

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 718**

51 Int. Cl.:
H01F 1/01

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08290306 .3**

96 Fecha de presentación: **31.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2107575**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54 Título: **NUEVOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS, SU UTILIZACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACIÓN.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
**UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ - NANCY 1
24-30 RUE LIONNOIS
54003 NANCY CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
Mazet, Thomas

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 369 718 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos compuestos intermetálicos, su utilización y procedimiento para su preparación.

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos intermetálicos, a su utilización y a un procedimiento para su preparación.

10 Los sistemas de refrigeración y los acondicionadores de aire actuales se basan en compresión de gas convencional y utilizan todavía refrigerante líquido que disminuye la capa de ozono o volátil que contribuye al calentamiento global, por tanto, que representa un gran impacto ambiental.

Para solventar estos inconvenientes, se ha desarrollado la refrigeración magnética que utiliza compuestos magnetocalóricos.

15 Se espera que la refrigeración magnética se vuelva competitiva con la compresión de gas convencional en un futuro próximo debido a su mayor eficacia y su menor impacto ambiental (Gschneidner K. A. *et al.*, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 387, 2000; Tishin A. M. *et al.*, The magnetocaloric effect and its applications, (Institute of physics Publishing, Bristol, 2003); Gschneidner K. A. *et al.*, Rep. Prog., Phys. 68, 1479, 2005) y el efecto magnetocalórico (EMC), en términos generales el cambio de temperatura adiabático (ΔT_{ad}) o cambio de entropía magnética isotérmico (ΔS_M) de un sólido en un campo magnético variable, es el núcleo de esta técnica de enfriamiento.

Desde el descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en $Gd_5Si_2Ge_2$ (Pecharsky V. K. *et al.*, Phys. Rev. Lett. 78, 4494, (1997), ha habido un aumento significativo en la búsqueda de materiales refrigerantes.

25 Las propiedades magnetocalóricas gigantes están relacionadas generalmente con transiciones magnéticas de primer orden (TMPO) que producen una respuesta intensa pero bien definida en oposición al pico más ancho y menos intenso producido por las transiciones magnéticas de segundo orden (TMSO).

30 La transición de fase puede ser una transición de fase de primer orden que muestra una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre con una variable termodinámica, o una transición de fase de segundo orden que presentan una discontinuidad en una segunda derivada de la energía libre.

35 En una transición de fase de primer orden, hay un calor latente, el cambio de una fase a otra es abrupto y es posible una modificación estructural.

La investigación se ha restringido principalmente en primer lugar a los compuestos de tierras raras debido a su alto momento magnético. Por tanto, la patente US n.º 5.362.339 da a conocer compuestos magnetocalóricos que presentan la siguiente fórmula general $Ln_aA_bM_c$ en la que Ln es un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb, A es Al o Ga y M se selecciona de entre el grupo constituido por Fe, Co, Ni, Cu y Ag.

45 Sin embargo estos compuestos magnetocalóricos presentan dos inconvenientes importantes, un alto coste debido a la presencia de elementos caros tales como Gd y una temperatura de utilización que es demasiado baja para poder aplicarse cerca o por encima de la temperatura ambiente, es decir, desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 600 K.

Mazet *et al.* (A promising material for magnetic refrigeration, Applied physics letters, 89, 022503, 2006) da a conocer Mn_3Sn_2 como material magnetocalórico que presenta dos transiciones magnéticas de segundo orden.

50 Otro tipo interesante de materiales son los compuestos de tierras raras-metales de transición que cristalizan en el tipo de estructura $NaZn_{13}$ cúbica. Recientemente, debido a la transición de ordenamiento magnética extremadamente bien definida, se volvió a investigar el sistema (La,Fe,Si,Al). La patente US n.º 7,063,754 da a conocer compuestos de fórmula $La(Fe_{1-x}M_x)_{13}H_2$ en la que M se selecciona de entre el grupo constituido por Si y Al. Estos compuestos proporcionan un material magnético que muestra una transición de fase magnética en la región de la temperatura ambiente.

60 No obstante, la temperatura de utilización es demasiado limitada y no es compatible con diversos sistemas industriales. Además, en la fase de transición en el tipo $La(Fe,Si)_{13}$ de aleaciones, también se observa un cambio de volumen del 1,5% (Wang *et al.*, J. Phys. Condens Matter, 15, 5269-5278, 2003). Si se realiza este cambio de volumen muy frecuentemente, el material se vuelve definitivamente muy frágil y puede romperse en granos aún más pequeños. Esto puede presentar una influencia distinta sobre la resistencia a la corrosión del material y por tanto sobre la vida útil de un refrigerador (Bruck E., J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R381-R391, 2005).

65 La única manera de solventar esta temperatura de utilización limitada es preparar una composición que comprende dos compuestos que presentan diferentes temperaturas de transición y por tanto que conducen a una temperatura de utilización ampliada.

Por ejemplo, Richard M.-A. *et al.* (Magnetic refrigeration: single and multimaterial active magnetic regenerator experiments, Journal of applied chemistry, Vol. 95(4), 15 de febrero de 2004) da a conocer un regenerador multicapa compuesto por galolinio y aleación de galolinio-terbio que presenta un mayor intervalo de temperatura y poder de enfriamiento en comparación con los regeneradores de material individual.

Sin embargo, esta solución no es satisfactoria porque conduce a un material con una respuesta menos intensa debido a una menor proporción de cada compuesto.

Además, cada uno de los compuestos funciona a su vez dependiendo de su temperatura de transición. Por tanto, la respuesta de este tipo de compuesto no es constante.

A pesar de sus menores momentos atómicos, los compuestos intermetálicos basados en manganeso (Mn) se estudian especialmente en la actualidad debido a que a menudo se ordenan cerca o por encima de la temperatura ambiente y son relativamente económicos. Se han encontrado los comportamientos más excepcionales en $\text{FeMnP}_{1-x}\text{As}_x$ (documentos WO 2003/012801, WO 2004/068512) y $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (documento WO 03/009314) que muestran un EMCG comparable al de $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ aproximadamente a temperatura ambiente. Sin embargo, a pesar de los costes reducidos de materiales, la presencia del material As altamente tóxico no permite una utilización industrial de estos compuestos.

Además, la pérdida por histéresis, es decir sistemas que no vuelven completamente a su estado original: es decir, sistemas cuyos estados dependen de su historia inmediata, es un fenómeno inherente a los materiales ferromagnéticos y magnéticos de TMPO.

Además, la cinética lenta, también inherente en TMPO, puede reducir la eficacia real de los materiales de EMCG en refrigeradores de ciclo rápido (Gschneidner K. A. *et al.*, Rep. Prog., Phys. 68, 1479, 2005; Provenzano V. *et al.*, Nature, 429, 853, 2004).

En resumen, los principales inconvenientes de los materiales magnetocalóricos actuales son:

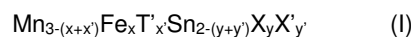
- la presencia de una TMPO, inherente a una pérdida por histéresis y con una respuesta intensa pero bien definida, pero por tanto una temperatura de utilización limitada,
- la presencia de material altamente tóxico,
- un coste de producción generalmente alto, debido a la presencia de materias primas caras.

Por consiguiente, uno de los objetivos de la invención es proporcionar compuestos magnéticos sustituidos por Fe, que están en forma de una aleación, que permiten un gran aumento de la temperatura de utilización, un mayor intervalo de temperatura y que no presentan pérdida por histéresis, en particular cerca de la temperatura ambiente, como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

Otro objetivo de la invención es proporcionar composiciones de compuestos magnéticos en las que la asociación de dos compuestos magnéticos produce un mayor intervalo de temperatura, que permite sus utilizaciones en diversos sistemas de refrigeración.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de preparación de compuestos magnéticos.

Por tanto, la presente invención se refiere a la utilización de por lo menos un compuesto que presenta la siguiente fórmula general (I) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si, $0,5 < x \leq 1$, y $x' \leq 0,5$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

y + y' ≤ 1 ,

y $x + x' + y + y' \leq 2,5$,

como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

Los compuestos de fórmula (I) utilizados en la presente memoria están en forma de aleaciones.

- 5 La expresión “agente magnetocalórico”, se refiere a un compuesto que puede ejercer un efecto magnetocalórico (EMC) según se definió anteriormente.

10 A continuación en esta memoria, los diferentes términos utilizados, es decir, refrigerante magnético, material refrigerante, material magnético, material magnetocalórico, agente magnetocalórico, compuesto magnetocalórico presentan el mismo significado y se refieren a un material adaptado para la refrigeración magnética.

15 Cuando se magnetiza un material en un campo magnético aplicado, la entropía asociada con los grados de libertad magnéticos, la denominada entropía magnética S_m , cambia a medida que el campo cambia el orden magnético del material. En condiciones adiabáticas, debe compensarse ΔS_m mediante un cambio igual pero opuesto de la entropía asociada con la red cristalina, dando como resultado un cambio en la temperatura del material.

20 Este cambio de temperatura, ΔT_{ad} (o variación de la temperatura adiabática) se denomina habitualmente “EMC” y alcanza máximos (o mínimos) a la temperatura de transición (es decir, la temperatura de Curie, la temperatura en la que el material experimenta un cambio de un estado paramagnético a un estado ferromagnético).

Por tanto, la “temperatura de transición” o la transición de fase o transición de fase magnética o el cambio de fase es la transformación de un sistema termodinámico de una fase a otra a un cambio de temperatura denominado T_c (también denominado pico en la presente memoria) y a un cambio de entropía magnética isotérmico máximo

denominado - ΔS_M^{max} .

25 En la presente invención, se ha descubierto que cuando las aleaciones que presentan una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 , es decir, ortorrómbica Pnma, se sustituyen por un contenido en Fe superior a de 0,5 a aproximadamente 1, continúan mostrando por lo menos dos transiciones ferromagnéticas (T_{c1} y T_{c2}), siendo cada una de ellas una transición magnética de segundo orden (TMSO), aumentando T_{c1} desde aproximadamente 260 K hasta aproximadamente 300 K y disminuyendo T_{c2} desde aproximadamente 200 K hasta aproximadamente 160 K, mientras que aumenta el contenido en Fe desde 0,5 hasta 1, y conservan la estructura de tipo Ni_3Sn_2 cualquiera que sea el contenido en Fe, y que no presentan pérdida por histéresis, lo que permite que se amplíe el intervalo de temperatura de utilización.

35 Con el aumento del contenido en Fe desde 0,5 hasta 1, la forma de la respuesta magnetocalórica ($-\Delta S_M(T)$) evoluciona desde la requerida para ciclos ideales de Ericsson y Brayton ($-\Delta S_M(T) = \text{constante}$) hasta la requerida para ciclos de RMA (regenerador magnético activo) (dependencia térmica lineal de $-\Delta S_M(T)$) que permite adaptar la forma de la respuesta magnetocalórica al ciclo deseado.

40 El intervalo de temperatura depende de la ubicación de los dos picos de segundo orden (T_{c1} y T_{c2}) y de la distancia entre dichos dos picos.

45 La aparición de dos máximos de cambio de entropía magnética no es un acontecimiento común, especialmente en el intervalo de temperatura de desde 150 K hasta 300 K.

Según se trató ya anteriormente, las propiedades magnetocalóricas gigantes están relacionadas generalmente con transiciones magnéticas de primer orden (TMPO) que producen una respuesta intensa pero bien definida en oposición al pico más ancho y menos intenso producido por las transiciones magnéticas de segundo orden (TMSO).

50 En una transición de fase de segundo orden, el cambio de una fase a otra es continuo y no hay modificación estructural ni calor latente.

55 Además, la cinética es más rápida y se solventa el problema del envejecimiento que conduce a la presencia de material muy frágil e incluso roto en granos más pequeños, que influye en su resistencia a la corrosión y entonces a la duración del sistema.

Otra ventaja de la invención es el bajo coste y la gran disponibilidad de los constituyentes mayoritarios, es decir Mn y Sn y Fe de los compuestos.

60 Todavía otra ventaja de la invención consiste en la oportunidad de obtener variaciones de T_{c1} y T_{c2} en función de la sustitución química de una parte de Mn por T' y/o una parte de Sn por X y X' y la proporción respectiva de T', X, X', lo que conduce por tanto a materiales magnetocalóricos adaptados para diversas utilidades.

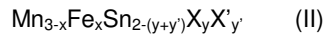
ES 2 369 718 T3

Por tanto, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente, comprendiendo dicho compuesto por lo menos dos transiciones de fase, siendo cada una de ellas de segundo orden y constituyendo un pico, aumentando el máximo del mismo con un contenido en Fe creciente de desde 0,5 hasta 1.

5 Por tanto, los compuestos de fórmula (I) son aleaciones que comprenden seis elementos.

Según una forma de realización más preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente que presenta la siguiente fórmula general (II) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :

10



en la que:

15 X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1,$$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

20

$$y + y' \leq 1,$$

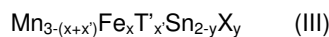
$$y \quad x + y + y' \leq 2,0,$$

25 como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

Por tanto, los compuestos de fórmula (II) son aleaciones que comprenden tres, cuatro o cinco elementos dependiendo del valor de y e y'.

30 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente que presenta la siguiente fórmula general (III) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :

35



en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

40

X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1, \text{ y } x' < 0,5,$$

45 y está comprendido entre 0 y 1,

$$y \quad x + x' + y \leq 2,5,$$

50 como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

50

Por tanto, los compuestos de fórmula (III) son aleaciones que comprenden tres, cuatro o cinco elementos dependiendo del valor de x' e y.

55 Según una forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente, que presenta la siguiente fórmula general (IV) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :

60



en la que:

X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1,$$

65

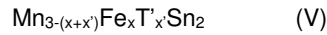
y está comprendido entre 0 y 1,

y $x + y \leq 2$,

como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

5 Por tanto, los compuestos de fórmula (IV) son aleaciones que comprenden tres o cuatro elementos, dependiendo del valor de x e y .

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente, que presenta la siguiente fórmula general (V) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



en la que:

15 T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

20 $0,5 < x \leq 1$,

y $x' < 0,5$,

como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

25 Por tanto, los compuestos de fórmula (V) son aleaciones que comprenden tres o cuatro elementos dependiendo del valor de x' .

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente, que presenta la siguiente fórmula general (VI) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



en la que:

35 $0,5 < x \leq 1$,

como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

40 Por tanto, los compuestos de fórmula (VI) son aleaciones que comprenden tres elementos.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente en la que la capacidad de enfriamiento q para un campo magnético aplicado de desde más de 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 50 mJ/cm^3 y aproximadamente 5000 mJ/cm^3 particularmente entre aproximadamente 100 mJ/cm^3 y aproximadamente 4000 mJ/cm^3 , más particularmente entre aproximadamente 500 mJ/cm^3 y aproximadamente 3000 mJ/cm^3 y más particularmente entre aproximadamente 1000 mJ/cm^3 y aproximadamente 2000 mJ/cm^3 .

La capacidad refrigerante (CR) de un refrigerante magnético, que es la cantidad de calor que puede transferirse en un ciclo termodinámico (Gschneidner K. A. *et al.*, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 387, 2000; Tishin A. M., *et al.*, The magnetocaloric effect and its applications, (Institute of physics Publishing, Bristol, 2003; Gschneidner K. A. *et al.*, Tsokol, Rep. Prog., Phys. 68, 1479, 2005; Wood M. E. *et al.*, Cryogenics, 25, 667, 2001) puede calcularse con tres procedimientos diferentes:

55 1) primer procedimiento: la integración numérica del área bajo la curva $-\Delta S_m(T)$ entre T_1 y T_2 conduce a la capacidad

de enfriamiento $q = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT$ (Gschneidner K. A. *et al.*, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 387, 2000; Gschneidner K. A. *et al.*, Tsokol, Rep. Prog., Phys. 68, 1479, 2005),

2) segundo procedimiento: para un comportamiento EMC "de tipo signo de intercalación" convencional, el poder de enfriamiento relativo (RCP, *relative cooling power*) viene dado por el producto del máximo $-\Delta S_m$ y la anchura total a

la mitad del máximo δT_{FWHM} : $RCP = -\Delta S_M^{max} \times \delta T_{FWHM}$. El RCP es aproximadamente 4/3 veces mayor que la capacidad de enfriamiento q para el mismo intervalo de temperatura (Gschneidner K. A. *et al.*, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 387, 2000),

3) tercer procedimiento: lo describen Wood y Potter (Wood M. E. *et al.*, Cryogenics, 25, 667, 2001). La capacidad refrigerante se define para un ciclo reversible entre T_{caliente} y $T_{\text{fría}}$ como $CR = -\Delta S_m \Delta T_{\text{cicl}}$ donde $-\Delta S_m$ es el cambio de entropía magnética en los extremos caliente y frío del ciclo, que deben ser iguales, y $\Delta T_{\text{cicl}} = T_{\text{caliente}} - T_{\text{fría}}$. La capacidad refrigerante máxima (CRM) se alcanza cuando se maximiza $-\Delta S_m \Delta T_{\text{cicl}}$, definiendo por tanto las temperaturas caliente y fría para las que el material es lo más eficaz (figura 1).

Sin embargo, la capacidad refrigerante (CR) que también tiene en cuenta la anchura y la forma de las curvas de ΔS_m frente a T , es un parámetro más relevante cuando se evalúa el interés tecnológico de un material refrigerante.

Basándose en este criterio, la separación entre los materiales de TMPO y TMSO se vuelve menos impresionante.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente en la que la variación de la entropía magnética ($-\Delta S_m$) frente a la temperatura para un campo magnético aplicado de desde más de 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 5 mJ/cm³/K y aproximadamente 100 mJ/cm³/K particularmente entre 10 mJ/cm³/K y aproximadamente 50 mJ/cm³/K, más particularmente entre aproximadamente 15 mJ/cm³/K y aproximadamente 40 mJ/cm³/K y más particularmente entre aproximadamente 20 mJ/cm³/K y aproximadamente 30 mJ/cm³/K.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente en la que la variación de la temperatura adiabática (ΔT_{ad}) para un campo magnético aplicado de desde más de 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 0,5 K y aproximadamente 10 K, particularmente entre aproximadamente 1 K y aproximadamente 5 K y más particularmente entre aproximadamente 1,5 K y aproximadamente 3 K.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos uno de los compuestos definidos anteriormente que comprende dos picos que están en un intervalo de temperatura de desde aproximadamente 50 K hasta aproximadamente 550 K, particularmente desde aproximadamente 100 K hasta aproximadamente 400 K, más particularmente desde aproximadamente 150 K hasta aproximadamente 350 K y más particularmente desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 300 K.

Por tanto, una de las ventajas de la invención es proporcionar compuestos que presentan un intervalo de temperatura ampliado debido a la presencia de dos picos de transición.

La figura 3 representa la variación de la temperatura de transición frente al contenido de Fe en $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ (A) y el contenido de Cu en $Mn_{3-x}Cu_xSn_2$ (B).

Por encima de 0,3, siendo Cu un elemento no magnético, los compuestos correspondientes no son ya interesantes para la refrigeración magnética.

El intervalo de temperatura de $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ se amplía en comparación con el intervalo de temperatura de $Mn_{3-x}Cu_xSn_2$.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos un compuesto en la que el intervalo de temperatura entre por lo menos dos picos adyacentes y particularmente entre todos los picos adyacentes está comprendido entre aproximadamente 20 K y aproximadamente 150 K.

La tabla 1 representa los valores de T_{c1} , T_{c2} y la diferencia $T_{c1} - T_{c2}$ para los diferentes contenidos en Fe:

Valor de x ($Mn_3Fe_xSn_2$)	T_{c1}	T_{c2}	$T_{c1} - T_{c2}$
0,1	259	205	54
0,2	258	208	50
0,3	259	208	51
0,4	260	197	63
0,5	261	193	68
0,6	268	185	83
0,7	271	183	88
0,8	283	175	108
0,9	290	171	119

El valor de T_{c1} para $0,1 \leq x \leq 0,9$ es casi constante entre 0,1 y 0,5 y se eleva desde 0,6 hasta 0,9, mientras que T_{c2} disminuye, conduciendo por tanto a una elevación del intervalo de temperatura, según se describe mediante el aumento de $T_{c1} - T_{c2}$ con el valor creciente de x .

5 Fe es el único sustituto conocido de Mn que produce un aumento de T_{c1} .

Por tanto, según una realización preferida, x está comprendido entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 1, preferentemente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 0,9, en particular 0,9.

10 Según otro aspecto, la invención se refiere a una composición que presenta la siguiente fórmula general (VII):



15 en la que:

A es por lo menos un compuesto según se definió anteriormente,

20 B es por lo menos un segundo material magnetocalórico que presenta un pico de transición comprendido entre aproximadamente 300 y aproximadamente 350 K elegido de entre el grupo constituido por Gd, $MgMn_6Sn_6$, Mn_4Ga_2Sn , $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, $MnFeP_{1-z}As_z$,

estando comprendido z entre 0 y 1,

25 como agente magnetocalórico, en particular para refrigeración magnética.

Puede prepararse una composición que consiste en una mezcla de por lo menos un compuesto A y un material B, para ampliar todavía el intervalo de temperatura de los compuestos A definido anteriormente. B puede ser cualquier material identificado ya conocido que presenta por lo menos un pico de transición en el intervalo de temperatura de 300-350 K, y particularmente Gd, $MgMn_6Sn_6$, Mn_4Ga_2Sn , $Gd_5Si_2Ge_2$, MnFePAs;

30 En la composición, A actúa en el intervalo de baja temperatura (150 K - 300 K) y B funciona en el intervalo de alta temperatura (300 K-350 K).

35 El material B material puede ser un material de TMPO o TMSO.

La composición puede prepararse con una mezcla de los polvos de compuesto A y material B o una mezcla multicapa de cada constituyente.

40 Según una forma de realización preferida, la invención se refiere a una de las composiciones definidas anteriormente en las que la razón (p/p) entre A y B es de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 99, particularmente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 y más particularmente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5.

45 Por tanto, dependiendo de los compuestos y materiales introducidos, así como de su razón respectiva, es posible modular la entropía magnética y el intervalo de temperatura, lo que permite por tanto adaptar la composición al sistema de refrigeración deseado.

50 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de una de las composiciones definidas anteriormente en las que la capacidad de enfriamiento q para un campo magnético aplicado de desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 50 $mJ/cm^3/K$ y aproximadamente 5000 mJ/cm^3 particularmente entre aproximadamente 100 mJ/cm^3 y aproximadamente 4000 mJ/cm^3 , más particularmente entre aproximadamente 500 mJ/cm^3 y aproximadamente 3500 mJ/cm^3 y más particularmente entre aproximadamente 1000 mJ/cm^3 y aproximadamente 3000 mJ/cm^3 .

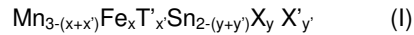
55 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a la utilización de una de las composiciones definidas anteriormente en la que dichos están en un intervalo de temperatura de desde aproximadamente 50 K hasta aproximadamente 600 K, particularmente desde aproximadamente 100 K hasta aproximadamente 500 K, más particularmente desde aproximadamente 150 K hasta aproximadamente 400 K y más particularmente desde aproximadamente 150 K hasta aproximadamente 350 K.

60 Una de las ventajas de las composiciones de la invención es ampliar la temperatura de utilización de dichas composiciones en comparación con los materiales B existentes o los compuestos A definidos anteriormente tomados solos, mientras que se reduce el coste de la composición gracias a la menor cantidad de material B introducido.

65

Según una realización más preferida, la invención se refiere a la utilización de por lo menos una de las composiciones definidas anteriormente en las que el intervalo de temperatura entre por lo menos dos picos adyacentes y particularmente entre todos los picos adyacentes está comprendido entre aproximadamente 20 K y aproximadamente 150 K.

5 Según otro aspecto, la invención se refiere a un material magnetocalórico que presenta la siguiente fórmula general (I) y una estructura cristalina de tipo Ni₃Sn₂:



10 en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

15 X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1, \text{ y } x' \leq 0,5$$

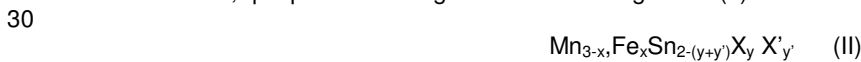
20 y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

$$y + y' \leq 1,$$

$$y \quad x + x' + y + y' \leq 2,5.$$

25 Por tanto, los compuestos de fórmula (I) son aleaciones que comprenden seis elementos.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente, que presenta la siguiente estructura general (II):



en la que:

35 X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, sub, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1,$$

40 y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

$$y + y' \leq 1, \text{ y } x + y + y' \leq 2,0.$$

45 Por tanto, los compuestos de fórmula (II) son aleaciones que comprenden cinco, cuatro o tres elementos dependiendo del valor de y e y'.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente que presentan la siguiente estructura general (III):



50 en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

55 X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1, \text{ y } x' < 0,5,$$

60 y está comprendido entre 0 y 1,

$$y \quad x + x' + y \leq 2,5.$$

65 Por tanto, los compuestos de fórmula (III) son aleaciones que comprenden cinco, cuatro o tres elementos dependiendo del valor de y y x'.

ES 2 369 718 T3

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente que presentan la siguiente fórmula general (IV) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



5 en la que:

X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

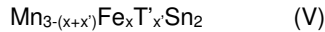
10 $0,5 < x \leq 1$,

y está comprendido entre 0 y 1,

15 y $x + y \leq 2$.

Por tanto, los compuestos de fórmula (IV) son aleaciones que comprenden cuatro o tres elementos dependiendo del valor de y.

20 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente que presentan la siguiente fórmula general (V):



25 en la que:

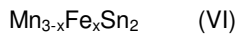
T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

30 $0,5 < x \leq 1$,

y $x' < 0,5$.

35 Por tanto, los compuestos de fórmula (V) son aleaciones que comprenden cuatro o tres elementos dependiendo del valor de x'.

Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente que presentan la siguiente fórmula general (VI) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



40 en la que: $0,5 < x \leq 1$.

Por tanto, los compuestos de fórmula (VI) son aleaciones que comprenden tres elementos.

45 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente, comprendiendo la transición de fase de dicho material magnetocalórico por lo menos dos transiciones de fase, siendo cada una de ellas de segundo orden y constituyendo un pico.

50 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente en el que la capacidad de enfriamiento para un campo magnético aplicado de desde 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 50 mJ/cm^3 y aproximadamente 5000 mJ/cm^3 particularmente entre aproximadamente 100 mJ/cm^3 y aproximadamente 4000 mJ/cm^3 , más particularmente entre aproximadamente 500 mJ/cm^3 y aproximadamente 3000 mJ/cm^3 y más particularmente entre aproximadamente 1000 mJ/cm^3 y aproximadamente 2000 mJ/cm^3 .

55 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos anteriores en el que la variación de la entropía magnética ($-\Delta S_M$) frente a la temperatura para un campo magnético aplicado de desde más de 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 5 $mJ/cm^3/K$ y aproximadamente 50 $mJ/cm^3/K$ particularmente entre 10 $mJ/cm^3/K$ y aproximadamente 40 $mJ/cm^3/K$, más particularmente entre aproximadamente 15 $mJ/cm^3/K$ y aproximadamente 35 $mJ/cm^3/K$ y más particularmente entre aproximadamente 20 $mJ/cm^3/K$ y aproximadamente 30 $mJ/cm^3/K$.

60 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos definidos anteriormente en el que la variación de la temperatura adiabática (ΔT_{ad}) para un campo magnético aplicado de desde 0 hasta aproximadamente 5 T está comprendida entre aproximadamente 0,5 K y aproximadamente 5 K,

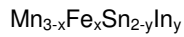
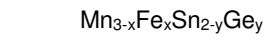
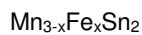
65

particularmente entre aproximadamente 1 K y aproximadamente 4 K y más particularmente entre aproximadamente 1,5 K y aproximadamente 3 K.

5 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos anteriores en el que dichos dos picos están en un intervalo de temperatura de desde aproximadamente 50 K hasta aproximadamente 550 K, particularmente desde aproximadamente 100 K hasta aproximadamente 400 K, más particularmente desde aproximadamente 150 K hasta aproximadamente 350 K y más particularmente desde aproximadamente 150 K hasta aproximadamente 300 K.

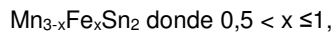
10 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos anteriores en el que el intervalo de temperatura entre por lo menos dos picos adyacentes y particularmente entre todos los picos adyacentes está comprendido entre aproximadamente 20 K y aproximadamente 150 K.

15 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos anteriores elegido de entre el grupo constituido por:



en los que $0,5 < x \leq 1$, y está comprendido entre 0 y 1, y $x + y \leq 2$.

25 Según otra forma de realización preferida, la invención se refiere a uno de los materiales magnetocalóricos anteriores elegido de entre el grupo constituido por:



30 La sustitución de una parte de Mn por un contenido de Fe superior a 0,5 conduce a compuestos, cuyo intervalo de temperatura y variación de entropía pueden modularse (tabla II y la figura 4)

Compuesto	T_{c1} , (K)	T_{c2} (K)	ΔS_{M1} a 5 T ($mJ.cm^{-3}.K^{-1}$)	RCP ₁ ($mJ.cm^{-3}$)	ΔS_{M2} a 5 T ($mJ.cm^{-3}.K^{-1}$)	RCP ₂ ($mJ.cm^{-3}$)	q ($mJ.cm^{-3}$)
Mn₃Sn₂	262	227	27,2	1466	26,4	870	1866
Mn_{2,4}Fe_{0,6}Sn₂	268	185	25,3	1570	11,5	530	1890
Mn_{2,3}Fe_{0,7}Sn₂	271	183	24,4	1510	10,5	520	2010
Mn_{2,3}Fe_{0,7}Sn₂	283	175	23,0	1380	8,4	400	1770
Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn₂	290	171	20,6	1350	6,9	330	1960

35 Según se muestra en las figuras 4, 7 y 8 y la tabla II, la sustitución química en la subred cristalina de Mn y Sn permite variar las temperaturas de transición (T_{c1} y T_{c2}) así como la magnitud del efecto magnetocalórico correspondiente.

40 Tal como puede observarse en la figura 4, por encima de 0,5, el intervalo de temperatura de utilización aumenta enormemente, alcanzando aproximadamente 120 K para $Mn_{2,1}Fe_{0,9}Sn_2$ más de dos veces el intervalo de temperatura para $Mn_{2,9}Fe_{0,1}Sn_2$ (54 K).

45 La capacidad de enfriamiento q permanece casi constante con la sustitución de Fe, pero la capacidad refrigerante aumenta a alta temperatura (la magnitud del pico a T_{c1} permanece casi constante mientras que su anchura aumenta) y disminuye a baja temperatura (la magnitud del pico a T_{c2} disminuye).

Por consiguiente, las sustituciones químicas permiten ajustar el intervalo de temperatura, las temperaturas de trabajo y la forma de la respuesta magnetocalórica. Por tanto, es posible diseñar esta forma a la requerida mediante el ciclo de refrigeración empleado.

50 Según otro aspecto, la invención se refiere a una composición magnetocalórica que presenta la siguiente fórmula general (VII):



55 en la que:

A es por lo menos un compuesto según se definió anteriormente,

5 B es por lo menos un segundo material magnetocalórico que presenta un pico de transición comprendido entre aproximadamente 300 y aproximadamente 350 K elegido de entre el grupo constituido por Gd, $MgMn_6Sn_6$, Mn_4Ga_2Sn , $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, $MnFeP_{1-z}As_z$,

estando comprendido z entre 0 y 1.

10 Según una realización preferida, la invención se refiere a la utilización de una composición magnetocalórica definida anteriormente, en la que la razón (p/p) entre A y B es desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 99, particularmente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 y más particularmente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5.

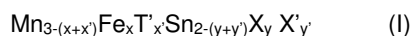
15 Según una realización preferida, la invención se refiere a la utilización de una de las composiciones magnetocalóricas definidas anteriormente elegida de entre el grupo constituido por:

Mn_3Sn_2 y Gd, Mn_3Sn_2 y $MgMn_6Sn_6$, Mn_3Sn_2 y Mn_4Ga_2Sn , Mn_3Sn_2 y $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, Mn_3Sn_2 y $MnFeP_{1-z}As_z$,

20 $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y Gd, $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y $MgMn_6Sn_6$, $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y Mn_4Ga_2Sn , $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y $MnFeP_{1-z}As_z$,

siendo x según se definió anteriormente.

25 La invención también se refiere a un procedimiento de preparación del compuesto de fórmula (I) que presenta una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



30 en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

35 X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$0,5 < x \leq 1$, y $x' \leq 0,5$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

40

$y + y' \leq 1$,

y $x + x' + y + y' \leq 2,5$,

45 que comprende una primera etapa de recocer una mezcla homogeneizada de los elementos Mn, Fe, T', Sn, X y X', en una cantidad apropiada, a una temperatura de desde aproximadamente 550°C hasta aproximadamente 850°C, particularmente a una temperatura de desde aproximadamente 600°C hasta aproximadamente 800°C y más particularmente desde 650°C hasta aproximadamente 750°C, moler la mezcla así obtenida y una segunda etapa de recocido a una temperatura inferior a 480°C, preferentemente desde aproximadamente 450°C hasta

50 aproximadamente 480°C, preparándose dicha mezcla homogeneizada mediante la sinterización de una mezcla de los elementos Mn, Fe, T', Sn, X y X', en una cantidad apropiada, siendo X y X' según se definieron anteriormente, en particular elementos puros, en un intervalo de temperatura de desde 300 hasta 600°C.

La etapa de sinterización se lleva a cabo para combinar y homogeneizar la mezcla de los elementos.

55 Durante la segunda etapa de recocido, el tratamiento de esta mezcla homogeneizada, a una temperatura inferior a 480°C, es esencial para conducir a un compuesto Mn_3Sn_2 único que presenta una tipo de estructura Ni_3Sn_2 .

60 Según una realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento de preparación según se definió anteriormente, en la que dicha mezcla homogeneizada preparada mediante la sinterización de una mezcla de los elementos Mn, Fe, T', Sn, X, X', se muele en primer lugar para obtener una mezcla amorfa o microcristalina.

Se realiza la molienda para obtener un polvo homogeneizado en forma de una mezcla amorfa o microcristalina.

65 Según una realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento de preparación según se definió anteriormente para obtener un compuesto de fórmula (I) en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

5 X y X' seleccionados de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C,

$$0,5 < x \leq 1, \text{ y } x' \leq 0,5$$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

10

$$y + y' \leq 1,$$

$$y + x + x' + y + y' \leq 2,5,$$

15 que comprende:

a) moler opcionalmente una mezcla de los elementos Mn, Fe, T', Sn, X y X', en una cantidad apropiada para obtener una mezcla amorfa o microcristalina,

20 b) sinterizar dicha mezcla amorfa o microcristalina a una temperatura comprendida entre 300 y 600°C para obtener una mezcla homogeneizada,

c) triturar y compactar dicha mezcla homogeneizada para obtener una mezcla triturada y compactada,

25 d) recocer dicha mezcla triturada y compactada en una primera etapa a una temperatura comprendida entre 650°C y 750°C, moler la mezcla así obtenida y recocer en una segunda etapa a una temperatura inferior a 480°C, preferentemente desde aproximadamente 450°C hasta aproximadamente 480°C.

30 Los compuestos definidos anteriormente pueden utilizarse para refrigeración magnética en sistemas tales como refrigeradores magnéticos cerca de la temperatura ambiente (figuras 5 y 6), congeladores, aire acondicionado, licuado de gases, enfriamiento de componentes electrónicos, bomba de calor (figura 5).

Descripción de las figuras

35 La figura 1 representa la variación térmica de la entropía magnética frente a la temperatura de Mn_3Sn_2 . En esta

figura también se indican - ΔS_M^{\max} , $\delta T_{FWHM}/2$, $T_{fría}$, $T_{caliente}$, y CRM tal como se definieron en la memoria.

La figura 2 representa los datos cristalográficos de muestras de $Mn_{3-x}Cu_xSn_2$ ($x = 0,1, 0,2$ y $0,3$).

40 La figura 3 representa la temperatura de transición frente a la proporción de hierro (A: muestras de $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$; $x = 0,1$, a 1) o cobre (B: muestras de $Mn_{3-x}Cu_xSn_2$; $x = 0,1$ a $0,3$)

45 La figura 4 representa la variación térmica de la entropía magnética frente a la temperatura de $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ para un cambio de campo de 5 T para $x = 0,1$ (cuadrado negro), $0,4$ (triángulo blanco), $0,7$ (estrella negra), $0,9$ (pentágono blanco).

La figura 5 es una vista esquemática que ilustra una realización de un sistema de refrigeración que utiliza un material magnetocalórico según la presente invención.

50 La figura 6 representa una vista esquemática de la disposición de un sistema de refrigeración magnética (documento WO 2005/043052).

La figura 7 representa la variación térmica de la entropía magnética frente a la temperatura de $Mn_{2,4}Fe_{0,6}Sn_{1,8}Ge_{0,2}$ para un cambio de campo de 1, 3 y 5 T.

55

La figura 8 representa la variación térmica de la entropía magnética frente a la temperatura de $Mn_{2,4}Fe_{0,6}Sn_{1,8}In_{0,2}$ para un cambio de campo de 1, 3 y 5 T.

Ejemplos

60

1) Procedimiento general para la síntesis de los diferentes compuestos:

Se preparan las aleaciones y los compuestos con composición general $Mn_{3-(x+x')}T'_xSn_{2-(y+y')}X_yX'_y$ mezclando los elementos puros disponibles comercialmente en la proporción en peso adecuada. Las mezclas pueden mezclarse a

mano o molerse en molino de bolas para obtener una mezcla amorfa o microcristalina para reducir el tiempo de recocido.

5 Se comprimen las mezclas resultantes para dar pastillas utilizando, por ejemplo, un troquel de acero. Entonces se encierran los gránulos en tubos de sílice sellados bajo atmósfera inerte (por ejemplo, 300 mm Hg de argón purificado) para evitar cualquier oxidación durante el tratamiento térmico:

10 La fase de sinterización (es decir, el primer tratamiento térmico) se lleva a cabo a 450-500 °C durante 2-3 días. A esta temperatura Sn, uno de los constituyentes principales, está en estado líquido. Entonces se enfría bruscamente en agua la ampolla de cuarzo y se muelen con ahínco los gránulos a mano .

15 Entonces se compactan de nuevo las mezclas trituradas, y se introducen en tubos de sílices sellados bajo atmósfera inerte. Posteriormente se calienta los gránulos durante una semana antes de enfriarse bruscamente en hielo/agua. Esta parte del procedimiento de síntesis se lleva a cabo a 700°C.

Después de esta semana de recocido, se muelen de nuevo los gránulos con ahínco, se compactan, se introducen en ampollas de sílice bajo atmósfera protectora.

20 El tratamiento térmico final debe llevarse a cabo a menos de 480°C (preferentemente entre 450 y 480°C) durante por lo menos una semana, cualquiera que sea la composición para asegurarse de que se estabiliza el tipo Ni₃Sn₂ de estructura y no el tipo Ni₂In lacunar que se forma a mayores temperaturas.

25 En efecto, ése es el tipo Ni₃Sn₂ que produce el efecto magnetocalórico de dos picos deseado y poco común mientras que los compuestos que cristalizan en el tipo Ni₂In lacunar sólo presentan un único pico. Tras este calentamiento final, se enfrían bruscamente las muestras en hielo/agua.

2) Características de los compuestos

30 Se han caracterizado algunos de los diferentes compuestos sintetizados mediante su patrón de difracción de rayos X.

Los datos cristalográficos de los compuestos se facilitan en la tabla III.

Compuesto	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Mn _{2,4} Fe _{0,6} Sn ₂	7,495(1)	5,459(1)	8,497(1)
Mn _{2,3} Fe _{0,7} Sn ₂	7,489(1)	5,456(1)	8,487(1)
Mn _{2,2} Fe _{0,8} Sn ₂	7,478(1)	5,446(1)	8,474(1)
Mn _{2,1} Fe _{0,9} Sn ₂	7,471(2)	5,440(1)	8,466(1)

35 3) Síntesis de las composiciones (A, B)

40 Para preparar el material híbrido (A,B), pueden mezclarse polvos de los compuestos A y B a mano (o molerse en molino de bolas) o pueden disponerse en capas en el orden necesario (es decir, el compuesto con la mayor temperatura de ordenamiento cerca del extremo caliente, el compuesto con la menor temperatura de ordenamiento cerca del extremo frío).

4) Funcionamiento esquemático de la refrigeración magnética y la bomba de calor

45 La figura 5 ilustra un principio de trabajo de la refrigeración magnética utilizando un material magnetocalórico según la presente invención. Se refiere a un ejemplo de un sistema de refrigeración magnética en la que el material 21 magnetocalórico (material EMC) según la invención está adaptado para su funcionamiento. Este sistema de refrigeración magnética se caracteriza por un desplazamiento lineal del material 21 magnetocalórico entre dos posiciones. En la primera posición, el material 21 magnetocalórico se magnetiza gracias a un imán 22 permanente que rodea dicho material 21 magnetocalórico. Mientras que, en una segunda posición, tal como se representa en línea de puntos en la figura 5, el material 21 magnetocalórico se desmagnetiza ya que está fuera del imán 22 permanente. Pueden utilizarse medios convencionales de tipo conocido, no mostrados, para proporcionar el desplazamiento lineal del material 21 magnetocalórico. Otra variante puede consistir en un desplazamiento del imán 22 permanente con un material 21 magnetocalórico fijo. Se hace pasar de manera controlable un flujo 23 de un fluido de transferencia de calor a través del material 21 magnetocalórico, un intercambiador de calor caliente 24 y un intercambiador de calor frío 25 con la ayuda de medios convencionales, tales como una bomba 26. El funcionamiento del sistema tal como se ilustra en la figura 5 puede realizarse de manera cíclica para obtener refrigeración magnética. Al comienzo del ciclo, el sistema está a temperatura ambiente o superior. Entonces se

ES 2 369 718 T3

aplica un campo magnético al material 21 magnetocalórico con el imán 22 permanente (imán Neodyne, 0,1-10 Hz) lo que provoca una alineación de los momentos de material y por tanto un aumento de la temperatura.

5 Entonces se intercambia la temperatura con el intercambiador de calor caliente 24, permitiendo que el material 21 magnetocalórico vuelva a la temperatura inicial.

Se desmagnetiza el material 21 magnetocalórico desconectando el campo aplicado, descomponiendo la alineación de los momentos de material y por tanto una disminución de la temperatura por debajo de la temperatura ambiente.

10 Entonces se intercambia la temperatura con el intercambiador de calor frío 25 (refrigerador).

El principio de trabajo de la bomba de calor es el mismo que antes, excepto porque se cambias las fuentes caliente y fría.

15 5) Disposición de un sistema de refrigeración magnética

En la figura 6, se representa un ejemplo de sistema de refrigeración magnética que utiliza las composiciones o los compuestos magnetocalóricos de la presente invención.

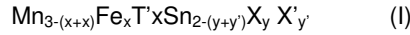
20 Este sistema 1 se compone de un generador 10 de flujo térmico que comprende doce piezas 11 térmicas que forman un círculo y que contienen el compuesto magnetocalórico o las composiciones 12 de la invención (500 g- 1 kg). Cada pieza 11 térmica se conecta a un elemento 13 térmicamente conductor que transmite el calor caliente (o frío) desde 12 hasta 11, dependiendo de si el campo se aplica o no por medio de de imán 102, 103 fijados en un soporte 104 móvil. Las piezas 11 térmicas se fijan en una placa 18 y se separan mediante un sello 19. Se perforan
25 tanto la placa como el sello, permitiendo el intercambio con un fluido de transferencia de calor.

Los compuestos magnetocalóricos o las composiciones de la invención introducidos en 12 pueden estar en forma de un polvo, un polvo multicapa, una pastilla, un bloque.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de por lo menos un compuesto que presenta dos transiciones magnéticas de segundo orden, caracterizada porque presenta la siguiente fórmula general (I) y una estructura cristalina de tipo Ni₃Sn₂:

5



en la que:

10

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

15

X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1, \text{ y } x' \leq 0,5$$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

20

$$y + y' \leq 1,$$

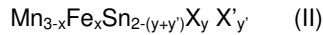
$$y \quad x + x' + y + y' \leq 2,5,$$

como agente magnetocalórico.

25

2. Utilización de por lo menos un compuesto según la reivindicación 1, que presenta la siguiente fórmula general (II) y una estructura cristalina de tipo Ni₃Sn₂:

30



en la que:

X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

35

$$0,5 < x \leq 1,$$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

$$y + y' \leq 1,$$

40

$$y \quad x + y + y' \leq 2,0,$$

como agente magnetocalórico.

45

3. Utilización de por lo menos un compuesto según la reivindicación 1, que presenta la siguiente fórmula general (III) y una estructura cristalina de tipo Ni₃Sn₂:

50

en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

55

X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1, \text{ y } x' < 0,5,$$

60

y está comprendido entre 0 y 1,

$$y \quad x + x' + y \leq 2,5,$$

como agente magnetocalórico.

65

4. Utilización de por lo menos un compuesto según la reivindicación 1, que presenta la siguiente fórmula general (IV) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



5

en la que:

X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

10

$0,5 < x \leq 1$,

y está comprendido entre 0 y 1,

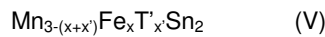
15

y $x + y \leq 2$,

como agente magnetocalórico.

5. Utilización de por lo menos un compuesto según la reivindicación 1, que presenta la siguiente fórmula general (V) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :

20



en la que:

25

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

30

$0,5 < x \leq 1$,

y $x' < 0,5$,

como agente magnetocalórico.

35

6. Utilización de por lo menos un compuesto según la reivindicación 1, que presenta la siguiente fórmula general (VI) y una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :



40

en la que:

$0,5 < x \leq 1$,

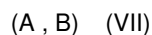
como agente magnetocalórico.

45

7. Utilización de por lo menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capacidad de enfriamiento q para un campo magnético aplicado de 0 a 5 T está comprendida entre 50 mJ/cm^3 y 5000 mJ/cm^3 .

50

8. Utilización de una composición (A,B) que presenta dos transiciones magnéticas de segundo orden y un mayor intervalo de temperatura y poder de enfriamiento en comparación con el material individual, caracterizada porque presenta la siguiente fórmula general (VII):



55

en la que:

A es por lo menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

60

B es por lo menos un segundo material magnetocalórico que presenta un pico de transición comprendido entre 300 y 350 K seleccionado de entre el grupo constituido por Gd, $MgMn_6Sn_6$, Mn_4Ga_2Sn , $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, $MnFeP_{1-z}As_z$,

estando comprendido z entre 0 y 1,

65

como agente magnetocalórico.

9. Utilización de una composición según la reivindicación 8, en la que la razón (p/p) entre A y B está comprendida entre 0,01 y 99.

5 10. Utilización de una composición según la reivindicación 8 ó 9, en la que la capacidad de enfriamiento para un campo magnético aplicado de 0 a 5 T está comprendida entre 50 mJ/cm³ y 5000 mJ/cm³.

11. Material magnetocalórico que presenta dos transiciones magnéticas de segundo orden, caracterizado porque presenta la siguiente fórmula general (I) y una estructura cristalina de tipo Ni₃Sn₂:



en la que:

15 T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

20 $0,5 < x \leq 1, y \ x' \leq 0,5$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

25 $y + y' \leq 1,$

y $x + x' + y + y' \leq 2,5.$

12. Material magnetocalórico según la reivindicación 11, que presenta la siguiente estructura general (II):



en la que:

35 X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$0,5 < x \leq 1,$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

40 $y + y' \leq 1, y \ x + y + y' \leq 2,0.$

13. Material magnetocalórico según la reivindicación 11, que presenta la siguiente estructura general (III):



en la que:

50 T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

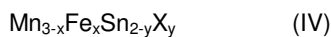
X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

55 $0,5 < x \leq 1, y \ x' < 0,5,$

y está comprendido entre 0 y 1,

y $x + x' + y \leq 2,5.$

60 14. Material magnetocalórico según la reivindicación 11, que presenta la siguiente estructura general (IV):



en la que:

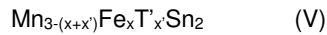
65 X se selecciona de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

$$0,5 < x \leq 1,$$

y está comprendido entre 0 y 1,

$$y \quad x + y \leq 2.$$

15. Material magnetocalórico según la reivindicación 11, que presenta la siguiente estructura general (V):



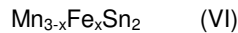
en la que:

T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

$$0,5 < x \leq 1,$$

$$y \quad x' < 0,5.$$

16. Material magnetocalórico según la reivindicación 11, que presenta la siguiente estructura general (VI):



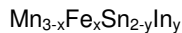
en la que:

$$0,5 < x \leq 1.$$

17. Material magnetocalórico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, comprendiendo dicho material magnetocalórico por lo menos dos transiciones de fase, siendo cada una de ellas de segundo orden y constituyendo un pico.

18. Material magnetocalórico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que la capacidad de enfriamiento q para un campo magnético aplicado de 0 a 5 T está comprendida entre 50 mJ/cm³ y 5000 mJ/cm³.

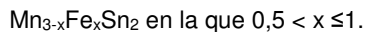
19. Material magnetocalórico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, seleccionado de entre el grupo constituido por:



en el que $0,5 < x \leq 1$,

y está comprendido entre 0 y 1, y $x + y \leq 2$.

20. Material magnetocalórico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, seleccionado de entre el grupo constituido por:



21. Composición magnetocalórica (A,B) que presenta dos transiciones magnéticas de segundo orden y un mayor intervalo de temperatura y poder de enfriamiento en comparación con el material individual, caracterizada porque presenta la siguiente fórmula general (VII):



en la que:

A es por lo menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

B es por lo menos un segundo material magnetocalórico que presenta un máximo de transición comprendido entre 300 y 350 K seleccionado de entre el grupo constituido por Gd, $MgMn_6Sn_6$, Mn_4Ga_2Sn , $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, $MnFeP_{1-z}As_z$,

5 estando comprendido z entre 0 y 1.

22. Composición magnetocalórica según la reivindicación 21, en la que la razón (p/p) entre A y B está comprendida entre 0,01 y 99.

10 23. Composición magnetocalórica según la reivindicación 21 ó 22, seleccionada de entre el grupo constituido por:

$Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y Gd, $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y $MgMn_6Sn_6$, $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y Mn_4Ga_2Sn , $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y $Gd_5(Si_{1-z}Ge_z)_4$, $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ y $MnFeP_{1-z}As_z$,

15 siendo x según las reivindicaciones 1 a 7 y siendo z según la reivindicación 8.

24. Procedimiento de preparación del compuesto de fórmula (I) que presenta dos transiciones magnéticas de segundo orden y que presenta una estructura cristalina de tipo Ni_3Sn_2 :

20
$$Mn_{3-(x+x')}Fe_xT'_xSn_{2-(y+y')}X'_yX'_y \quad (I)$$

en la que:

25 T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

X y X' se seleccionan de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C, Si,

30 $0,5 < x \leq 1$, y y $x' \leq 0,5$

y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

y $y + y' \leq 1$,

35 y $x + x' + y + y' \leq 2,5$,

40 caracterizado porque comprende una primera etapa de recocer una mezcla homogeneizada de los elementos Mn, Fe, T' , Sn, X y X' , en una cantidad apropiada, a una temperatura comprendida entre 550°C y 850°C, moler la mezcla obtenida de este modo y una segunda etapa de recocer a una temperatura inferior a 480°C, siendo preparada dicha mezcla homogeneizada mediante la sinterización de una mezcla de los elementos Mn, Fe, T' , Sn, X y X' , en una cantidad apropiada, siendo X y X' tal como se definieron anteriormente, a un intervalo de temperatura comprendida entre 300 y 600°C.

45 25. Procedimiento de preparación según la reivindicación 24, en el que dicha mezcla homogeneizada preparada mediante la sinterización de una mezcla de los elementos Mn, Fe, T' , Sn, X, X' , se muele en primer lugar para obtener una mezcla amorfa o microcristalina.

50 26. Procedimiento de preparación según la reivindicación 24 ó 25, para obtener un compuesto de fórmula (I) en la que:

55 T' se selecciona de entre: Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Zr, Hf, Nb, Mo, o un elemento de las tierras raras seleccionado de entre el grupo constituido por: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,

X y X' seleccionados de entre: Ga, Ge, Sb, In, Al, Cd, As, P, C,

$0,5 < x \leq 1$, y y $x' \leq 0,5$

60 y e y' están comprendidos entre 0 y 0,5,

y $y + y' \leq 1$,

y $x + x' + y + y' \leq 2,5$,

65 que comprende:

ES 2 369 718 T3

- a) moler una mezcla de los elementos Mn, Fe, T', Sn, X y X', en una cantidad apropiada para obtener una mezcla amorfa o microcristalina,
- 5 b) sinterizar dicha mezcla amorfa o microcristalina a una temperatura comprendida entre 300 y 600°C para obtener una mezcla homogeneizada,
- c) triturar y compactar dicha mezcla homogeneizada para obtener una mezcla triturada y compactada,
- 10 d) recocer dicha mezcla triturada y compactada en una primera etapa a una temperatura comprendida entre 650°C y 750°C, moler la mezcla obtenida de este modo y recocer en una segunda etapa a una temperatura inferior a 480°C, preferentemente entre 450°C y 480°C.

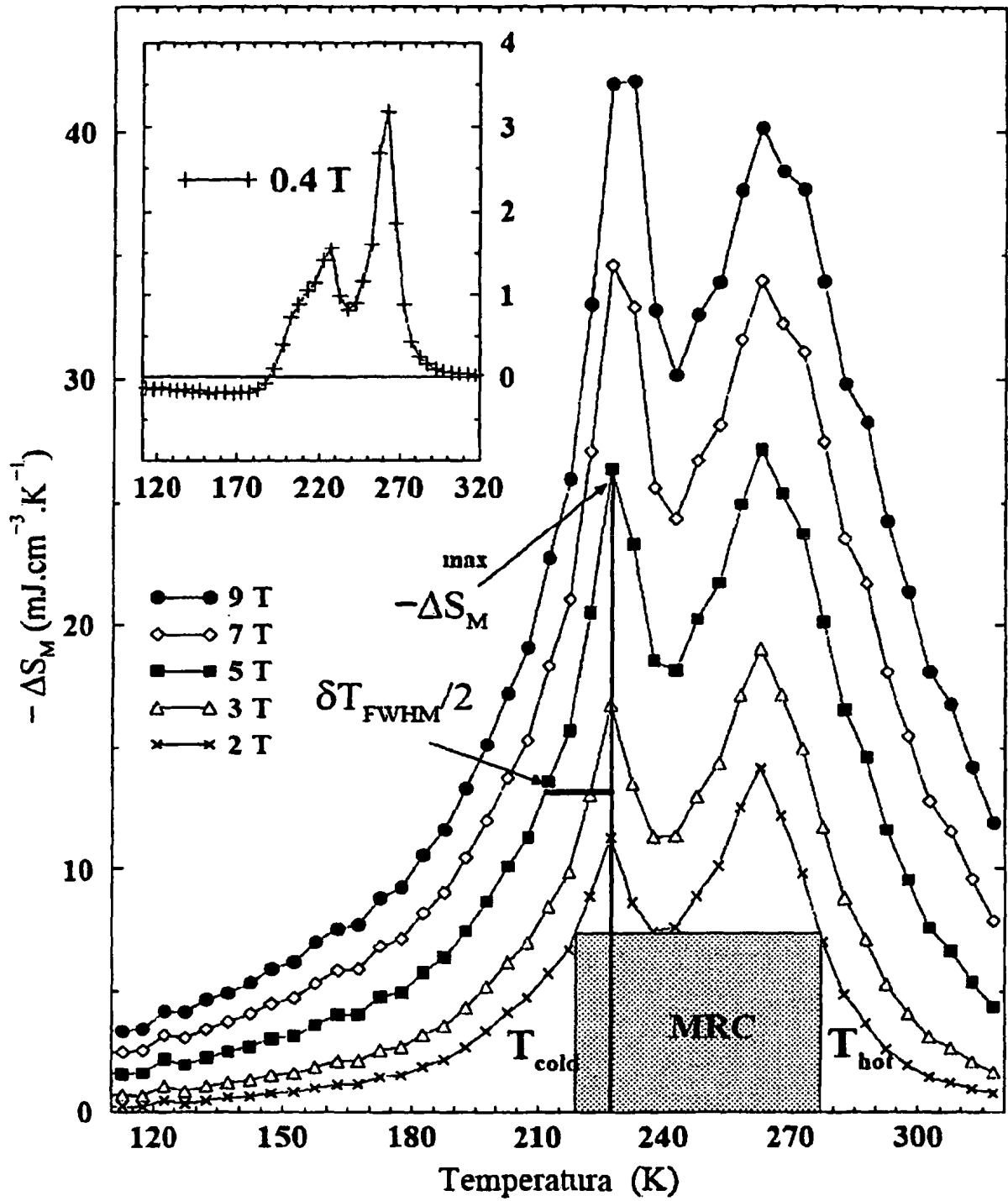
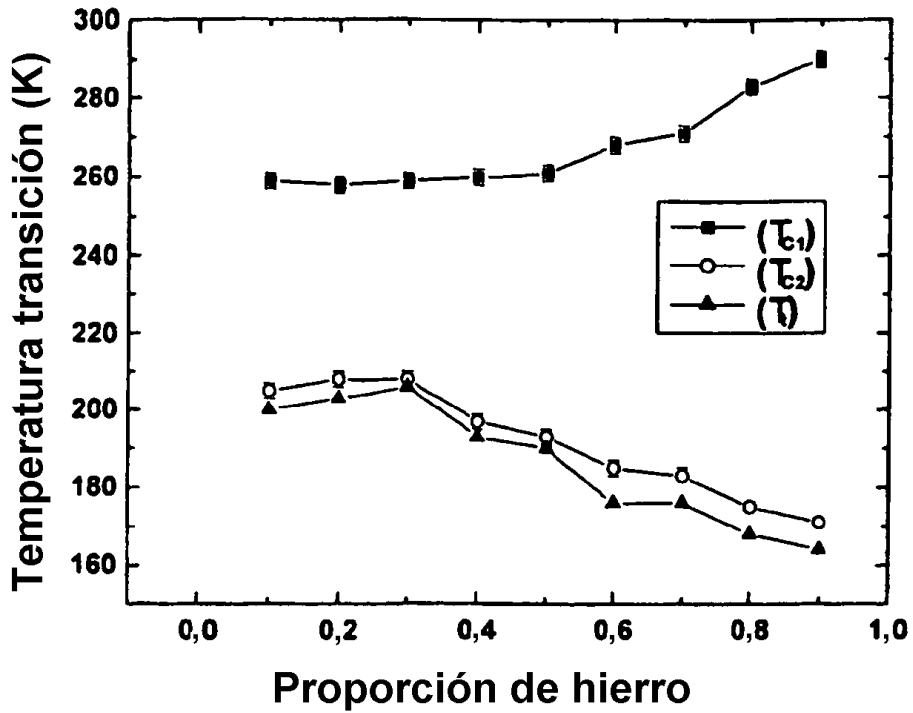


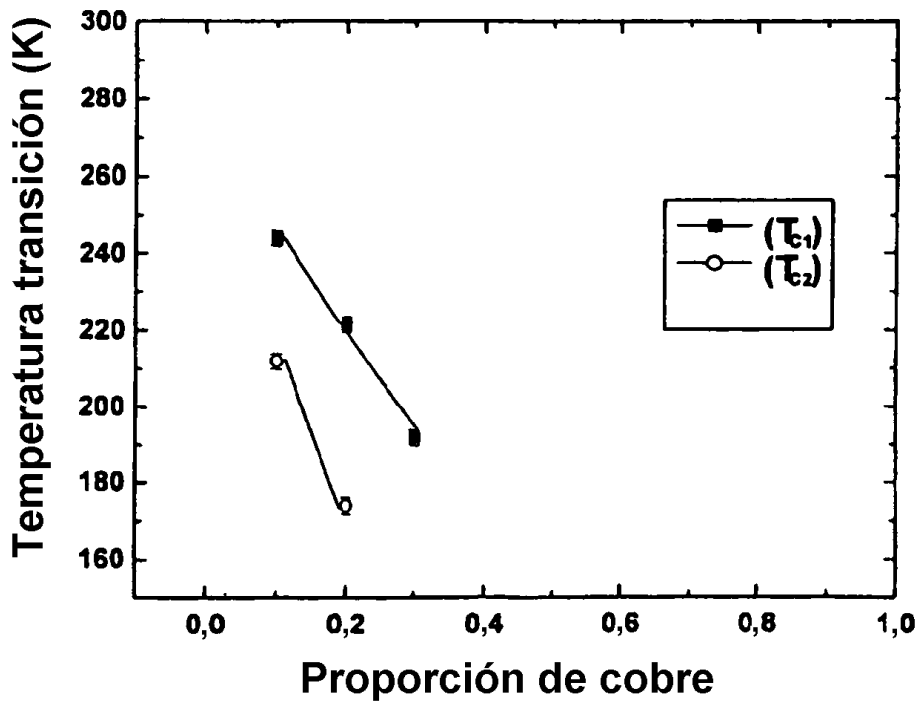
FIGURA 1

Compuesto	Tipo	Fracciones en peso	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$Mn_{2,9}Cu_{0,1}Sn_2$	Ni_3Sn_2	100%	7,549(1)	5,504(1)	8,580(1)
	Ni_2In	0%	-	-	-
$Mn_{2,8}Cu_{0,3}Sn_2$	Ni_3Sn_2	85%	7,551(1)	5,511(1)	8,596(1)
	Ni_2In	15%	4,369(1)	4,369(1)	5,536(1)
$Mn_{2,7}Cu_{0,3}Sn_2$	Ni_3Sn_2	25%	7,551(1)	5,515(1)	8,615(1)
	Ni_2In	75%	4,365(1)	4,365(1)	5,552(1)

FIGURA 2



A



B

FIGURA 3

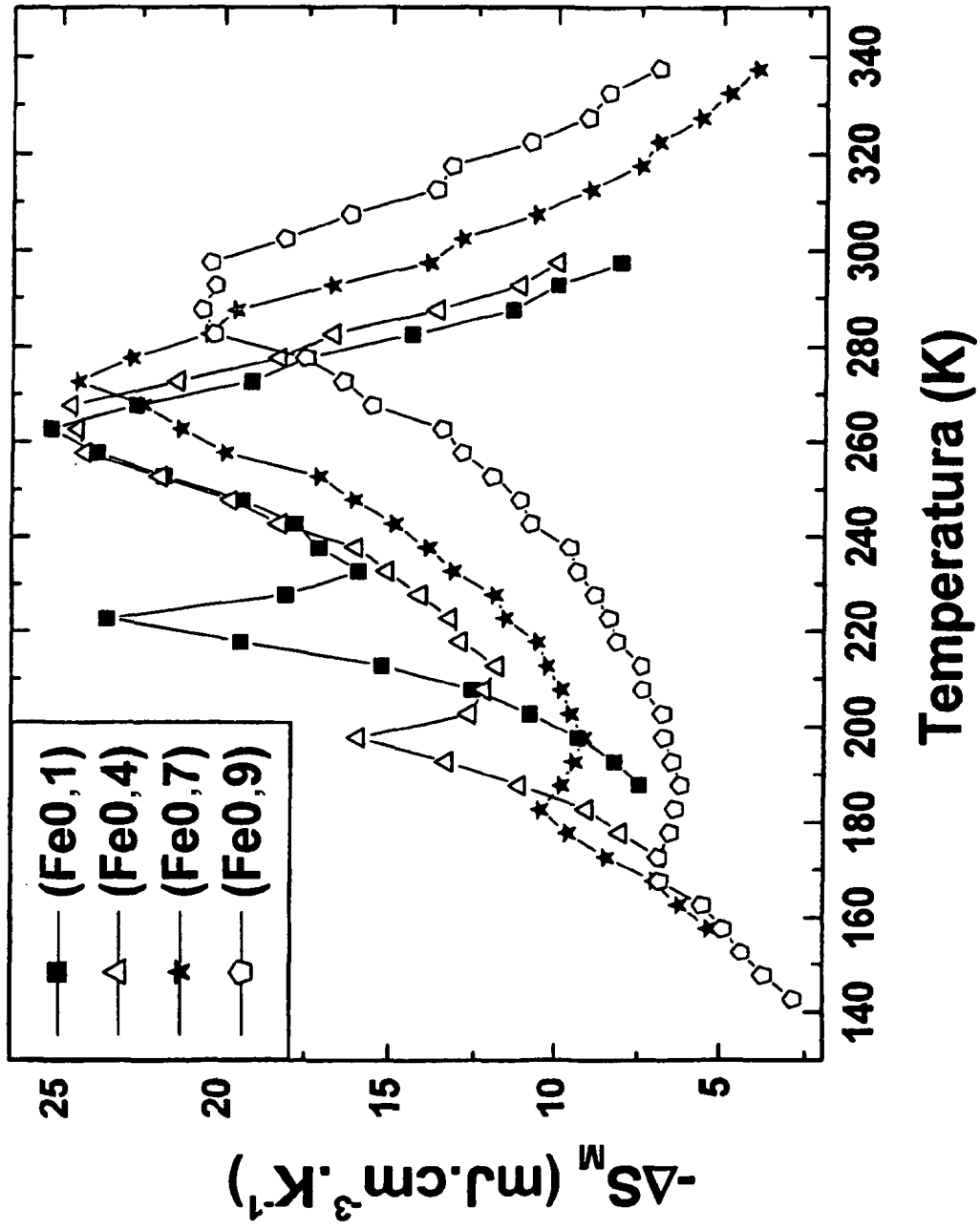


FIGURA 4

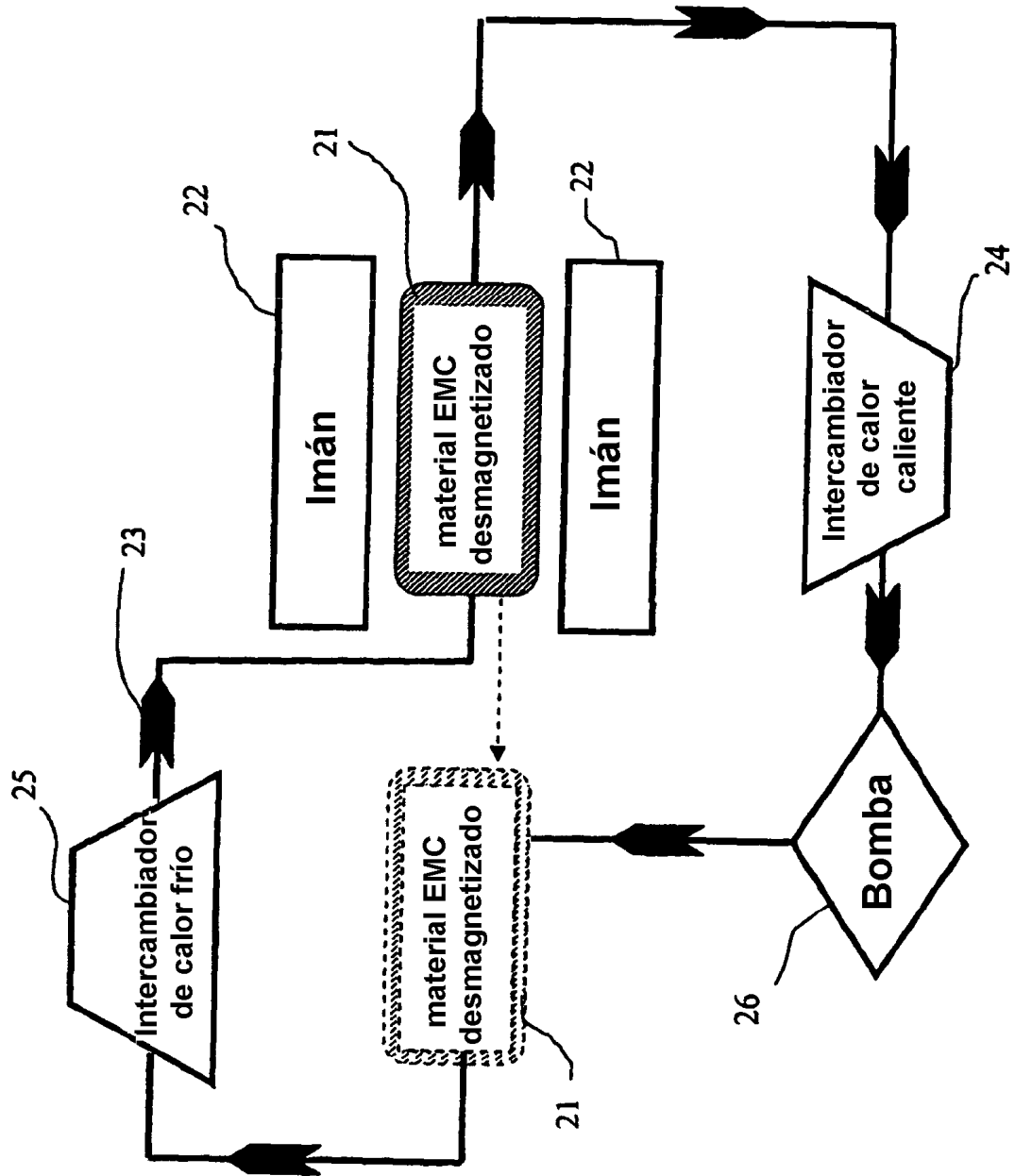


FIGURA 5

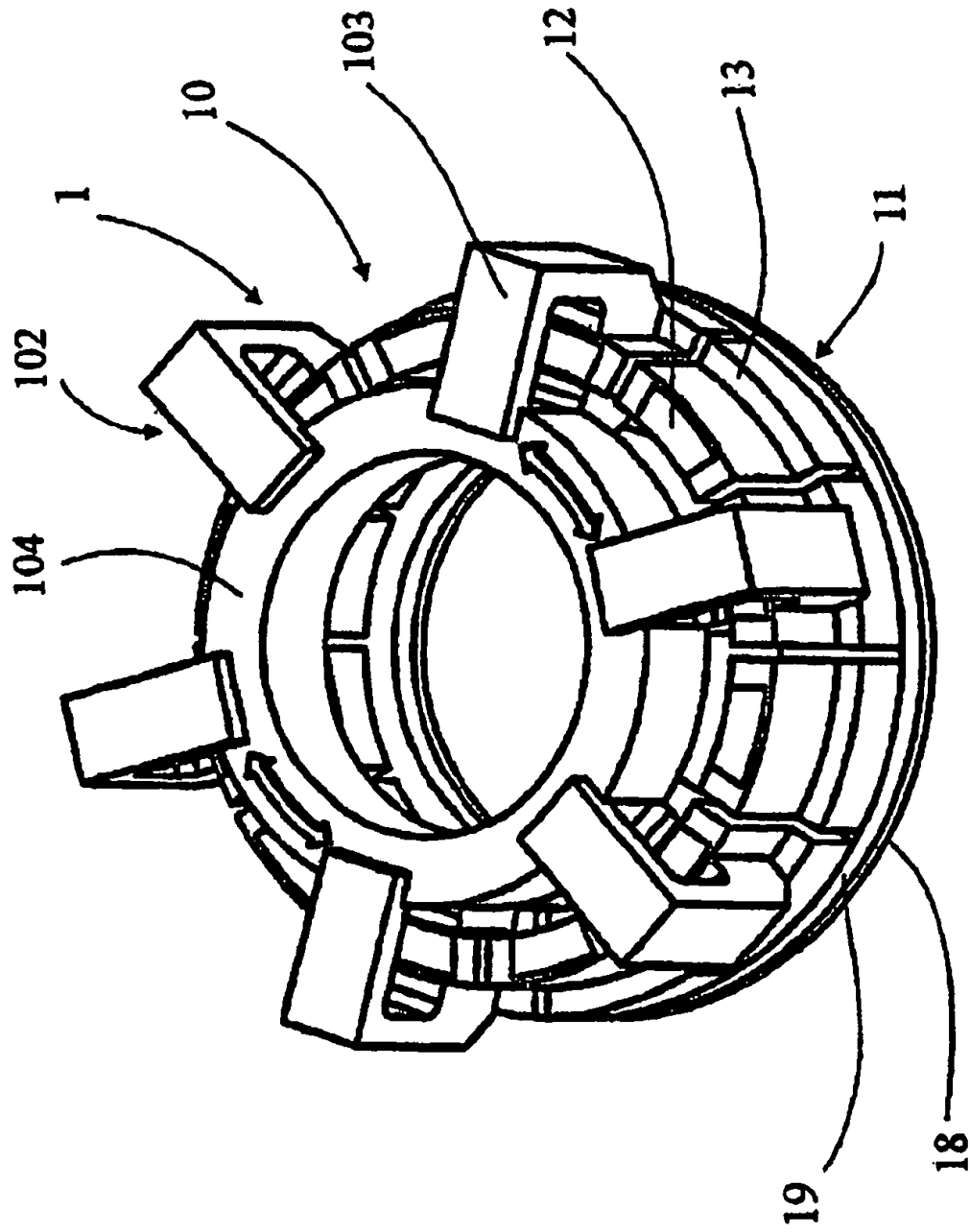


FIGURA 6

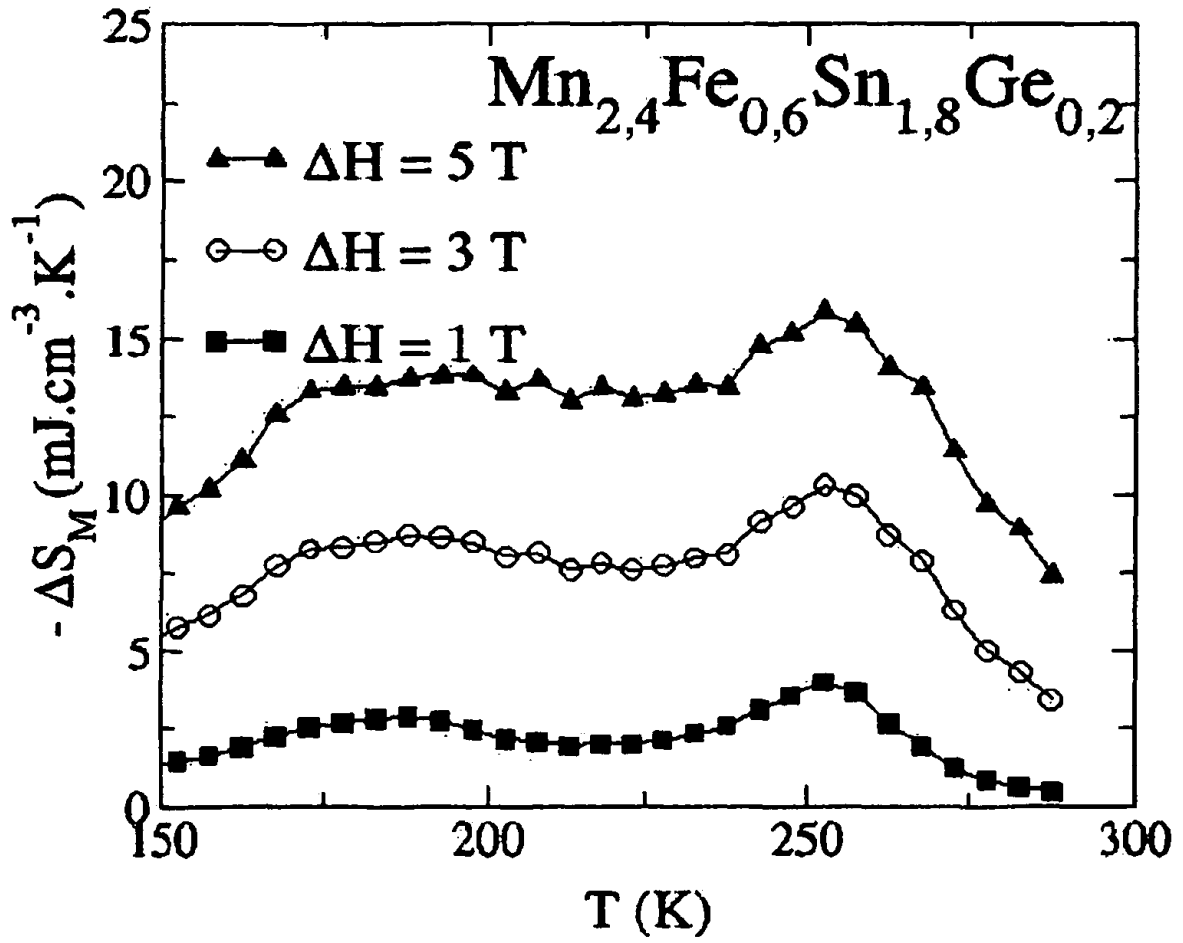


FIGURA 7

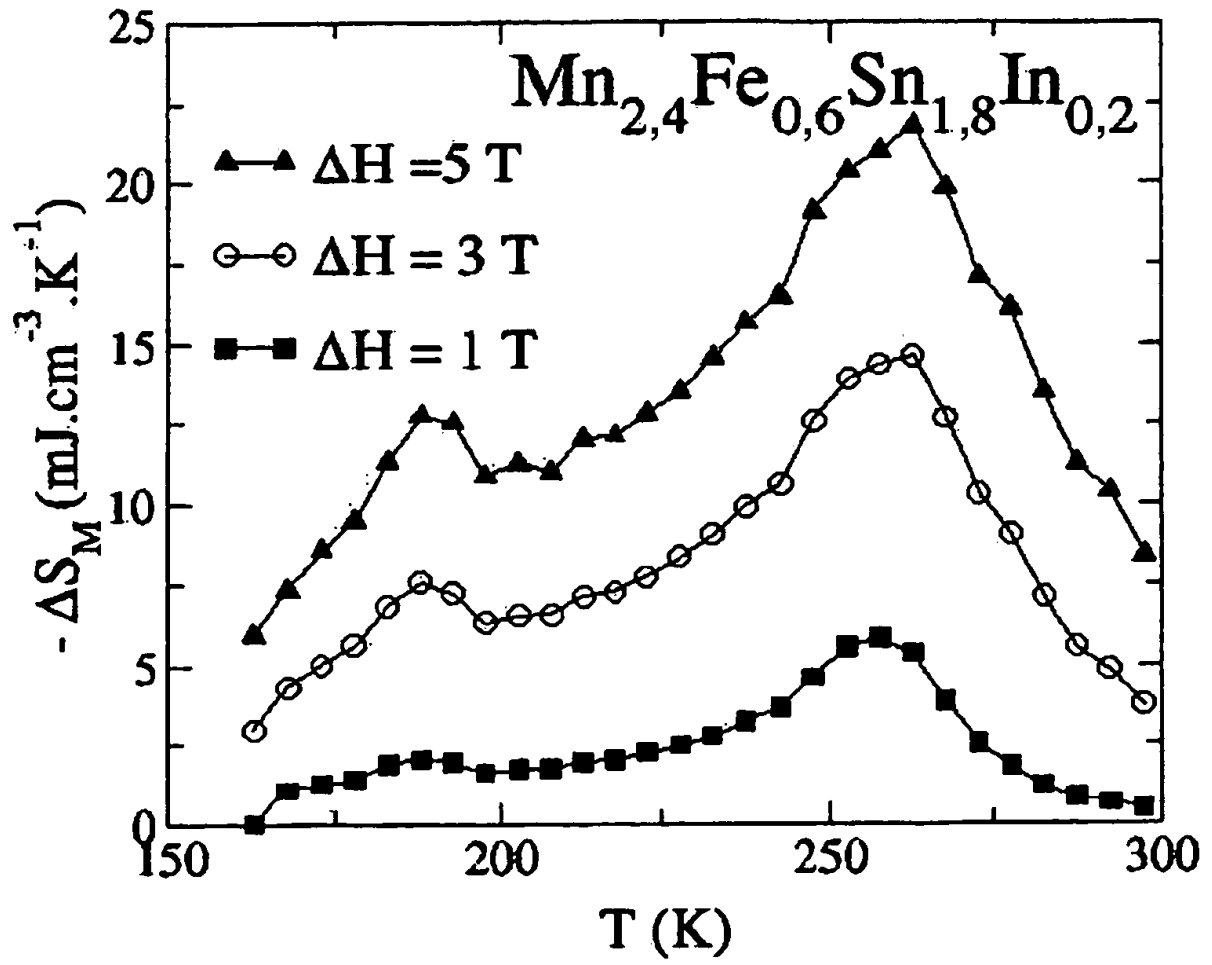


FIGURE 8