PPC + 0,0153) Gew. %
O <sub>x</sub>	(0,12·PVP + 0,138) Gew. %	(0,10·PVB + 0,14) Gew. %	(0,0273·PPC + 0,0599) Gew. %
Kompatibilität mit LaFeSi	Gering	Mittel	Sehr hoch

Tabelle 1

**[0087]** Zusammenfassend lässt sich sagen, dass PPC ein besonders geeigneter Binder für die La<sub>1-a</sub>R<sub>a</sub>(Fe<sub>1-x-y</sub>T<sub>y</sub>M<sub>x</sub>)<sub>13</sub>H<sub>2</sub>C<sub>b</sub>-Phase ist, da die Kohlenstoff- und Sauerstoffzunahme nach der Entbinderungsbehandlung die niedrigste von allen drei untersuchten Bindern ist.

**[0088]** Wie oben erläutert, kann das Gemisch aus dem Pulver, dem Binder und dem Lösungsmittel mechanisch geformt werden, entweder vor Entfernung des Lösungsmittels, beispielsweise durch Gießen oder durch Siebdruck, oder nach der Entfernung eines Teils oder im Wesentlichen des gesamten Lösungsmittels, durch Verfahren wie Extrudieren oder Kalandern des Braunkörpers. Bei manchen Ausführungsformen sind kugelförmige Granulate oder Granalien zur Verwendung in der Arbeitskomponente eines magnetischen Wärmetauschers von Nutzen. Bei manchen Ausführungsformen werden die Granulate bestehend aus Partikeln des Pulvers und einem Binder plastisch verformt, bevor eine anschließende Entbinderungs- und Sinterungs- oder reaktive Sinterungsbehandlung erfolgt.

**[0089]** Bei manchen Ausführungsformen können die kugelförmigen oder im Wesentlichen kugelförmigen Granulate durch Wirbelschichtgranulation erzeugt werden. **Fig. 10** zeigt eine Vorrichtung für die Wirbelschichtgranulation.

**[0090]** Beim Wirbelschichtgranulationsverfahren wird Pulver, das die magnetokalorisch aktive Phase oder Vorstufen davon oder Elemente in geeigneten Mengen zur Erzeugung einer magnetokalorisch aktiven Phase enthält, durch die Verwendung eines Gases zur Zirkulation gebracht und eine Flüssigkeit wie ein geeignetes Lösungsmittel oder eine Mischung aus einem geeigneten Lösungsmittel und einem geeigneten Binder in die beweglichen Partikel gesprüht, um die Granulate zu bilden. Der Binder kann zur Bildung stabiler Granulate zugesetzt werden. Wie oben erläutert, sind PPC und Methylethylketon eine geeignete Kombination aus Binder und Lösungsmittel für die La<sub>1-a</sub>R<sub>a</sub>(Fe<sub>1-x-y</sub>T<sub>y</sub>M<sub>x</sub>)<sub>13</sub>H<sub>2</sub>C<sub>b</sub>-Phase. Temperatur, Druck und Geschwindigkeit des Gases können angepasst werden, um die Größe der gebildeten Granulate anzupassen.

**[0091]** Die geeigneten Bedingungen zur Herstellung der Granulate mit der Wirbelschichtgranulation sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Parameter	Wert
Ausgangsmaterial	200 g Pulver (< 315 µm) oder Granulate (< 400 µm)
Binder	2 Gew.% PPC
Suspension	60 Gew.% LaFeSi, 40 Gew.% MEK
Gasfluss	13 m³/h
Temperatur	45°C
Sprührate	29 g/Min
Sprühdruck	1,5 bar
Spüldruck	2 bar

Tabelle 2

**[0092]** The nominellen Zusammensetzungen der Pulver in Gewichtsprozent sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Charge	SE	Si	La	Co	Mn	C	O	N	Fe
MFP-1384	17,86	4,13	17,85	0,09	1,84	0,015	0,31	0,025	75,73
MFP-1385	17,82	4,12	17,81	0,1	1,65	0,015	0,3	0,024	75,96
MFP-1386	17,78	4,09	17,77	0,11	1,47	0,015	0,3	0,023	76,21

Tabelle 3

**[0093]** Für jedes Pulver wurden drei Durchgänge in der Wirbelschichtgranulation-Vorrichtung durchgeführt. In Durchgang 1 wird das den Binder enthaltende Material als Ausgangsmaterial verwendet. In Durchgang 2 werden die in Durchgang 1 erzeugten Granulate mit einem Durchmesser von weniger als 400 µm mit feinem Pulver aus dem Filter gemischt und als Ausgangspulver verwendet. In Durchgang 3 werden die in Durchgang 2 erzeugten Granulate mit einem Durchmesser von weniger als 400 µm mit feinem Pulver aus dem Filter gemischt und als Ausgangsmaterial verwendet.

**[0094]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

	1384 Durchgang 1	1384 Durchgang 2	1384 Durchgang 3	1385 Durchgang 1	1385 Durchgang 2	1385 Durchgang 3	1386 Durchgang 1	1386 Durchgang 2	1386 Durchgang 3
Ge-sprüh-tes Ma-terial	761 g	487 g	405 g	911 g	515 g	679 g	757 g	653 g	468 g
Aus-gangs-ma-terial	230 g	200 g	200 g	80 g	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g
Anteil < 400 µm	113 g	62 g	72 g	17 g	7 g	33 g	95 g	97 g	24 g
Anteil 400–630 µm	210 g	298 g	133 g	71 g	34 g	23 g	133 g	242 g	90 g
Anteil > 630 µm	82 g	8 g	31 g	372 g	210 g	243 g	248 g	88 g	1 g

Ausbeute	~41%	~53%	~39%	~46%	~35%	~34%	~49%	~50%	~17%
Filterpulver	585 g	318 g	369 g	530 g	462 g	580 g	480 g	425 g	551 g

Tabelle 4

**[0095]** Die durch Wirbelschichtgranulation hergestellten Granulate werden einer Entbinderungs-Wärmebehandlung unterzogen und dann gesintert, um einen Gegenstand mit dem magnetokalorisch aktiven Material zur Verwendung in einem magnetischen Wärmeaustausch herzustellen. Die magnetokalorischen Eigenschaften der gesinterten Proben werden getestet, um zu bestimmen, ob die Verwendung eines Binders und Lösungsmittels und die Verwendung von Wirbelschichtgranulation die magnetokalorischen Eigenschaften beeinflusst.

**[0096]** Die Granulate werden vor den Entbinderungs- und Sinterungs-Wärmebehandlungen in Eisenfolie gepackt und gegettert. Die Entbinderungstemperatur beträgt 300°C und die Sintertemperatur beträgt 1120°C. Die Granulate werden über einen Zeitraum von 1½ Stunden unter Vakuum auf die Entbinderungstemperatur erwärmt und dann 4 Stunden auf der Entbinderungstemperatur von 300°C gehalten. Danach wird die Temperatur im Verlauf von 7 Stunden unter Vakuum auf die Sintertemperatur erhöht, 3 Stunden lang unter Vakuum auf der Sintertemperatur und dann eine weitere Stunde in Argon auf der Sintertemperatur gehalten. Danach werden die Granulate über einen Zeitraum von 4 Stunden auf 1050°C abgekühlt und 4 Stunden unter Argon auf 1050°C gehalten, um die Proben zu homogenisieren. Danach werden die Proben unter Druckluft rasch auf Raumtemperatur abgekühlt.

**[0097]** Es zeigte sich, dass die Proben eine Kohlenstoffaufnahme von 0,04 Gewichtsprozent bis 0,06 Gewichtsprozent und eine Sauerstoffaufnahme von 0,15 bis 0,3 Gewichtsprozent hatten. Diese Werte entsprechen im Wesentlichen denen, die bei der Untersuchung geeigneter Binder gefunden wurden.

**[0098]** Die gesinterten Granulate werden hydriert, indem die Granulate über einen Zeitraum von 2 Stunden unter Argon auf 500°C erwärmt und eine Stunde lang bei 500°C gehalten werden. Danach wird die Atmosphäre zu Wasserstoff geändert und die Proben werden über einen Zeitraum von 8 Stunden auf Raumtemperatur gekühlt und 24 Stunden unter Wasserstoff gehalten. Es zeigte sich, dass sich die Granulate nach der Hydrogenisierungsbehandlung nicht zersetzen.

**[0099]** Die magnetokalorischen Eigenschaften der Proben werden untersucht.

**[0100]** Fig. 11 zeigt die Diagramme der adiabatischen Temperaturänderung und Fig. 12 zeigt die Diagramme der Entropieänderung der Proben. Die Ergebnisse sind auch in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Werte der adiabatischen Temperaturänderung und der Entropieänderung der im ersten Durchgang erzeugten Granulate sind mit denen der Referenzprobe vergleichbar, die mit pulvermetallurgischen Techniken ohne Binder erzeugt wurden.

@ 1,5T	1384 Durchgang 1	1384 Durchgang 2	1384 Durchgang 3	1385 Durchgang 1	1385 Durchgang 2	1385 Durchgang 3	1386 Durchgang 1	1386 Durchgang 2	1386 Durchgang 3
p (g/cm <sup>3</sup> )	6,81	6,59	6,92	6,91	6,8	6,45	6,94	6,99	7,07
Nominelle T <sub>c</sub> (°C)	30			33			40		
T <sub>peak</sub> (°C)	34,9	35,4	34,2	38,5	36,4	36,6	44,4	44,9	40,8
ΔT (°C)	3,4	2,9	1,3	3,7	3,4	3,3	4,2	3,8	3,7
ΔT Ref. (°C)	4,32			4,36			4,35		
ΔS (J/KgK)	12,2	9,8	2,9	13	11		14,9		

$\Delta S$ Ref. (J/KgK)	14,7			15,9			16,2		
T <sub>peak</sub> (°C)	35	35,4	33,9	37,8	36,6	36,5	42,9	43,3	40
$\alpha$ -Fe (Gew.%)	3,7	4,7	5,4	3,8	3,3	3,8	6,2	4,7	5,3

Tabelle 5

**[0101]** In einer weiteren Versuchsreihe werden die Ausgangsmaterialien für die Wirbelschichtgranulation bestehend aus 1,5 kg Pulver mit einer Zusammensetzung von 2,54 Gewichtsprozent Neodym, 4,24 Gewichtsprozent Silizium, 15,95 Gewichtsprozent Lanthan, 0,15 Gewichtsprozent Kobalt, 3,61 Gewichtsprozent Mangan, 73,25 Gewichtsprozent Eisen, 0,013 Gewichtsprozent Kohlenstoff, 0,21 Gewichtsprozent Sauerstoff und 0,028 Gewichtsprozent Stickstoff, 1 kg Methylethylketon und 2 Gewichtsprozent Poly(propylencarbonat)(PPC)-Binder vorbereitet. Nach der Wirbelschichtgranulation haben 80% der erzeugten Granulate einen Durchmesser zwischen 1000  $\mu\text{m}$  und 1600  $\mu\text{m}$ . Die Granulate können als Verbundkörper oder Braunkörper umfassend ein Pulver und einen Binder betrachtet werden.

**[0102]** Die Granulate oder kugelförmigen Verbundkörper mit einem Durchmesser von 1,2 bis 1,5 mm werden verformt, indem sie zwischen einem Aluminiumblock und einer geglühten Kupferplatte mit einer Kraft von etwa 10 N bis 50 N gepresst werden. Die plastisch verformten kugelförmigen Granulate können eine Scheibenform haben. Die Temperatur des Aluminiumblocks, der Granulate und der Kupferplatte wird angepasst, um die Verbundkörper bei unterschiedlichen Temperaturen plastisch zu verformen.

**[0103]** Der ausgeübte Druck bringt die Verbundkörper bei einer Temperatur von 23°C zum Brechen. Die Temperatur von 23°C liegt unter der Glasübergangstemperatur des Poly(propylencarbonat)-Binders, welche rund 40°C beträgt. Bei einer Temperatur von etwa 40°C wird eine Verformung der Verbundkörper beobachtet. Da das Verhältnis des Durchmessers zur Dicke der resultierenden Partikel größer als 1,5 war, bildeten sich Risse, die in manchen Fällen zum Bruch führten.

**[0104]** Bei einer Temperatur von etwa 45°C können die Verbundkörper so verformt werden, dass ein Verhältnis von Durchmesser zu Dicke von etwa 2 entsteht, ohne dass Risse auftreten. Bei einer Temperatur von 50°C können Verbundkörper mit einem Durchmesser von etwa 2,25 mm und einer Dicke von 0,75 mm erzeugt werden, was einem Verhältnis von Länge zu Breite von etwa 3 entspricht. Bei einer Temperatur von 60°C, was etwa 20 K höher ist als die Glasübergangstemperatur des Binders, können plastisch verformte scheibenförmige Verbundkörper mit einem Durchmesser von etwa 2,45 mm und einer Dicke von 0,6 mm aus einem kugelförmigen Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1,2 und 1,5 mm erzeugt werden, ohne dass es zur Rissbildung kommt.

**[0105]** Dies zeigt, dass bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur des Binders, beispielsweise bei 20 K über der Glasübergangstemperatur des Binders, die Verbundkörper in einem Maß plastisch verformt werden können, dass der Verbundkörper nach der plastischen Verformung eine erste Dimension  $d_1$  haben kann, die mindestens 1,5 Mal so groß ist wie die zweite Dimension  $d_2$ , d. h.  $d_1 > 1,5 \times d_2$ .

**[0106]** In einem weiteren Versuch wird ein ähnliches Pulver wie im vorangegangenen Versuch mit einer Partikelgröße von etwa 6  $\mu\text{m}$  mit 2 bis 8 Gewichtsprozent eines Poly(propylencarbonat)-Binders gemischt, der in Methylethylketon gelöst wurde. Das Lösungsmittel wird durch Trocknung entfernt. Der resultierende Verbundkörper aus dem Pulver und Binder wird mit einem Doppelschneckenextruder mit einem Abstand zwischen den Schnecken von etwa 12 mm bei einer Temperatur von 100°C plastisch verformt, um zylinderförmige Stangen mit einem Durchmesser von etwa 1 mm auszubilden. Die Stangen werden bei einer Temperatur von 130°C 5 Minuten lang in einem Rondierer (Spheronizer) gerundet. Die Stangen mit einer ursprünglichen Länge von mehreren Millimetern werden zu mehreren kürzeren zylinderförmigen Abschnitten geformt. Die Bewegung im Rondierer rundet die Ecken der zylinderförmigen Abschnitte ab, so dass ellipsoide Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1 mm und einer Länge zwischen 1 und 4 mm entstehen. Die plastische Verformung kann unter inerten Bedingungen, beispielsweise unter Argon oder Stickstoff, erfolgen. Der Extruder und der Rondierer können in einen mit Argon gefüllten Handschuhkasten platziert werden, um eine Oxidation des Pulvers bei den erhöhten Temperaturen zu vermeiden.

**[0107]** Die plastisch verformten Granulate oder Verbundkörper können wie oben erläutert einer Entbindungs- und Sinterungsbehandlung unterzogen werden; die magnetokalorischen Eigenschaften sind danach im Wesentlichen die gleichen wie ohne plastische Verformung.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 6676772 [0001]
- US 7063754 [0004]

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch, umfassend: plastisches Verformen eines Verbundkörpers umfassend einen Binder mit einer Glasübergangstemperatur TG und ein Pulver mit einer magnetokalorisch aktiven Phase oder mit Elementen in geeigneten Mengen zur Erzeugung einer magnetokalorisch aktiven Phase, so dass mindestens eine Dimension des Verbundkörpers eine Längenänderung um mindestens 10% erfährt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Verbundkörper plastisch so verformt wird, dass eine langgestreckte Form mit einer ersten Dimension erzeugt wird, die mindestens 1,5 Mal so groß ist wie eine zweite Dimension
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Verbundkörper plastisch so verformt wird, dass eine ellipsoide Form mit einer langen Achse erzeugt wird, die mindestens 1,5 Mal so groß ist wie eine kürzeste Achse.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das plastische Verformen des Verbundkörpers ein plastisches Verformen des Verbundkörpers bei einer Temperatur T umfasst, die über der Glasübergangstemperatur TG des Binders liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei  $T > TG + 20 \text{ K}$  ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das plastische Verformen des Verbundkörpers das plastische Verformen des Verbundkörpers durch Walzen umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Walzen ein Hindurchführen des Verbundkörpers zwischen zwei Walzen umfasst, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen.
8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Walzen ein Hindurchführen des Verbundkörpers zwischen zwei Walzen umfasst, die sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit drehen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das plastische Verformen des Verbundkörpers das Pressen einer Walze gegen ein Band umfasst, wobei sich die Oberflächen der Walze und des Bandes mit im Wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit bewegen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das plastische Verformen des Verbundkörpers das Pressen einer Walze gegen ein Band umfasst, wobei sich die Oberflächen der Walze und des Bandes mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bewegen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Verbundkörper eine im Wesentlichen zylindrische Form hat und das plastische Verformen des Verbundkörpers die Behandlung des Verbundkörpers in einem Rondierer umfasst.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das plastische Verformen des Verbundkörpers das plastische Verformen des Verbundkörpers in einer inerten Atmosphäre umfasst.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Verbundkörper 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent Binder, vorzugsweise 0,5 Gewichtsprozent bis 4 Gewichtsprozent Binder umfasst.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der Binder eine Zersetzungstemperatur von weniger als  $300^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von weniger als  $200^\circ\text{C}$ , hat.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der Binder ein Poly(alkylencarbonat) umfasst.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Poly(alkylencarbonat) eines aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylencarbonat), Poly(propylencarbonat), Poly(butylencarbonat) und Poly(cyclohexencarbonat) ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die magnetokalorisch aktive Phase  $\text{La}_{1-a}\text{R}_a(\text{Fe}_{1-x-y}\text{T}_y\text{M}_x)_{13}\text{H}_z\text{C}_b$  umfasst, wobei M Si und optional Al ist, T eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Mn, Co, Ni, Ti, V und Cr ist und R eines oder mehrere der Elemente aus der Gruppe bestehend aus Ce, Nd, Y und Pr ist, wobei  $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,003 \leq y \leq 0,2$ ,  $0 \leq z \leq 3$  und  $0 \leq b \leq 1,5$  ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, weiter umfassend das Entfernen des Binders aus dem Verbundkörper zur Bildung eines Grünkörpers, die Sinterung des Grünkörpers und die Erzeugung eines Gegenstands zum magnetischen Wärmeaustausch.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Entfernen des Binders bei einer Temperatur von weniger als 400°C erfolgt.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder Anspruch 19, wobei das Entfernen des Binders in mindestens einer aus der Gruppe bestehend aus Inertgasatmosphäre, wasserstoffhaltiger Atmosphäre und Vakuum erfolgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, wobei das Entfernen des Binders über einen Zeitraum von 30 Minuten bis 20 Stunden, vorzugsweise von 2 Stunden bis 6 Stunden, erfolgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, wobei mindestens 90 Gewichtsprozent des Binders, vorzugsweise mehr als 95 Gewichtsprozent, entfernt werden.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, wobei die Sinterung bei einer Temperatur zwischen 900°C und 1200°C, vorzugsweise zwischen 1050°C und 1150°C, durchgeführt wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, wobei die Sinterung in einer Inertgasatmosphäre, einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre oder einem Vakuum durchgeführt wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 24, wobei der Grünkörper für eine Gesamtsinterungszeit  $t_{\text{tot}}$  gesintert wird, wobei der Grünkörper für  $0,95 t_{\text{tot}}$  bis  $0,75 t_{\text{tot}}$  in Vakuum und anschließend für  $0,05 t_{\text{tot}}$  bis  $0,25 t_{\text{tot}}$  in einer Inertgas- oder wasserstoffhaltigen Atmosphäre gesintert wird.

Es folgen 12 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

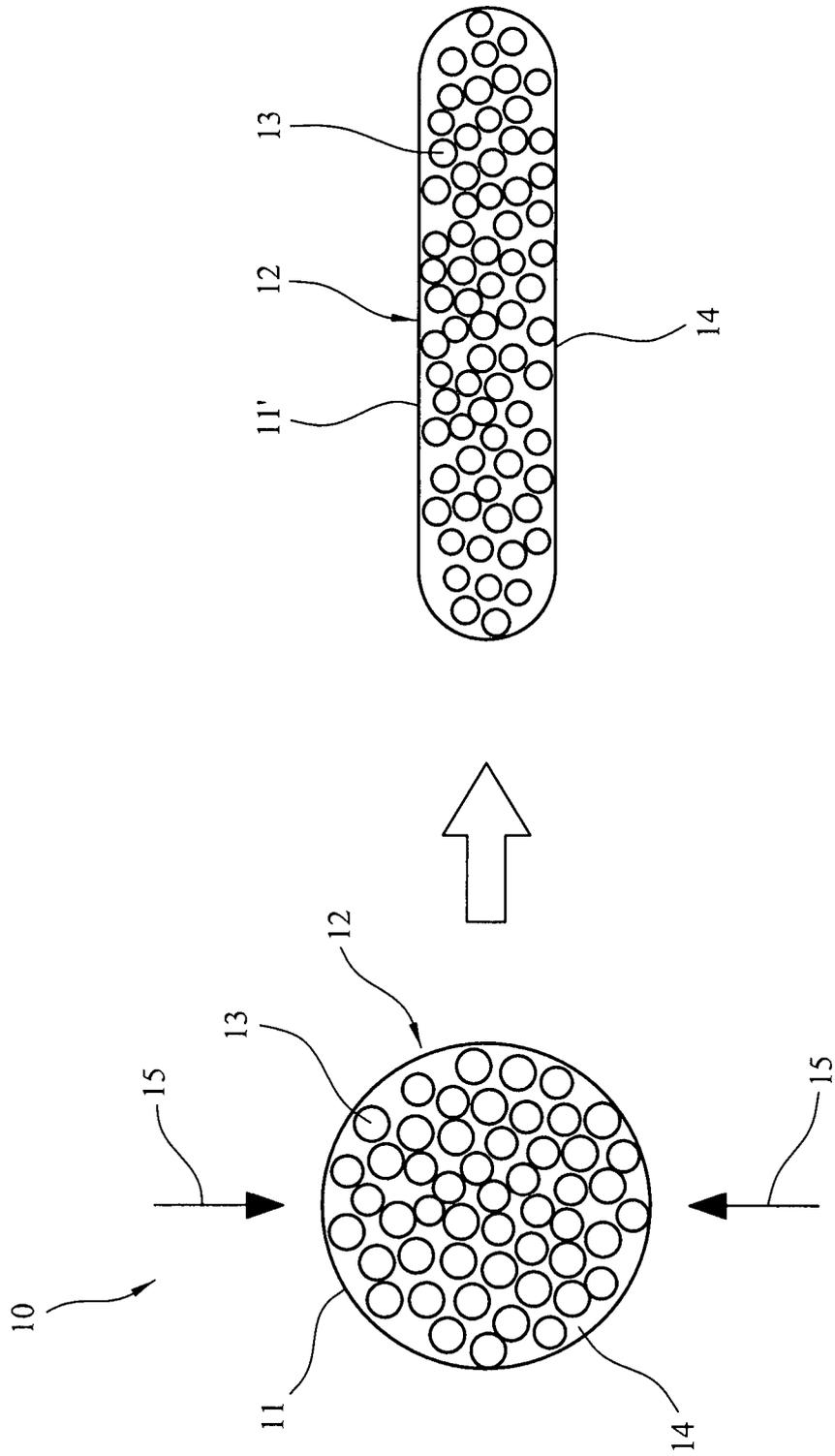


FIG. 1

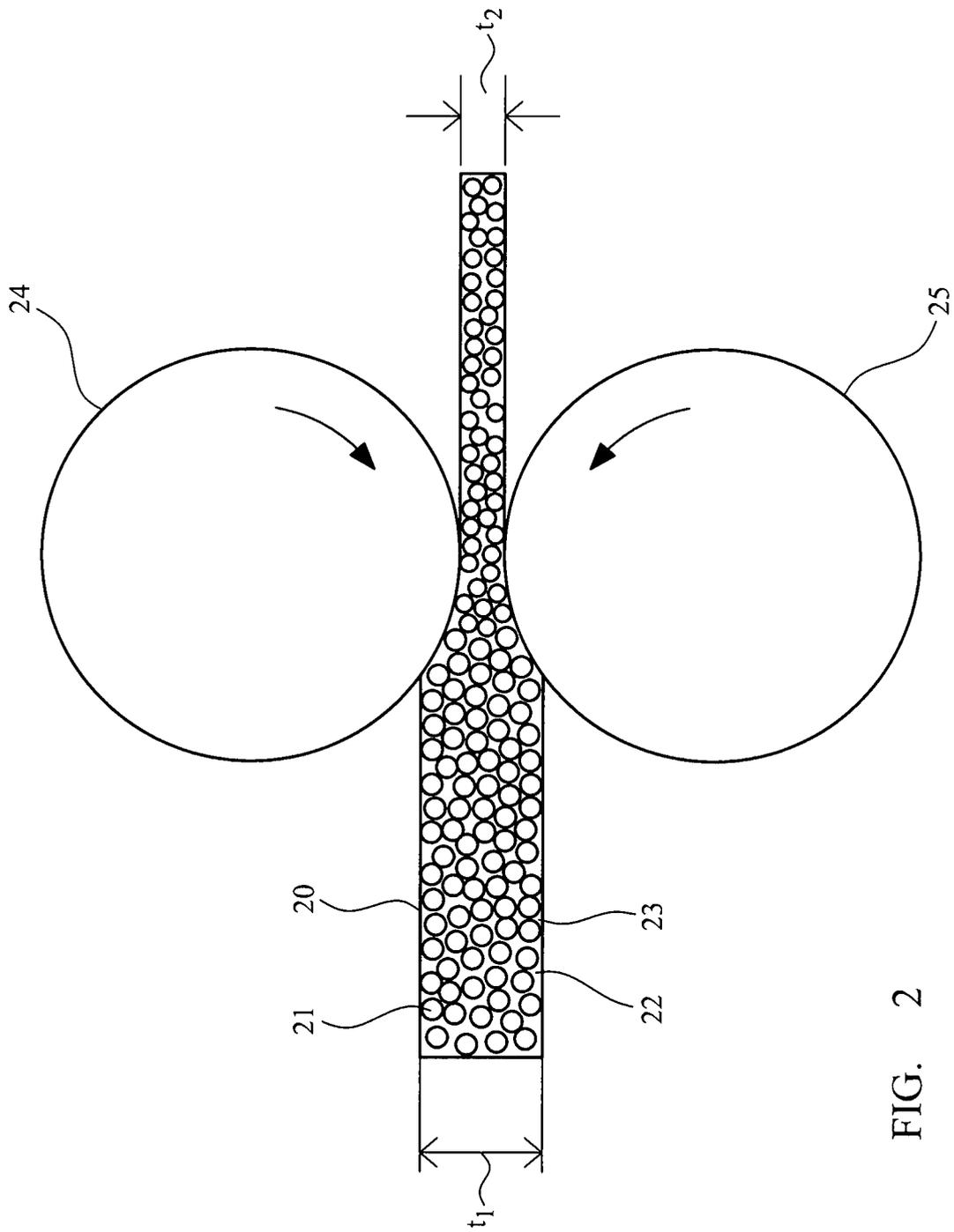


FIG. 2

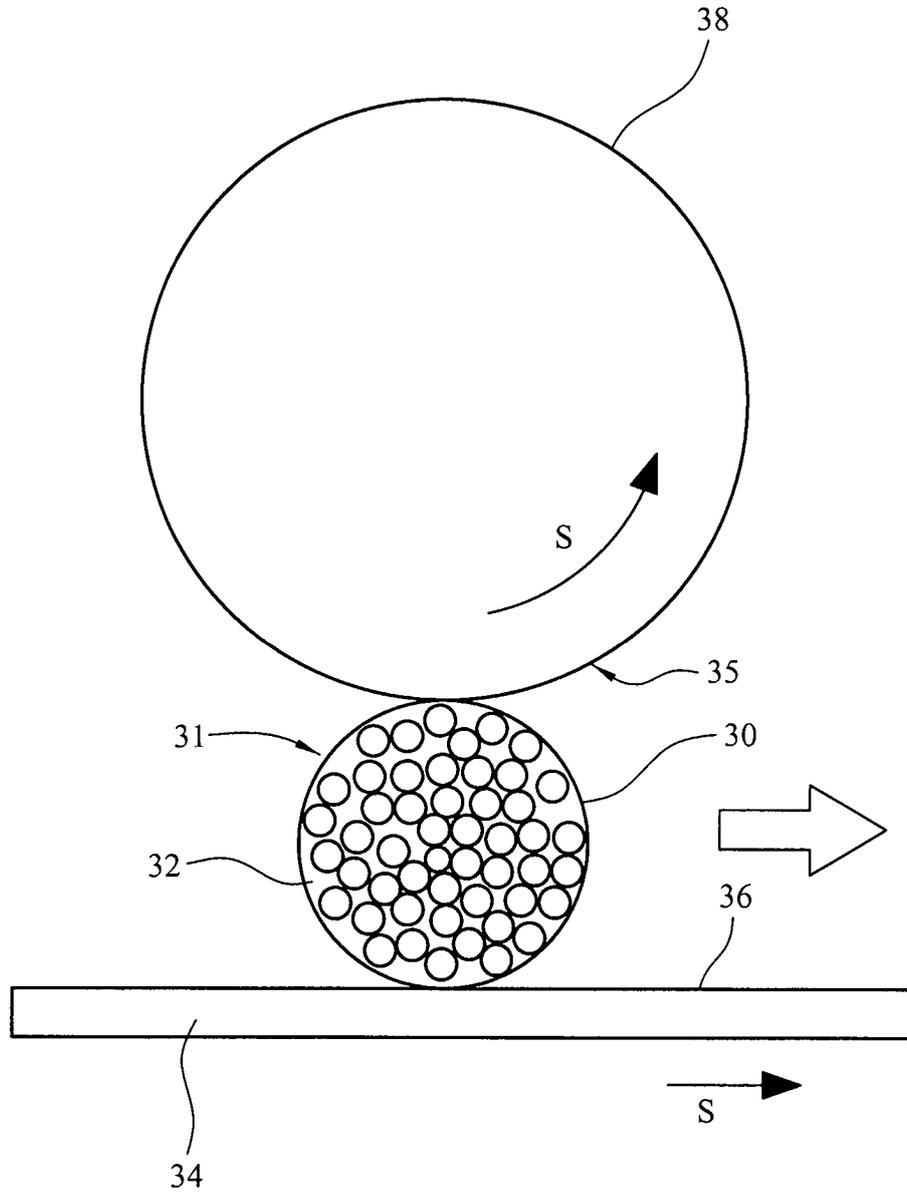


FIG. 3

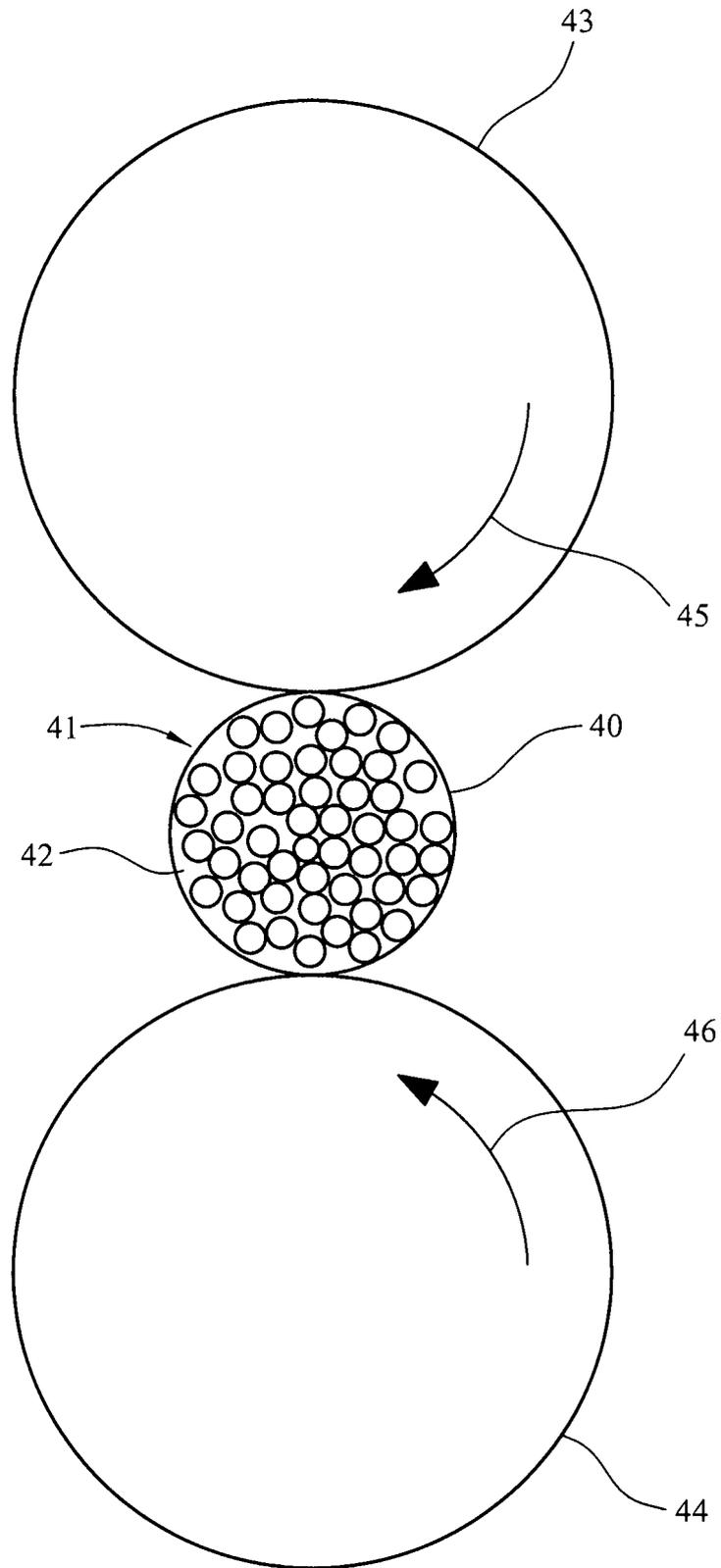


FIG. 4

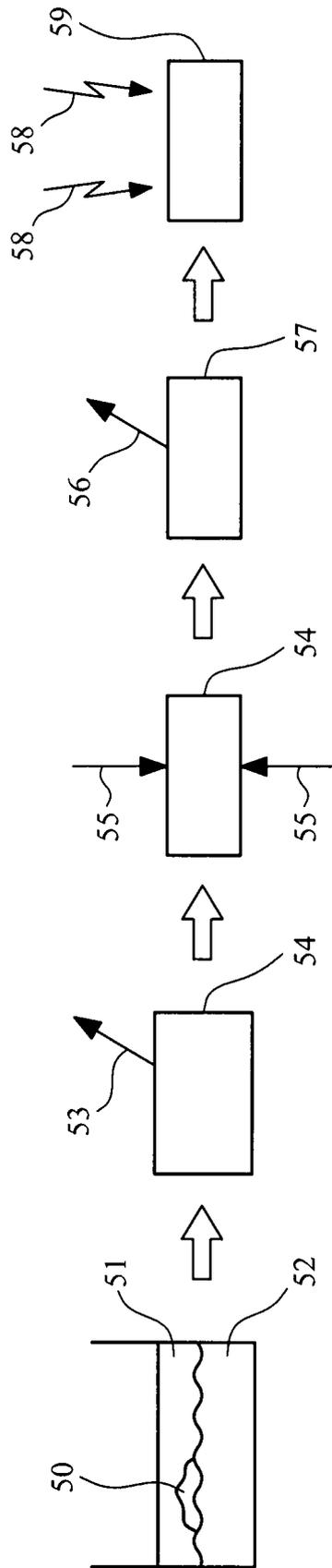


FIG. 5

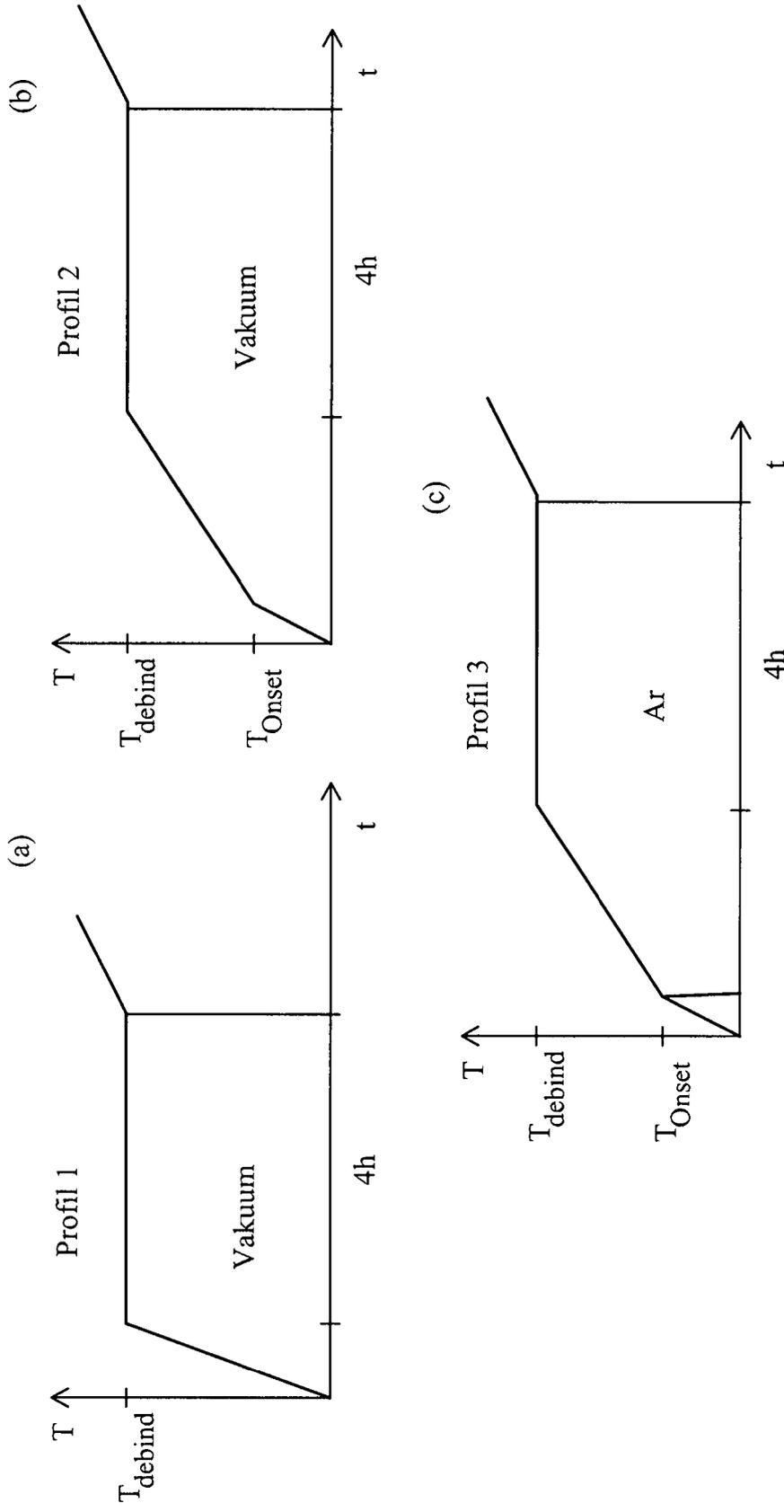


FIG. 6

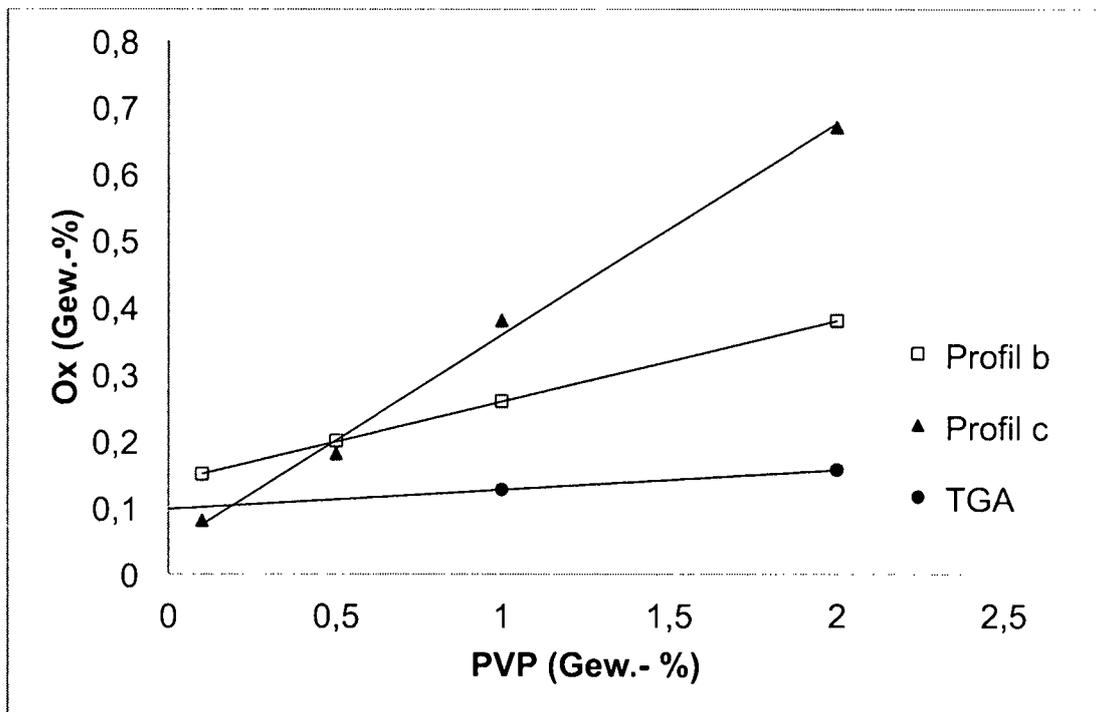
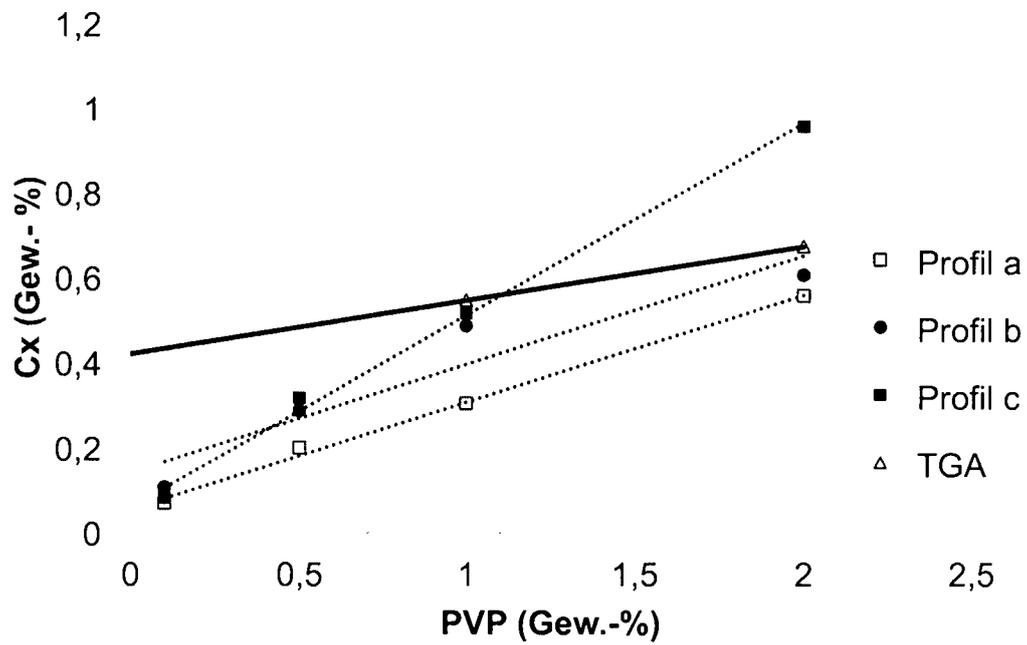


Fig. 7

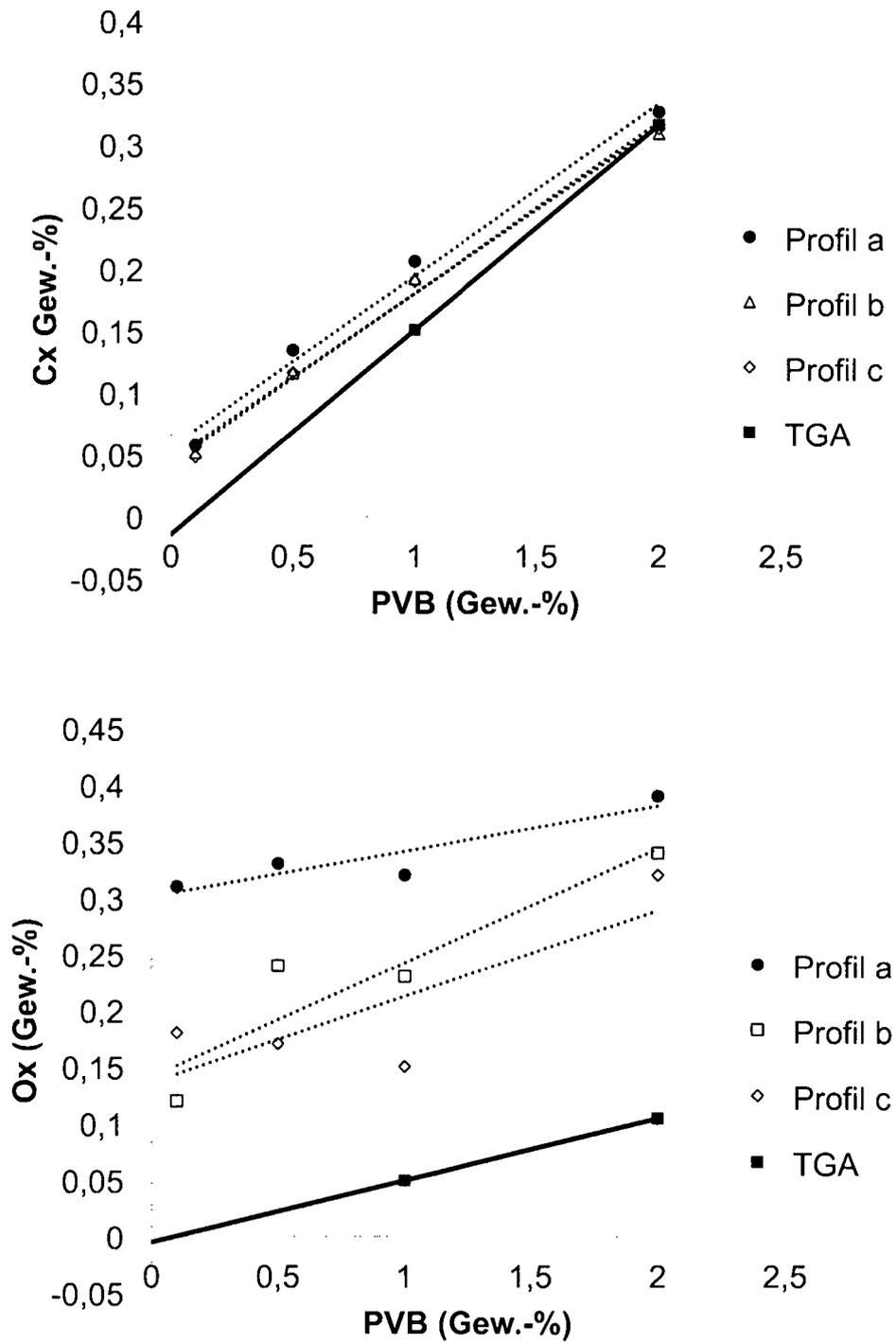


Fig. 8

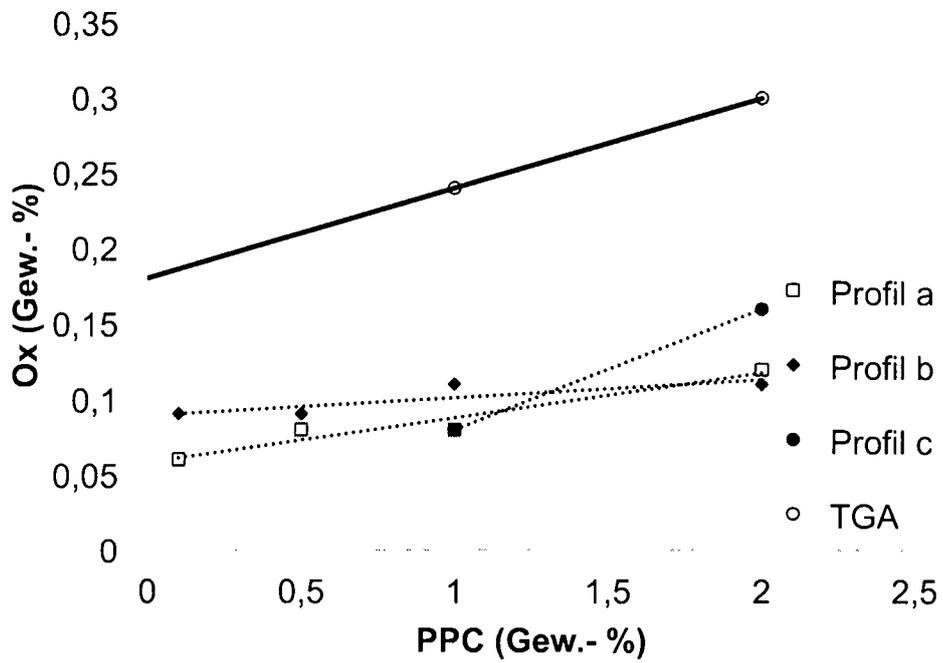
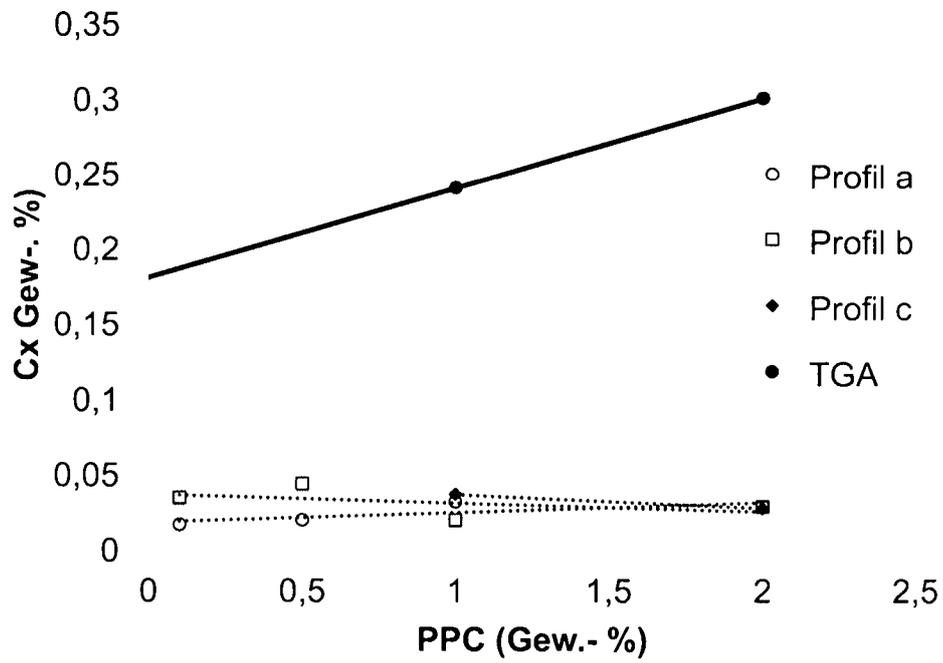


Fig. 9

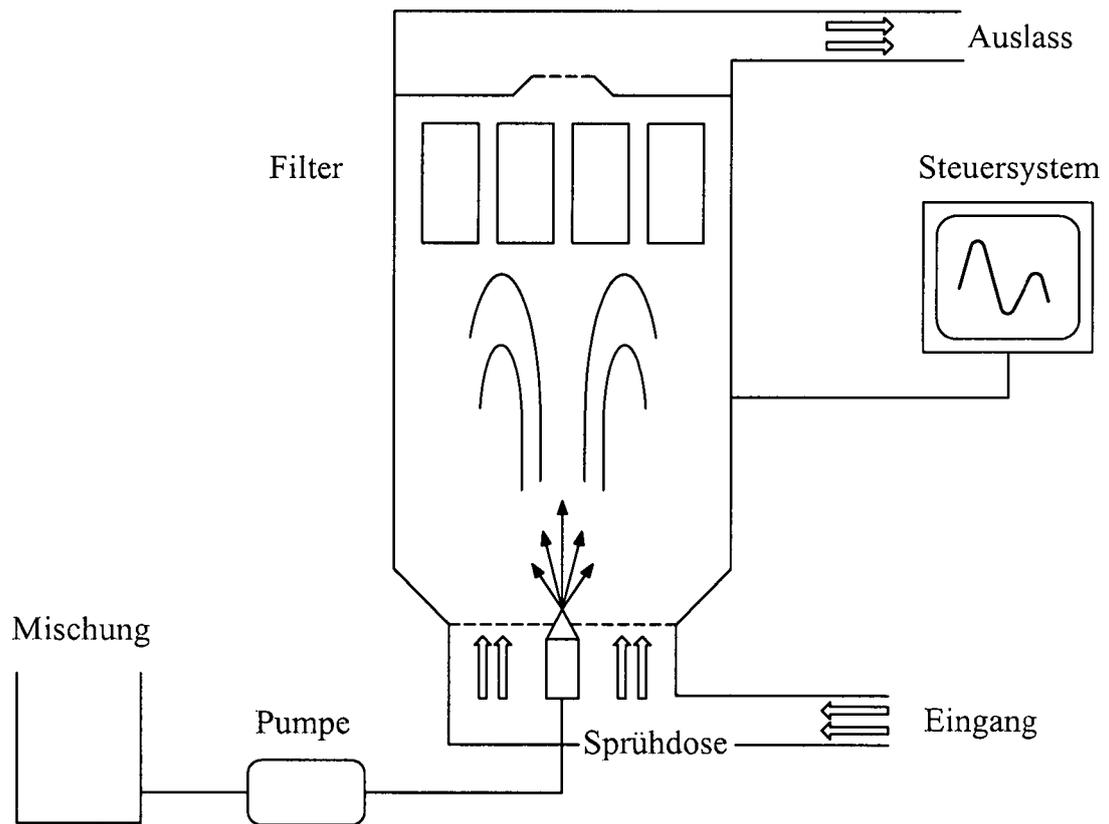


FIG. 10

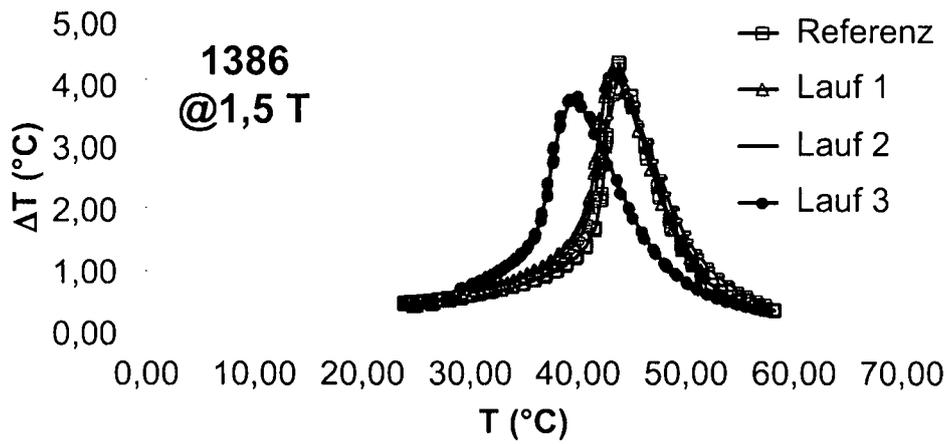
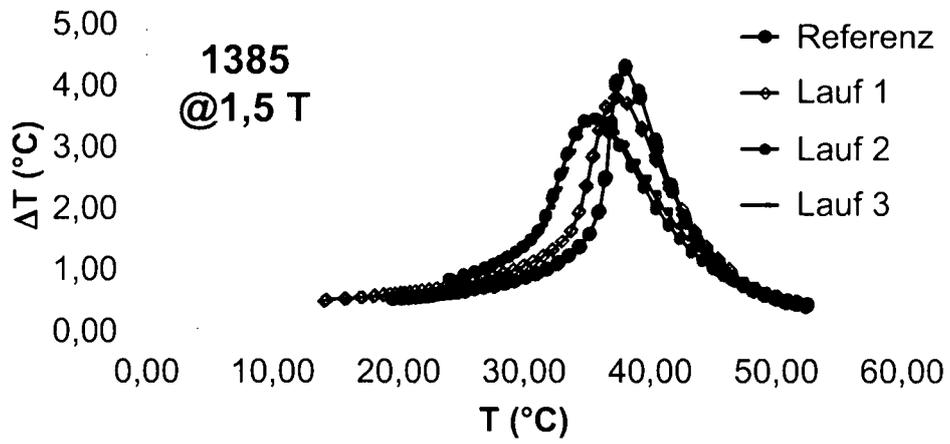
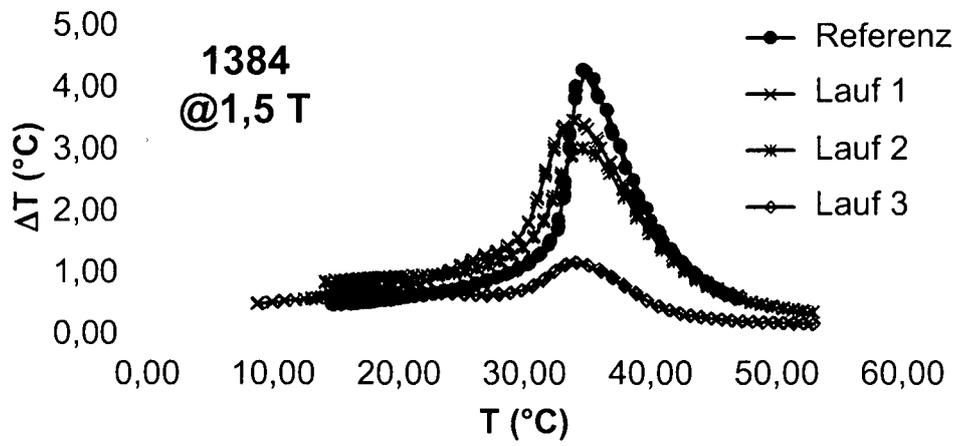


Fig. 11

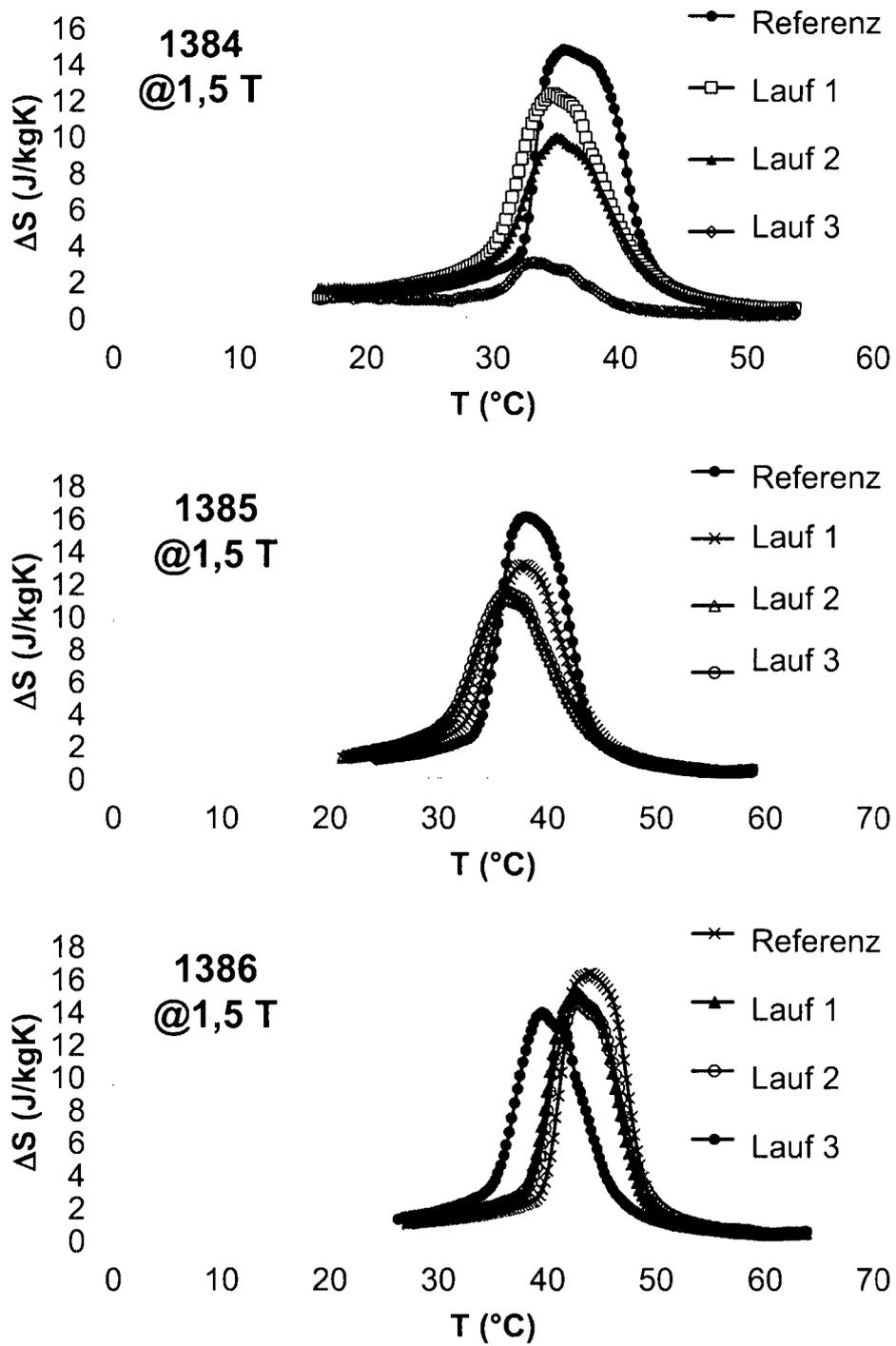


Fig. 12