

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 445**

51 Int. Cl.:

**H01F 1/01** (2006.01)

**B22F 9/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2008 PCT/FR2008/001737**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09103889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 08872510 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2229683**

54 Título: **Aleación Fe-Si-La que presenta excelentes propiedades magnetocalóricas**

30 Prioridad:

**14.12.2007 EP 07291522**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.10.2017**

73 Titular/es:

**APERAM ALLOYS IMPHY (50.0%)  
1-5, rue Luigi Cherubini  
93200 Saint Denis, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WAECKERLE, THIERRY;  
FRAISSE, HERVÉ;  
BALLI, MOHAMED;  
DE RANGO, PATRICIA;  
FRUCHART, DANIEL;  
GIGNOUX, DAMIEN;  
MIRAGLIA, SALVATORE;  
ROSCA, MARIANA y  
ARTIGAS ÁLAVA, MIGUEL JOSÉ**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

ES 2 638 445 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**

Aleación Fe-Si-La que presenta excelentes propiedades magnetocalóricas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una aleación Fe-Si-La que presenta excelentes propiedades magnetocalóricas, destinada particularmente a la fabricación de elementos de refrigeración, sin limitarse por ello a los mismos.

10 **[0002]** Un material magnetocalórico es un material magnético que reacciona a la carga de un campo magnético exterior cambiando su nivel de entropía magnética. Esta variación de entropía  $\Delta S_m$  es transferida internamente a la red de átomos de este material, que la convierte en una agitación aumentada o disminuida y por tanto en un calentamiento o enfriamiento del material.

15 **[0003]** La variación de entropía tiene lugar alrededor de la temperatura de transición  $T_t$ , correspondiente a la temperatura de Curie para los compuestos ferromagnéticos. La variación de entropía  $\Delta S_m$  producida a una temperatura T bajo la aplicación de un campo H es obtenida mediante la explotación de las redes de curvas de magnetización M (T, H) alrededor de la temperatura de transición  $T_t$  según:

$$\Delta S_m = \int_0^H \left( \frac{\delta M}{\delta T} \right) \cdot dH$$

20

**[0004]** Esta característica  $\Delta S_m(T)$  es cuantificada en dos tamaños: la amplitud máxima  $\Delta S_{max}$  y la anchura media a media altura  $\Delta T_{LMH}$ . Permite igualmente calcular la capacidad de enfriamiento del material  $RCP = \Delta T_{LMH} \cdot \Delta S_{max}$ .

25 **[0005]** Las calorías o frigorías generadas pueden ser transferidas a continuación hacia una fuente caliente o fría utilizando un fluido térmico en contacto alternativamente con la materia del material magnetocalórico durante la etapa del ciclo de magnetización o de desmagnetización.

30 **[0006]** Se puede alcanzar así magnéticamente el equivalente a un ciclo de una máquina térmica convencional, pero sin contaminante atmosférico, ni ruidos o vibraciones y sobre todo con un rendimiento energético netamente superior al del efecto Peltier o de un ciclo termodinámico convencional.

35 **[0007]** Se conocen materiales de alto poder magnetocalórico basados en el compuesto cúbico de fórmula  $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$  donde x está comprendida preferiblemente entre 0 y 12, y cuya temperatura de transición se sitúa generalmente cerca de los 200 K. En esta fórmula el lantano puede ser parcialmente sustituido por otro elemento de tierra rara, el hierro parcialmente sustituido por otros metales de transición como por ejemplo Cr, Mn, Co, Ni, y el silicio parcialmente sustituido por elementos con electrones p como, por ejemplo, Al, Ga, Ge... Estas aleaciones presentan transiciones magnéticas muy marcadas en las proximidades de la temperatura de Curie junto a una fuerte variación de entropía magnética, obteniendo de este modo un efecto magnetocalórico gigante. Por ejemplo, bajo un campo magnético de 2 Tesla, la variación de entropía magnética en la aleación  $La(Fe_{0.9}Si_{0.1})_{13}$  es igual a 24 J/Kg.K a 190 K. 40 Tienen, sin embargo, el inconveniente de manifestar este efecto solo a baja temperatura (200 K). Para las aplicaciones en las proximidades de la temperatura de Curie, resulta imposible el uso de estos materiales como refrigerantes debido a su demasiado baja temperatura de Curie. La publicación CHEN YUAN-FU ET AL: J. APP. PHYS., vol. 93, páginas 1323-1325 muestra un material precursor y una aleación magnetocalórica de tipo  $LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_x$  con x variando de 0 a 0,6.

45

**[0008]** Para obtener una refrigeración magnética alrededor de la ambiente, los materiales de actuación de la técnica anterior son en particular, MnAs y determinados compuestos del Ta + Hf. Sin embargo, el arsénico es un elemento altamente tóxico no recomendable y el tántalo y el hafnio son difíciles de elaborar.

50 **[0009]** Se necesita, por tanto, un material que no contenga elementos peligrosos al tacto o por inhalación durante la preparación que tiene una temperatura de transición  $T_{tr}$  en un intervalo de valor de uso que va desde - 50 °C a + 70 °C, correspondiendo así a la gran mayoría de los casos de refrigeración actuales o futuros.

55 **[0010]** Teniendo en cuenta que los imanes actuales permiten obtener fácilmente campos magnéticos con una intensidad de 0,5 a 2 T, también es necesario que este material tenga un alto poder magnetocalórico tal como  $\Delta S_{max}$

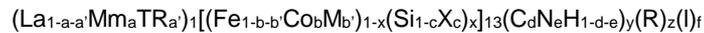
> 1 J/kg.K y preferentemente  $\Delta S_{\max} > 3$  J/kg.K, bajo un campo magnético aplicado de al menos 2 T, para obtener sistemas simples, económicos y energéticamente eficaces.

**[0011]** Además, se busca un material que tenga una variación de entropía magnética que no se manifieste en forma de pico intenso en un intervalo muy reducido de temperatura, sino en un intervalo de al menos 10 K, permitiendo el enfriamiento del sistema circundante con amplias exigencias de temperatura. El rango de temperatura de la transición, definido por la anchura del pico de variación de entropía a media altura  $2\Delta T_{LMH}$  debe ser superior o igual a 20 K, o sea un valor de  $\Delta T_{LMH}$  superior o igual a 10 K.

10 **[0012]** Finalmente, resulta recomendable que el material no presente envejecimiento durante su uso y que tenga una baja histéresis térmica de los materiales, inferior a 8 K y preferentemente inferior a 5 K.

**[0013]** La presente invención tiene como objetivo proporcionar un material de este tipo.

15 **[0014]** Un primer objeto de la invención, según la reivindicación 1, está constituido por una aleación Fe-Si-La de composición atómica:



20 Mm representando una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en una proporción ponderal de 22 a 26 % de La, 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas,

TR representando uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano,

M representando uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d,

25 X representando un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In,

R representando uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K y Na,

I representando uno o dos elementos seleccionados entre O y S, con:

$$0 \leq a < 0,5 \text{ y } 0 \leq a' < 0,2$$

$$0 \leq b \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b' < 0,4$$

$$0 \leq c \leq 0,5 \text{ y } 0 < d \leq 1$$

$$0 \leq e \leq 1 \text{ y } f \leq 0,1$$

$$0,09 \leq x \leq 0,13 \text{ y } 0,002 \leq y \leq 4$$

$$0,0001 \leq z \leq 0,01$$

30

**[0015]** los subíndices b, d, e, x, y, siendo tales que la aleación cumple además la condición siguiente:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1 \quad \text{Ec.1}$$

$$d * y \geq 0,005 \quad \text{Ec.2}$$

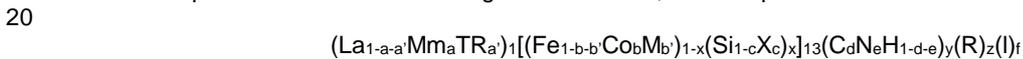
**[0016]** La aleación de la invención puede comprender además características adicionales, consideradas individualmente o en combinación:

- 5
- M puede representar uno o varios elementos seleccionados entre el níquel, el manganeso y el cromo,
  - R puede representar el calcio,
  - Se puede tener  $a = 0$ ,  $a' = 0$ ,  $b = 0$ ,  $b' = 0$  y  $c = 0$ .
  - TR puede representar el cerio y / o el itrio,
- 10
- Se puede tener  $d < 0,01$ ,
  - Se puede tener  $d \geq 0,7$ .

**[0017]** Un segundo objeto de la invención, según la reivindicación 8, está constituido por un polvo de aleación Fe-Si-La según la invención, cuya granulometría media es inferior a  $1000 \mu\text{m}$  y preferentemente inferior a  $500 \mu\text{m}$ .

15 **[0018]** Un tercer objeto de la invención, según la reivindicación 10, está constituido por un procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según la invención, comprendiendo las etapas que consisten en:

- elaborar un precursor de la aleación según la invención, con composición atómica:



Mm representando una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en una proporción ponderal de 22 a 26 % de La, 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas,

25 TR representando uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano,

M representando uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d,

X representando un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In,

R representando uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K y Na,

30 I representando uno o dos elementos seleccionados entre O y S, con:

$$0 \leq a < 0,5 \text{ y } 0 \leq a' < 0,2$$

$$0 \leq b \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b' < 0,4$$

$$0 \leq c \leq 0,05 \text{ y } 0 < d \leq 0,99$$

$$0 \leq e \leq 1 \text{ y } f \leq 0,1$$

$$0,09 \leq x \leq 0,13 \text{ y } 0,002 \leq y \leq 0,7$$

$$0,0001 \leq z \leq 0,01$$

los subíndices b, d, e, x, y siendo tales que la aleación cumple además la condición siguiente:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1 \quad \text{Ec.1}$$

$$d * y \geq 0,005 \quad \text{Ec.2}$$

5

- fundirlo y solidificarlo en forma de lingote,
- proceder en caso necesario a una refusión por escoria o al vacío,
- fragmentar el lingote en un polvo de partículas,

- 10 - realizar un tratamiento térmico de homogeneización en el aire o bajo gas protector en la aleación justo antes o después de su fraccionamiento, y
- realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

- 15 **[0019]** En una realización preferente, el procedimiento según la invención puede comprender las etapas siguientes consistentes en:

- fundir y solidificar dicho precursor en forma de lingote, realizando al menos una de las operaciones siguientes:

- 20 a) mantener el lingote recién solidificado a una temperatura superior a 1300 °C, pero por debajo del punto de fusión, durante al menos 24 horas,
- b) operar un batido electromagnético durante la colada de lingote y durante la solidificación,
- c) calentar el lingote después de su primera solidificación a una temperatura superior a 1300 °C de forma tal que vuelva a pasar, al menos parcialmente, al estado líquido y luego solidificarlo nuevamente,

25

- fragmentar el lingote en un polvo de partículas,
- realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo a, al menos, uno de los elementos seleccionados entre el carbono,

el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

**[0020]** Puede comprender igualmente las etapas consistentes en:

- 5 - fragmentar dicho lingote en un polvo de partículas de tamaño inferior a 10 mm,  
 - realizar un tratamiento de fragmentación fino y de homogeneización bajo hidrógeno a una temperatura inferior a 300 °C para obtener un polvo de partículas de tamaño inferior a 1000 μm,  
 - realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo, a una temperatura inferior a 400 °C, de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la  
 10 composición final deseada.

**[0021]** En otra realización, según la reivindicación 13, el procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según la invención comprende las etapas consistentes en:

- 15 - elaborar un precursor de la aleación según la invención, cuya composición es tal como se define anteriormente,  
 - pulverizarlo en forma fundida, sin previa solidificación, con el fin de obtener un polvo de partículas y,  
 - realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

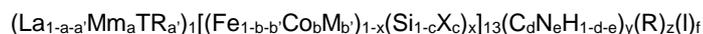
20 **[0022]** En otra realización, según la reivindicación 14, el procedimiento de fabricación de aleación según la invención comprende las etapas consistentes en:

- elaborar un precursor de la aleación según la invención, cuya composición es tal como se define anteriormente,  
 - solidificarlo en forma de cinta, hilo o polvo de partículas por hipertemple y,  
 25 - realizar un tratamiento de difusión en dicha cinta, dicho hilo o dicho polvo de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener una cinta, un hilo o un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

**[0023]** La invención también se refiere a un polvo de aleación Fe-Si-La, según la reivindicación 15,  
 30 comprendiendo al menos dos aleaciones diferentes A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> según la invención, seleccionadas de forma tal que las temperaturas de transición T<sub>tr1</sub>, T<sub>tr2</sub> y las anchuras de picos de media altura ΔT<sub>LMH1</sub>, ΔT<sub>LMH2</sub> de sus respectivas curvas de variación de entropía magnética ΔS<sub>m1</sub>(T) y ΔS<sub>m2</sub>(T) sean tales que sus respectivos intervalos de trabajo (T<sub>tr1</sub> - ΔT<sub>LMH1</sub>; T<sub>tr1</sub> + ΔT<sub>LMH1</sub>) y (T<sub>tr2</sub> - ΔT<sub>LMH2</sub>; T<sub>tr2</sub> + ΔT<sub>LMH2</sub>) se solapen.

35 **[0024]** En una realización preferente, el polvo de aleación es tal que dichas aleaciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son obtenidas a partir del mismo material precursor P sometido a dos tratamientos de difusión diferentes de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno.

**[0025]** La familia de aleación según la invención tiene por tanto una composición, en % atómico, según la  
 40 fórmula siguiente:



Mm representa una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en la proporción ponderal de 22 a 26 % de La,  
 45 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas. La utilización de Mm (o Mischmetall) compuesto esencialmente de tierras raras y que se encuentra en abundancia, permite una elaboración industrial más fácil, y un aporte beneficioso en las propiedades magnetocalóricas gracias, en especial, a su alto contenido de cerio y lantano.

TR representa uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano. Se mencionará en particular  
 50 los elementos Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y preferentemente el cerio y / o el itrio.

M representa uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d y en particular el níquel, el manganeso y / o el cromo, que pueden introducirse como sustituto parcial del hierro, con el fin de modificar específicamente la temperatura de transición T<sub>tr</sub>.

X representa un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In, pudiendo introducirse como sustituto del  
 55 silicio, con el fin de ampliar el pico ΔS<sub>m</sub>(T), es decir, aumentar el valor de ΔT.

R representa uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K o Na. El control de estos elementos es muy importante para obtener buenas propiedades magnetocalóricas, porque obstaculizan considerablemente la oxidación de los elementos de tierras raras tales como el lantano y el cerio, por ejemplo, durante la fase de fusión por arco o por inducción de los materiales. Gracias a su presencia, muy pocos elementos de tierras raras son transformados en

óxidos y una proporción muy alta de estos elementos podrá desempeñar la función magnetocalórica esperada en el material final. Se intenta por tanto añadir intencionalmente estos elementos reductores en el baño líquido para formar sus óxidos con el riesgo de conservar una parte en el material final, en vez de oxidar una de las partes de las tierras raras, lo que provocaría un menor rendimiento de elaboración y degradaría significativamente el rendimiento magnetocalórico final.

**[0026]** Además, estos elementos que son fuertes reductores limitan igualmente la reducción de ladrillos cerámicos de los crisoles para hornos de fusión por las tierras raras a temperaturas superiores a 1000 °C mejorando así el rendimiento de material del proceso de fabricación, así como la obtención exacta de la composición deseada.

**[0027]** I representa uno o dos elementos seleccionados entre el oxígeno y el azufre. Estos elementos son venenosos, porque se combinan fácilmente con las tierras raras durante la fusión y la solidificación y por ende los neutralizan frente a su capacidad magnetocalórica. Se intentará limitar su contenido en la medida de lo posible. Esto puede realizarse especialmente utilizando materias primas puras, así como empleando un procedimiento de elaboración protector y reductor de tipo fusión al vacío o en atmósfera controlada o por escoria. Se puede realizar también un tratamiento térmico de homogeneización química, a baja temperatura, no oxidante (gas inerte o reductor como el hidrógeno o poco oxidante como el carbono o nitrógeno a baja temperatura).

**[0028]** Las aleaciones según la invención contienen uno o más elementos intersticiales de difusión a baja temperatura seleccionados entre el carbono, el nitrógeno y el hidrógeno. El carbono y el nitrógeno son elementos desoxidantes que tienen como acción especial limitar la actividad del oxígeno en el baño de metal líquido y, de este modo, la oxidación de las tierras raras y por tanto también una fuerte reducción de la deriva de composición entre composición deseada y composición real del material sólido. Se escoge el uso del carbono para esta desoxidación y queda siempre un mínimo de 0,01 % de su peso en el precursor en estado dividido, que se refleja por el cumplimiento de la ecuación 2. Su contenido es, no obstante, limitado al 1 % en peso para evitar la formación excesiva de carburos.

**[0029]** Además, el carbono, el nitrógeno y el hidrógeno influyen en las propiedades magnetocalóricas de los materiales según la invención. Esta influencia ha sido estudiada más detalladamente y se ha representado en las figuras 1 a 3 que muestran:

**[0029]** - figura 1: variación de imantación magnética M en función de la temperatura T bajo un campo de 5 T para aleaciones  $TR_1 (Fe_xSi_{1-x})_{13}Ca_{0,0006}O_{0,0088}$ ,  
 - figura 2: variación de entropía magnética en función de la temperatura T bajo un campo de 5 T para aleaciones hidruradas  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}HyCa_{0,0006}O_{0,0088}$ ,  
 - figura 3: variación de entropía magnética en función de la temperatura T bajo diferentes campos de 1 a 5 T para la aleación nitrurada  $LaFe_{11,7}Si_{1,3}N_{1,3}Ca_{0,0006}O_{0,0088}$ ,

**[0030]** Si se observa la figura 1, se constata que en los materiales que no contienen elementos intersticiales (C, N, H) la temperatura de transición  $T_{tr}$  no llega nunca a 220 K cuando se hace variar la relación Fe/Si en el rango estrecho ( $x = 0,90$  a  $0,87$ ) donde se obtiene un rendimiento magnetocalórico interesante. La adición de estos elementos resulta, por tanto, esencial.

**[0031]** Si se observa la figura 2, se constata que la inserción de alto contenido de hidrógeno aumenta sustancialmente la temperatura de transición  $T_{tr}$  de 200 a 340 K, degradando muy moderadamente el rendimiento magnetocalórico.

**[0032]** Si se observa la figura 3, se constata que la inserción de alto contenido de nitrógeno aumenta moderadamente la temperatura de transición  $T_{tr}$  de 200 a 230 K, ampliando considerablemente el intervalo de temperatura de trabajo MCE ( $\Delta T_{LMH} = 60$  K a 2 T). La temperatura de transición magnética, así como la temperatura ampliada del fenómeno magnetocalórico puede ser beneficiosamente desplazada mediante inserción de nitrógeno y formación de nitruros. Esto permite controlar la refrigeración magnética en un amplio intervalo de temperatura, por ejemplo, de 210 a 330 K, utilizando una sola aleación precursora que es más o menos nitrurada.

**[0033]** El efecto magnetocalórico puede así ser inducido a temperaturas superiores a la ambiente. Además, con los nitruros se obtiene siempre un fenómeno magnetocalórico superior en intensidad al inducido con las aleaciones precursoras de partida, no nitruradas.

**[0034]** Por otra parte, los presentes inventores también han descubierto que, además de la presencia de estos elementos intersticiales, la composición de las aleaciones según la invención debe verificar la relación siguiente para

garantizar una temperatura de transición  $T_{tr}$  de al menos 220 K:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1$$

- 5 **[0035]** Como se muestra en la fórmula general, el hierro de la aleación según la invención puede ser sustituido por cobalto. La influencia del cobalto fue estudiada profundamente, lo cual es el objetivo de la figura 4 que representa la variación de entropía magnética en función de la temperatura T bajo un campo de 5 T para las aleaciones  $LaFe_{11.3}Co_{0.4}Si_{1.31}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ ,  $LaFe_{11.1}Co_{0.6}Si_{1.31}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ ,  $LaFe_{11.1}Co_{0.8}Si_{1.11}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$ ,  $LaFe_{11}Co_{0.9}Si_{1.1}Ca_{0.0006}O_{0.0088}$  (respectivamente de izquierda a derecha en la figura).
- 10 **[0036]** Se observa que cuando se sustituye 3,4 % a 7,6 % de hierro de la aleación por cobalto, la temperatura de transición  $T_{tr}$  aumenta respectivamente de 240 a 295 K, degradando moderadamente el rendimiento magnetocalórico. La sustitución del hierro por cobalto permite por tanto un mejor control y aumento de la temperatura de Curie hacia la temperatura ambiente y cubrir así una amplia gama de refrigeración que va de 240 a 300 K con el efecto magnetocalórico de los refrigerantes que sigue siendo mucho más alto que para los materiales de la técnica anterior tales como el gadolinio.
- 15 **[0037]** De manera ventajosa, los materiales según la invención pueden presentarse en forma de polvo formado por partículas de tamaño inferior a 1000  $\mu m$ , preferentemente inferior a 500  $\mu m$ , y especialmente, preferentemente inferior a 200  $\mu m$ , incluso inferior a 100  $\mu m$ . De hecho, el tamaño pequeño de las partículas permite obtener un material que favorece los intercambios térmicos y en particular la rápida extracción de las frigorías hacia un fluido térmico. Para este fin, se podrá utilizar también el material según la invención en forma de hoja delgada, o hilo formando, por ejemplo, un compuesto mezclando este polvo en mayor proporción con un aglutinante orgánico; plástico, vegetal o metálico.
- 20 **[0038]** Para permitir la explotación industrial del material según la invención, la composición de la aleación debe ser homogénea y obtenerse con precisión con respecto al objetivo teórico. El proceso de elaboración debe ser compatible con la necesidad de perfecta homogeneización química de las partículas para obtener en cualquier punto las proporciones estequiométricas del compuesto, así como el rendimiento magnetocalórico esperado.
- 25 **[0039]** Por lo tanto, se puede utilizar una primera variante de procedimiento de fabricación mediante lingotes seguido de un triturado y molido. Se lleva a cabo una preparación por inducción al vacío (o gas neutro) o mediante arco protector por escoria para colada de lingote, y después opcionalmente realizar una refusión por escoria (ESR: Electrode Slag Remelting) o al vacío (VAR: Vacuum Arc Remelting) en lingote. El material elaborado, denominado precursor, tiene la composición final deseada para el conjunto de los elementos, excepto el carbono, el hidrógeno y /
- 30 o el nitrógeno cuyas concentraciones finales serán ajustadas durante el post-tratamiento de difusión.
- [0040]** Seguidamente se realiza un tratamiento térmico a alta temperatura para la homogeneización química (1100 a 1400 °C – 10 horas a 10 días) en el aire o bajo un gas protector; pudiendo realizarse también este tratamiento posteriormente en los polvos y no en el lingote. Este tratamiento tiene como objetivo particular la reducción del Hierro
- 35 o Cobalto libre (es decir, no incorporado en el compuesto según la invención) a un máximo de unos pocos porcentajes atómicos (típicamente menos de 5at %) y lograr así el rendimiento magnetocalórico buscado.
- [0041]** Este lingote es seguidamente fragmentado en bloques con trituradora y luego en partículas submilimétricas con molino de alta energía.
- 40 **[0042]** Podrán considerarse también diferentes variantes posibles de transformación mecánica en polvo a partir de lingote o bloque y en especial:
- trituración por impacto,
  - 50 - desgaste (fricción entre partículas) entre partículas y piezas en movimiento,
  - desgaste por auto-impacto (dos chorros de polvo se envían uno contra el otro),
  - técnica por pulverización fría enviando las partículas explotadas en un objetivo por un flujo de gas frío,
  - desgaste de alta energía llamada "aleación mecánica",
  - cizallamiento (por molienda de trituración),
  - 55 - compresión.
- [0043]** Una variante interesante del procedimiento según la invención consiste en suspender el tratamiento térmico a alta temperatura después de la elaboración y colada de lingotes, el cual es poco productivo por ser tan largo.

Esto se puede lograr especialmente mediante cualquiera de las realizaciones descritas a continuación, utilizadas por separado o en combinación:

- mantener el lingote recién solidificado a una temperatura superior a 1300 °C, pero inferior al punto de fusión (cerca del estado líquido), durante menos de 24 horas,

5 - realizar una agitación electromagnética durante la colada en lingote y durante la solidificación,

- calentar el lingote después de su primera solidificación a una temperatura superior a 1300 °C de forma tal que vuelva a pasar al menos parcialmente a estado líquido, luego solidificarlo nuevamente, y homogeneizar mediante cambios sucesivos de temperatura.

10 **[0044]** Esta variante ha sido probada mediante la realización de ensayos por fusión de alta frecuencia de lingotes según la invención, y luego el mantenimiento de estos lingotes inmediatamente bajo la temperatura de fusión (1350 °C aproximadamente) durante un tiempo definido.

**[0045]** De este modo, para un tratamiento térmico de dos horas el contenido de hierro libre resultante es de  
15 alrededor de 4 – 5 % at., y resulta muy interesante para una duración de 4 horas, ya que es de cerca del 2 % at. solamente. Un recocido más largo permite disminuir más este contenido.

**[0046]** Esta variante permite especialmente realizar de forma rápida grandes masas de compuestos, según la invención, de muy buena calidad, a partir de un tratamiento térmico aplicado inmediatamente después de la fusión y  
20 de corta duración.

**[0047]** Otra variante interesante del procedimiento según la invención para prescindir del tratamiento térmico a alta temperatura después de la elaboración, consiste en pasar directamente desde el estado de lingote bruto de elaboración a un estado fragmentado intermedio (milimétrico o submilimétrico), y luego realizar un tratamiento  
25 específico llamado “decrepitación” en hidrógeno permitiendo a la vez una transformación del lingote en partículas pequeñas (típicamente inferiores a 1000 µm), la hidruración parcial o completa de las partículas y una homogeneización química fácil y rápida. La posterior difusión potencial de carbono y / o nitrógeno será además más fácil.

30 **[0048]** Este recocido de decrepitación de hidrógeno debe realizarse a una temperatura inferior a 300 °C y preferentemente comprendida entre 200 y 250 °C, bajo una presión de hidrógeno generalmente superior a 1 atm (preferentemente superior a 3 atm) y permite obtener polvos finos.

**[0049]** Se puede aplicar entonces opcionalmente un post-tratamiento térmico de ajuste de las propiedades por  
35 inserción de carbono y / o nitrógeno por un recocido por debajo de 400 °C. No obstante, este tratamiento deberá ser suficientemente rápido como para permitir la inserción de carbono y nitrógeno evitando que se produzca una reacción de segregación del compuesto en hierro (o cobalto) en proporciones tales que se forme un nitruro o un carburo de lantano.

40 **[0050]** El uso de partículas finas obtenidas por decrepitación permite trabajar con mayor seguridad, ya que como la difusión de los elementos se hace por propagación de interfaz, la reacción de inserción es completada a partir de 300 °C gracias a una mejor cinética, y esto antes de que se produzca la reacción de segregación que comienza a 410 °C.

45 **[0051]** Por eso es posible preparar carburos y nitruros de excelente calidad conteniendo de dos a tres veces menos impureza en hierro que durante las reacciones directas con el carbono o el nitrógeno, ya que el tamaño reducido de las partículas impide la intromisión de la reacción de segregación antes de terminar la reacción de inserción.

**[0052]** También se podrá utilizar otra variante de procedimiento de fabricación mediante atomización en polvo  
50 a partir de metal fundido proveniente de una elaboración a alta frecuencia por inducción al vacío o por arco de escoria o incluso de un electrodo previamente elaborado.

**[0053]** Se podrán considerar por tanto diferentes variantes posibles de pulverización:

55 - pulverización por gas: el metal líquido se inyecta a presión en una cámara de vacío o gas protector e interactuando fuertemente con un chorro de gas a alta velocidad, produciendo una vaporización de gotitas finas rápidamente enfriadas,

- pulverización por líquido: idéntico al caso anterior en el que el gas a alta velocidad se sustituye por un chorro de líquido a alta presión,

- pulverización centrífuga por ánodo giratorio preelaborado en aleación de material según la invención formando un plasma bajo arco con un cátodo frente al extremo del ánodo giratorio,
- posibles variantes de la pulverización por ánodo giratorio: disco giratorio, crisol giratorio, electrodo vibrante,
- explosión de baño.

5

**[0054]** Se podrá utilizar igualmente una tercera variante de fabricación por métodos similares a la pulverización, es decir por enfriamiento violento del metal líquido siguiendo al menos una dirección de la partícula o de la cinta o del hilo formado (hipertemple). Se podrá utilizar:

- 10 - el temple sobre ruedas: técnica muy conocida para la producción de amorfos o de material micro cristalizado en cintas de pequeño diámetro (20 - 50  $\mu\text{m}$ )
- el temple en agua: técnica muy conocida para la producción de amorfos o de material micro cristalizado en hilos de pequeño diámetro (20 - 50  $\mu\text{m}$ )
- el temple en gas frío o licuado.

15

**[0055]** Cualquiera que sea el procedimiento utilizado para poner en práctica la invención, se recomienda una tecnología donde la elaboración del material en partes finamente divididas (llamado precursor) esté desligada de un procedimiento posterior que regule precisamente la temperatura de transición  $T_{tr}$  al valor deseado. La producción es mucho más resistente, ya que los riesgos de desarrollo pueden ser ampliamente superados por el procedimiento posterior de ajuste de  $T_{tr}$ .

20

**[0056]** Este pos-proceso puede consistir en un procedimiento de tratamiento térmico de baja temperatura de especies difusoras (C, N, H), obtenido por reacción sólido-gas por encima de las partículas químicamente homogeneizadas previamente y provenientes de la primera parte del procedimiento.

25

**[0057]** En consecuencia, los nitruros pueden ser realizados por reacción sólido-gas, a partir de nitrógeno molecular o a partir de amoníaco. La reacción llevada a cabo preferiblemente en los materiales pulverulentos es realizada preferentemente en un intervalo de temperatura que va de 300 a 400 °C.

### 30 Pruebas

**[0058]** Los precursores de aleaciones son elaborados mediante fusión por inducción a alta frecuencia al vacío y luego atomizados al vacío. De este modo se obtiene un polvo de partículas de diámetro comprendido entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ , a baja segregación química, el cual es sometido a un tratamiento térmico de homogeneización de 5 h a 1200 °C

35

**[0059]** Se muestra a modo indicativo en la tabla 1 la composición de los materiales precursores antes de ser sometidos a los tratamientos de difusión de carbono y / o nitrógeno y / o hidrógeno.

40

Tabla 1: Composición de los precursores

N.º	Tipo	Precursor	$T_{tr}$ (K)
1	Comp	$\text{La}_1[\text{Fe}_{0,87}\text{Si}_{0,13}]_{13}(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_{0,01}\text{Ca}_{0,001}\text{O}_{0,0025}$	210
2	Inv	$\text{La}_1[\text{Fe}_{0,87}\text{Si}_{0,13}]_{13}(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_{0,01}\text{Ca}_{0,0012}\text{O}_{0,0033}$	252
3	Inv	$\text{La}_1[\text{Fe}_{0,87}\text{Si}_{0,13}]_{13}(\text{Co}_{18}\text{N}_{0,2})_{0,01}\text{Ca}_{0,0017}\text{O}_{0,0037}$	338
4	Comp	$\text{La}_{0,96}[\text{Fe}_{0,87}\text{Si}_{0,13}]_{13}(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_{0,01}\text{Ca}_{0,00006}\text{O}_{0,0088}$	331

**[0060]** Se observará que, en el estado precursor, los materiales ya contienen un contenido de carbono y nitrógeno residual, lo que permite limitar la actividad de oxígeno en el baño líquido y por tanto la oxidación significativa en el baño de los elementos más reductores, tales como las tierras raras, el calcio o el magnesio.

45

**[0061]** Los polvos se someten seguidamente a un tratamiento a baja temperatura de nitruración bajo  $\text{N}_2$  entre 300 y 400 °C o hidrogenados a 200 – 300 °C durante algunas horas, dependiendo de las aleaciones deseadas.

**[0062]** Como los polvos de precursor ya contienen carbono y nitrógeno, el tratamiento posterior, a baja o media temperatura, de nitruración o hidrogenación permite dar al polvo final su composición definitiva, mostrada en la tabla 2.

50

Tabla 2: Composiciones finales

Aleación n.º	Tipo	Coeficientes de la fórmula química general											Ec.1	Ec.2
		a	a'	b	b'	x	c	d	e	y	z	f		
1	Comp	0	0	0	0	0,13	0	0,8	0,2	0,01	0,001	0,0025	<u>0,042</u>	0,008
2	Inv	0	0	0	0	0,13	0	0,008	0,992	1	0,0012	0,0033	4,16	0,008
3	Inv	0	0	0	0	0,13	0	0,008	0,002	1,3	0,0017	0,0037	5,76	0,0104
4	Comp	0	0	0	0	0,13	0	0,008	0,002	1,3	<u>0,00006</u>	0,008	5,76	0,0104

[0063] Los materiales según la invención fueron probados seguidamente para verificar sus propiedades magnetocalóricas y se determinó especialmente sus curvas de magnetización M en función del tiempo T y de la entalpía H.

5

[0064] Las curvas de magnetización M (T, H) son obtenidas por medio de un magnetómetro de extracción, pudiendo barrer intervalos de temperatura, en dependencia del equipo, de 1,5 a 300 K, o de 300 a 900 K. La muestra de polvo se compacta en un cilindro no magnético de tipo inoxidable austenítico que se coloca en el campo de la bobina superconductor y se mueve en un dispositivo de detección de flujo magnético constituido por dos bobinas (detectando flujos magnéticos de sentido opuesto) montadas en serie. Durante el desplazamiento de la muestra del centro de una bobina de medida hacia el centro de la segunda bobina, se integra la tensión inducida, proporcional a la magnetización de la muestra M.

10

[0065] A partir de las curvas M (T, H) obtenidas de este modo, se determinan por integración numérica los valores  $\Delta S_m(T)$  de entropía mediante la fórmula siguiente:

15

$$\Delta S_m = \int_0^H \left( \frac{\delta M}{\delta T} \right) \cdot dH$$

[0066] Los resultados de las pruebas se resumen en la tabla 3.

20

Tabla 3: Resultados

Aleación n.º	Tipo	Desequilibrio con respecto a la composición deseada	Depósito de óxidos de TR en las paredes de los crisoles	Medidas a 2 T			RCP (J/kg)
				T <sub>tr</sub> (°K)	$\Delta T_{LMH}$ (°K)	$\Delta S_{max}$ (J/kg.K)	
1	Comp	1	Muy débil	<u>210</u>	14,4	12,5	180
2	Inv	1	0	252	72	2,1	151
3	Inv	1	0	338	11	11,5	126,5
4	Comp	<u>0,96</u>	<u>significativo</u>	331	16	3,5	54

[0067] Se observa que, en ausencia de cobalto, se necesita un mínimo de nitrógeno o hidrógeno para que se produzca la transición a una temperatura superior a 220 K: esto también se describe en la invención mediante la ecuación 1. La aleación 1 muestra que demasiado poco carbono y nitrógeno no permite alcanzar 220 K mientras que el calcio es suficiente para oxidar de forma insignificante las tierras raras y obtener precisamente la composición deseada, y por tanto también el rendimiento magnetocalórico óptimo.

25

[0068] Un mínimo de calcio, por ejemplo, garantiza que casi la totalidad de las tierras raras como el lantano permanezcan en el baño líquido y el lingote solidificado, lo que permite una muy buena correspondencia entre la composición deseada y la composición resultante, y por tanto un buen rendimiento magnetocalórico. La aleación n.º 4 tiene muy poco calcio y en consecuencia algunos porcentajes del conjunto de átomos de tierras raras se encuentran en forma de óxido, perdidos para las propiedades magnetocalóricas, con la consecuencia esencial de desviarse de la relación 1:13 entre las tierras raras y los otros elementos de la red alternativa, lo que provoca una pérdida importante

30

de las propiedades magnetocalóricas.

**[0069]** Cabe señalar que el rendimiento magnetocalórico de la aleación n.º 4 sigue siendo interesante, pero desde el punto de vista de la idoneidad para el desarrollo industrial, su demasiado bajo contenido de elementos reductores hace que la aleación sea versátil con amplia variabilidad de composición resultante para una sola composición deseada (desviación resultante / deseada de 0,96).

**[0070]** También se observa, por una parte, que la nitruración y la hidruración aumentan la temperatura de transición  $T_{tr}$  por encima de 220 K y, por otra parte, que este comportamiento resulta válido en presencia de calcio añadido para estabilizar la composición del baño líquido e impedir la transformación de una parte de las tierras raras en óxidos. Además, aunque la hidruración degrada un poco el intervalo de temperatura de trabajo (11 K en lugar de 14,4 K), pero aumenta considerablemente  $T_{tr}$  (en 128 K en la aleación n.º 3 con respecto a la aleación n.º 1), la nitruración, en cambio, aumenta un poco la temperatura de transición (de 42 K), pero amplía considerablemente el intervalo de temperatura de trabajo, mientras que la entropía máxima bajo 2 T disminuye bruscamente, pero la capacidad de enfriamiento del material ( $RCP = \Delta T_{LMH} \cdot \Delta S_{max}$ ) se mantiene prácticamente inalterada (151 en lugar de 180 J/kg) y es incluso superior a la del material hidrurado.

**[0071]** Seguidamente, se realizó una segunda serie de pruebas en materiales con alto contenido de carburo. Los materiales son elaborados mediante fusión por inducción de alta frecuencia al vacío y fundidos en lingotes, produciendo fuertes segregaciones químicas. Los lingotes son fragmentados después en bloques en la trituradora, y en partículas milimétricas en el molino centrífugo. Las partículas se someten seguidamente a un tratamiento térmico de homogeneización en lecho de alúmina fluidizada a 1300 °C en atmósfera de argón durante 24 horas. Las partículas, homogeneizadas químicamente, son trituradas más finamente en polvo de diámetro  $100 \pm 50 \mu m$  y luego sometidas a un tratamiento térmico de baja temperatura de carburación por craqueo de  $CH_4$  a una temperatura inferior a 800 °C durante 10 horas.

**[0072]** Las composiciones finales de los materiales resultantes se resumen en la tabla 4.

Tabla 4: Composiciones finales

N.º	Tipo	Coeficientes de la fórmula química general										
		a	a'	b	b'	x	c	d	e	y	z	f
5	Comp	0	0	0	0	0,13	0	0,8	0,2	0,01	0,001	0,0025
6	Comp	0	0	0	0	0,12	0	0,7	0,3	0,01	0,0012	0,0022
7	Comp	0	0	0	0	0,10	0	0,9	0	0,01	0,0015	0,0031
8	Inv	0	0	0	0	0,13	0	0,98	0,02	1	0,0013	0,0026
9	Comp	0,2	0	0	0	0,10	0	0,9	0	0,01	0,0013	0,0031
10	Inv	0,2	0	0	0	0,10	0	0,98	0,02	1	0,0018	0,0022
11	Inv	0,2	0	0	0	0,10	0	0,95	0,05	1,8	0,0011	0,0019
12	Inv	0	0	0	0	0,12	0	0,02	0,01	3,4	0,0012	0,0022
13	Inv	0	0	0,034	0	0,1	0	0,7	0,3	0,01	0,0012	0,0022
14	Inv	0	0	0,034	0	0,1	0	0,98	0,02	0,3	0,0024	0,0027
15	Inv	0	0	0,034	0	0,1	0	0,99	0,01	0,6	0,0018	0,0022
16	Comp	0	0	0,034	0	0,1	0	0,97	0,03	0,6	<u>0,00007</u>	0,0022
17	Inv	0	0	0,05	0	0,1	0	0,75	0,25	0,01	0,0008	0,0029
18	Comp	0	0	0,05	0	0,1	0	0,75	0,25	0,03	<u>0,00008</u>	0,0021
19	Inv	0	0	0,05	0	0,1	0	0,98	0,02	0,5	0,0015	0,0027
20	Comp	0	0	0,05	0	0,1	0	0,99	0,01	0,5	<u>0,00007</u>	0,0024
21	Inv	0	0	0,067	0	0,09	0	0,7	0,3	0,01	0,0015	0,0018
22	Inv	0	0	0,067	0	0,09	0	0,97	0,03	0,1	0,0025	0,0024

23	Inv	0	0	0,075	0	0,09	0	0,7	0,3	0,01	0,0016	0,0028
24	Inv	0	0	0,075	0	0,09	0	0,97	0,03	0,1	0,0022	0,0022

**[0073]** Estos materiales fueron seguidamente probados. Para la caracterización magnética  $M(T, H)$  se utilizó el procedimiento anterior. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.

5

Tabla 5: Resultados

	Tipo	Desequilibrio con respecto a la composición deseada	Depósito de óxidos de TR en las paredes de los crisoles	Medidas a 2 T			RCP (J/kg)
				$T_{tr}$ (K)	$\Delta T_{LMH}$ (K)	$\Delta S_{max}$ (J/kg.K)	
5	Comp	1	Muy débil	<u>210</u>	14,4	12,5	180
6	Comp	1	0	<u>202,5</u>	9	17	153
7	Comp	1	0	<u>191</u>	7	26,5	185,5
8	Inv	1	0	240	40	3,2	128
9	Comp	1	0	<u>183</u>	6	8,5	51
10	Inv	1	0	256	18	8	144
11	Inv	1	Muy débil	313	27	7,5	202,5
12	Inv	1	Muy débil	341	12	13	156
13	Inv	1	Muy débil	240	10	13,5	135
14	Inv	1	0	250	20	10	200
15	Inv	1	0	258	32	8	256
16	Comp	<u>0,96</u>	Significativo	258	32	8	256
17	Inv	1	Muy débil	265	13,5	10	135
18	Comp	<u>0,98</u>	Significativo	265	13,5	10	135
19	Inv	1	0	299	31	6	186
20	Comp	<u>0,97</u>	Significativo	299	31	6	186
21	Inv	1	0	283	13	10	130
22	Inv	1	0	287	20	8,5	170
23	Inv	1	0	295	14,5	8,5	123,25
24	Inv	1	0	301	22	8	176

**[0074]** Se aprecia que la carburación permite, a partir del material precursor aún no carburado, elevar significativamente la temperatura de transición (de 190 – 210 K a típicamente 240 – 320 K) y el intervalo de temperatura  $\Delta T$  (de 6 – 14 K a típicamente 18 a 40 K) mientras que la entropía máxima intercambiada  $\Delta S_{max}$  sigue siendo superior a 3J/kg.K. Una contribución importante de la invención es que el efecto del carbono en la  $T_{tr}$  sigue siendo efectivo en presencia de calcio.

**[0075]** Se obtiene así un nuevo material industrial de alto rendimiento, cuya composición deseada es estabilizada en el baño de metal líquido a la composición óptima sin deposición de óxidos de tierras raras en las paredes refractarias de los hornos y de este modo la composición del precursor fija la proporción óptima 1:13 entre las tierras raras y los demás elementos de sustitución, mientras que el recocido posterior difusor de baja a media temperatura del carbono regula  $T_{tr}$  al valor exacto deseado.

**[0076]** Así, por ejemplo, con el material n.º 15 se observa que la transición (258 K) está muy cerca de 0 °C, y por tanto muy pertinente para aplicaciones de refrigeración, mientras que  $\Delta T$  tiene un valor de 32 K, o sea un intervalo

de trabajo efectivo para una máquina frigorífica de alrededor de 60 K muy interesante para bajar significativamente la temperatura del sistema, mientras que la entropía magnética se mantiene a niveles tan altos como 7 a 10 J/kg.K, particularmente eficaces para el rendimiento de las máquinas frigoríficas.

5 **[0077]** Los contraejemplos n.º 5 - 7 y 9 demuestran que sin la presencia de cobalto y / o de elementos intersticiales suficientes (C, N, H), las temperaturas de transición son demasiado bajas (< 220 K) e incluso en algunos casos, el intervalo de temperatura de trabajo es demasiado bajo.

10 **[0078]** Un mínimo de calcio garantiza que casi la totalidad de las tierras raras permanezcan en el baño líquido y el lingote solidificado, lo que permite una muy buena correspondencia entre la composición deseada y la composición resultante, y por tanto un buen rendimiento magnetocalórico. Las aleaciones n.º 16, 18 y 20 tienen muy poco calcio y en consecuencia un pequeño porcentaje del conjunto de átomos de tierras raras se encuentra en forma de óxido (depósitos en las paredes del crisol), perdidos para las propiedades magnetocalóricas con la consecuencia esencial de desviar la relación 1:13 entre tierras raras y otros elementos de la red alternativa, lo que provoca una pérdida  
15 significativa de las propiedades magnetocalóricas.

**[0079]** Cabe señalar que el rendimiento magnetocalórico de las aleaciones n.º 16, 18 y 20 sigue siendo significativo en relación con las especificaciones de las propiedades de uso, pero en términos de idoneidad para el desarrollo industrial, su demasiado bajo contenido de elementos reductores provoca la versatilidad de la aleación con  
20 una alta variabilidad de composición resultante para una sola composición deseada (desviación resultante / deseada de 0,96 a 0,98 en lugar de 1 en las tres pruebas de aleación n.º 16, 18 y 20).

**[0080]** Los materiales según la invención pueden ser utilizados como mezclas donde cada componente representaría, por ejemplo, de 5 a 20 % del peso total de la mezcla. La formulación de esta mezcla se hace  
25 preferentemente de forma tal que tenga una contribución magnetocalórica general más amplia que la de un solo material, cada componente siendo seleccionado cuidadosamente de modo que su temperatura  $T_{tr}$  esté desplazada con respecto a los otros componentes, como se muestra en el esquema de la figura 5.

**[0081]** Además, los materiales magnetocalóricos según la invención tienen la ventaja de poder regular sus  
30 propiedades mediante intersticiales en un post-tratamiento térmico de difusión, ya que de este modo con el mismo material-precursor se puede producir una amplia variedad de productos diferentes con propiedades magnetocalóricas diferentes, que podrán o no ser asociadas para extender el intervalo de trabajo.

**[0082]** Por lo tanto, la utilización conjunta de los materiales finales n.º 13, 14 y 15 fabricados a partir del mismo  
35 precursor, que en este caso puede ser la aleación n.º 13 ( $La_{13}[(Fe_{0,966}Co_{0,034})_{0,9}Si_{0,1}]_{13}(Co_{0,7}Ni_{0,3})_{0,01}Ca_{0,0012}O_{0,0022}$ ) permite yuxtaponer con recuperación los intervalos de trabajo ( $T_{tr} - \Delta T_{LMH} \rightarrow T_{tr} + \Delta T_{LMH}$ ) de cada uno de los tres materiales, lo que permitirá obtener un enfriamiento magnetocalórico en un intervalo continuo de temperatura entre 230 K y 290 K, pertinente para numerosas aplicaciones de refrigeraciones:

Tabla 6

Aleación N.º	Medidas a 2 T			
	$T_{tr}(K)$	$\Delta T_{LMH}(K)$	$\Delta S_{max}(J/kg.K)$	Intervalo de trabajo en $T_r$ (en K)
13	240	10	13,5	230→250
14	250	20	10	230→270
15	258	32	8	226→290

40 **[0083]** La invención proporciona por tanto un material de alto rendimiento magnetocalórico, capaz de ser producido industrialmente de forma óptima y reproducible mediante ajuste preciso de la composición de los elementos principales a través de la introducción de reductor-estabilizador de las tierras raras, material cuyo rendimiento puede ser regulado a partir de un material precursor mediante un tratamiento térmico de difusión de intersticiales (C, N, H).  
45 Además, los elementos reductores-estabilizadores de las tierras raras no degradan el rendimiento magnetocalórico.

**[0084]** Los materiales según la invención pueden ser utilizados, en particular, para la fabricación de material de refrigeración según la reivindicación 18. En efecto, se ha desarrollado un sistema regenerativo magnético activo. En este sistema, el campo de activación del efecto magnetocalórico es creado por imanes y se mueve alrededor del  
50 material que intercambia las calorías o frigorías con un fluido térmico que fluye en sentido inverso a la operación del campo magnético. Todo esto permite tener en cuenta sistemas de refrigeración termodinámicamente eficaces, industriales o de automoción, por ejemplo.

**[0085]** Por consiguiente, los refrigeradores que utilizan el principio del efecto magnetocalórico pueden ser equipos previstos para la refrigeración doméstica (nevera de particulares), la refrigeración comercial como en los supermercados (banco de refrigeración), la refrigeración industrial (almacén frigorífico), la refrigeración técnica (licuefacción de gas o criogenia) y la refrigeración integrada (componentes o equipos electrónicos).

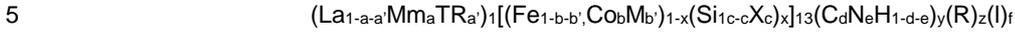
**[0086]** Sin embargo, la integración de los materiales según la invención también es posible en la tecnología de las bombas de calor según la reivindicación 19, con aplicaciones conocidas. De manera extensiva, estos dos tipos de creación / intercambiador de calor (refrigerador, bomba de calor) también pueden ser aplicados al acondicionamiento térmico de vehículos, casas y apartamentos, edificios y plantas industriales de todo tipo.

**[0087]** Además, los materiales según la invención pueden estar protegidos en la superficie de la corrosión acuosa de un fluido térmico eventual mediante un recubrimiento obtenido por cualquier tipo de procedimiento de tipo CVD, PVD, sol-gel, lecho fluidizado, etc.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Aleación Fe-Si-La de composición atómica:



Mm representando una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en una proporción ponderal de 22 a 26 % de La, 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas,

10 TR representando uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano,  
 M representando uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d,  
 X representando un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In,  
 R representando uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K y Na,  
 I representando uno o dos elementos seleccionados entre O y S, con:

15

$$0 \leq a < 0,5 \text{ y } 0 \leq a' < 0,2$$

$$0 \leq b \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b' < 0,4$$

$$0 \leq c \leq 0,5 \text{ y } 0 < d \leq 1$$

$$0 \leq e \leq 1 \text{ y } f \leq 0,1$$

$$0,09 \leq x \leq 0,13 \text{ y } 0,002 \leq y \leq 4$$

$$0,0001 \leq z \leq 0,01$$

20 los subíndices b, d, e, x, y, siendo tales que la aleación cumple además la condición siguiente:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1 \quad \text{Ec.1}$$

$$d * y \geq 0,005 \quad \text{Ec.2}$$

2. Aleación Fe-Si-La según la reivindicación 1, en la que M representa uno o varios elementos  
 25 seleccionados entre el níquel, el manganeso y el cromo.

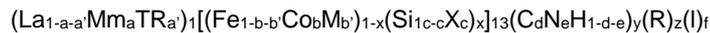
3. Aleación Fe-Si-La según la reivindicación 1 o 2, en la que R representa el calcio.

4. Aleación Fe-Si-La según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que:

30

$$a = 0, a' = 0, b = 0, b' = 0 \text{ y } c = 0.$$

5. Aleación Fe-Si-La según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que TR representa el cerio y / o el itrio.
- 5 6. Aleación Fe-Si-La según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que:
- $$d < 0,01.$$
7. Aleación Fe-Si-La según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que:
- 10  $d \geq 0,7.$
8. Polvo de aleación Fe-Si-La según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya granulometría media es inferior a 1000  $\mu\text{m}$ .
- 15 9. Polvo de aleación Fe-Si-La según la reivindicación 8, cuya granulometría es inferior a 500  $\mu\text{m}$ .
10. Procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo las etapas consistentes en:
- 20 - elaborar un precursor de la aleación definido en las reivindicaciones 1 a 7, de composición atómica:



- Mm representando una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en una proporción ponderal de 22 a 26 % de La, 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas,
- 25 TR representando uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano,
- M representando uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d,
- X representando un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In,
- 30 R representando uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K y Na,
- I representando uno o dos elementos seleccionados entre O y S, con:

$$0 \leq a < 0,5 \text{ y } 0 \leq a' < 0,2$$

$$0 \leq b \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b' < 0,4$$

$$0 \leq c \leq 0,05 \text{ y } 0 < d \leq 0,99$$

$$0 \leq e \leq 1 \text{ y } f \leq 0,1$$

$$0,09 \leq x \leq 0,13 \text{ y } 0,002 \leq y \leq 0,7$$

$$0,0001 \leq z \leq 0,01$$

los subíndices b, d, e, x, y, siendo tales que la aleación cumple además la condición siguiente:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1 \quad \text{Ec.1}$$

$$d * y \geq 0,005 \quad \text{Ec.2}$$

- 5 - fundirlo y solidificarlo en forma de lingote,  
 - realizar en caso necesario una refusión por escoria o al vacío,  
 - fragmentar el lingote en un polvo de partículas,  
 - realizar un tratamiento térmico de homogeneización en el aire o bajo gas protector en la aleación justo antes o después de su fraccionamiento, y
- 10 - realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación, cuya composición es según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

11. Procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según la reivindicación 10, comprendiendo las etapas consistentes en:

- fundir y solidificar dicho precursor en forma de lingote, realizando al menos una de las operaciones siguientes:

- a) mantener el lingote recién solidificado a una temperatura superior a 1300 °C, pero por debajo del punto de fusión, durante al menos 24 horas,  
 b) operar un batido electromagnético durante la colada de lingote y durante la solidificación,  
 c) calentar el lingote después de su primera solidificación a una temperatura superior a 1300 °C de forma tal que vuelva a pasar, al menos parcialmente, al estado líquido y luego solidificarlo nuevamente,

- 25 - fragmentar el lingote en un polvo de partículas,  
 - realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo a, al menos, uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

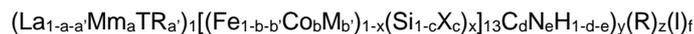
12. Procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, comprendiendo las etapas consistentes en:

- fragmentar dicho lingote en un polvo de partículas de tamaño inferior a 10 mm,  
 - realizar un tratamiento de fragmentación fino y de homogeneización bajo hidrógeno a una temperatura inferior a 300 °C para obtener un polvo de partículas de tamaño inferior a 1000 μm,

- 35 - realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo, a una temperatura inferior a 400 °C, de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

13. Procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo las etapas consistentes en:

- elaborar un precursor de la aleación definido en las reivindicaciones 1 a 7, de composición atómica:



- 45 Mm representando una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en una proporción ponderal de 22 a 26 % de La, 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas,  
 TR representando uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano,  
 50 M representando uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d,  
 X representando un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In,  
 R representando uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K y Na,  
 I representando uno o dos elementos seleccionados entre O y S, con:

$$0 \leq a < 0,5 \text{ y } 0 \leq a' < 0,2$$

$$0 \leq b \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b' < 0,4$$

$$0 \leq c \leq 0,05 \text{ y } 0 < d \leq 0,99$$

$$0 \leq e \leq 1 \text{ y } f \leq 0,1$$

$$0,09 \leq x \leq 0,13 \text{ y } 0,002 \leq y \leq 0,7$$

$$0,0001 \leq z \leq 0,01$$

los subíndices b, d, e, x, y, siendo tales que la aleación cumple además la condición siguiente:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1 \quad \text{Ec.1}$$

$$d * y \geq 0,005 \quad \text{Ec.2}$$

5

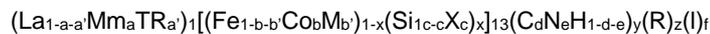
- pulverizarlo en forma fundida, sin previa solidificación, con el fin de obtener un polvo de partículas y,  
 - realizar un tratamiento de difusión en dicho polvo de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

10

14. Procedimiento de fabricación de un polvo de aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo las etapas consistentes en:

- elaborar un precursor de la aleación definido en las reivindicaciones 1 a 7, de composición atómica:

15



Mm representando una mezcla de lantano, cerio, neodimio y praseodimio en una proporción ponderal de 22 a 26 % de La, 48 a 53 % de Ce, 17 a 20 % de Nd y de 5 a 7 % de Pr, dicha mezcla pudiendo contener hasta un 1 % en peso de impurezas,

20

TR representando uno o varios elementos de la familia de tierras raras distintos del lantano,

M representando uno o varios elementos de transición de tipo d de las capas 3d, 4d y 5d,

X representando un elemento metaloide seleccionado entre Ge, Al, B, Ga e In,

R representando uno o varios elementos seleccionados entre Al, Ca, Mg, K y Na,

25

I representando uno o dos elementos seleccionados entre O y S, con:

$$0 \leq a < 0,5 \text{ y } 0 \leq a' < 0,2$$

$$0 \leq b \leq 0,2 \text{ y } 0 \leq b' < 0,4$$

$$0 \leq c \leq 0,05 \text{ y } 0 < d \leq 0,99$$

$$0 \leq e \leq 1 \text{ y } f \leq 0,1$$

$$0,09 \leq x \leq 0,13 \text{ y } 0,002 \leq y \leq 0,7$$

$$0,0001 \leq z \leq 0,01$$

los subíndices b, d, e, x, y, siendo tales que la aleación cumple además la condición siguiente:

$$6,143b(13(1-x)) + 4,437y[1 - 0,0614(d + e)] \geq 1 \quad \text{Ec.1}$$

$$d * y \geq 0,005 \quad \text{Ec.2}$$

5

- solidificarlo en forma de cinta, hilo o polvo de partículas por hipertemple y,  
 - realizar un tratamiento de difusión en dicha cinta, dicho hilo o dicho polvo de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, con el fin de obtener una cinta, un hilo o un polvo de aleación teniendo la composición final deseada.

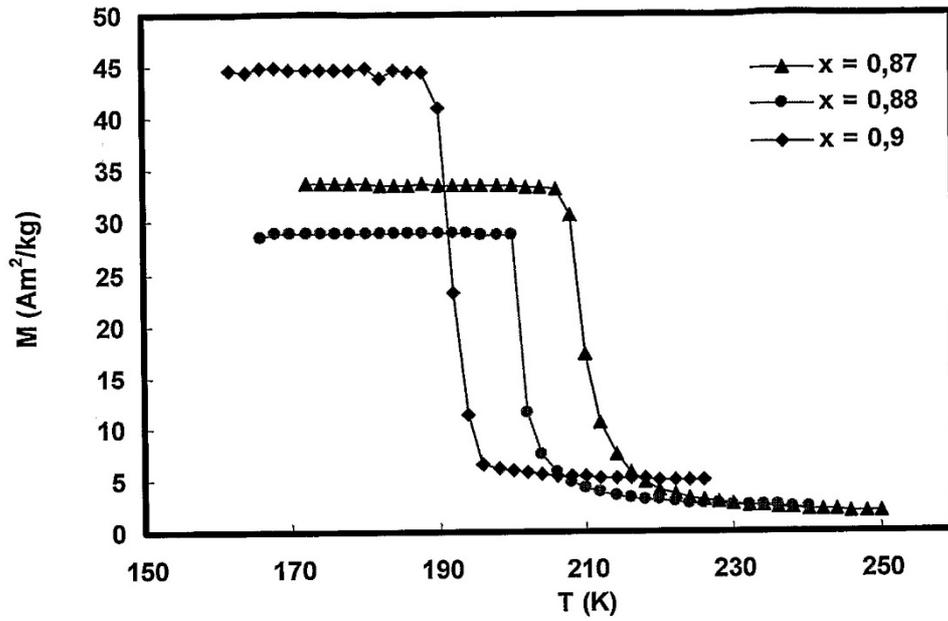
15. Polvo de aleación Fe-Si-La según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo al menos dos aleaciones diferentes A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, seleccionadas de forma tal que las temperaturas de transición T<sub>tr1</sub>, T<sub>tr2</sub> y las anchuras de picos de media altura ΔT<sub>LMH1</sub>, ΔT<sub>LMH2</sub> de sus respectivas curvas de variación de entropía magnética ΔS<sub>m1</sub>(T) y ΔS<sub>m2</sub>(T) sean tales que sus respectivos intervalos de trabajo (T<sub>tr1</sub> - ΔT<sub>LMH1</sub>; T<sub>tr1</sub> + ΔT<sub>LMH1</sub>) y (T<sub>tr2</sub> - ΔT<sub>LMH2</sub>; T<sub>tr2</sub> + ΔT<sub>LMH2</sub>) se solapen.

16. Polvo de aleación según la reivindicación 15, en la que dichas aleaciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son obtenidas a partir del mismo material precursor P sometido a dos tratamientos de difusión diferentes de al menos uno de los elementos seleccionados entre el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno.

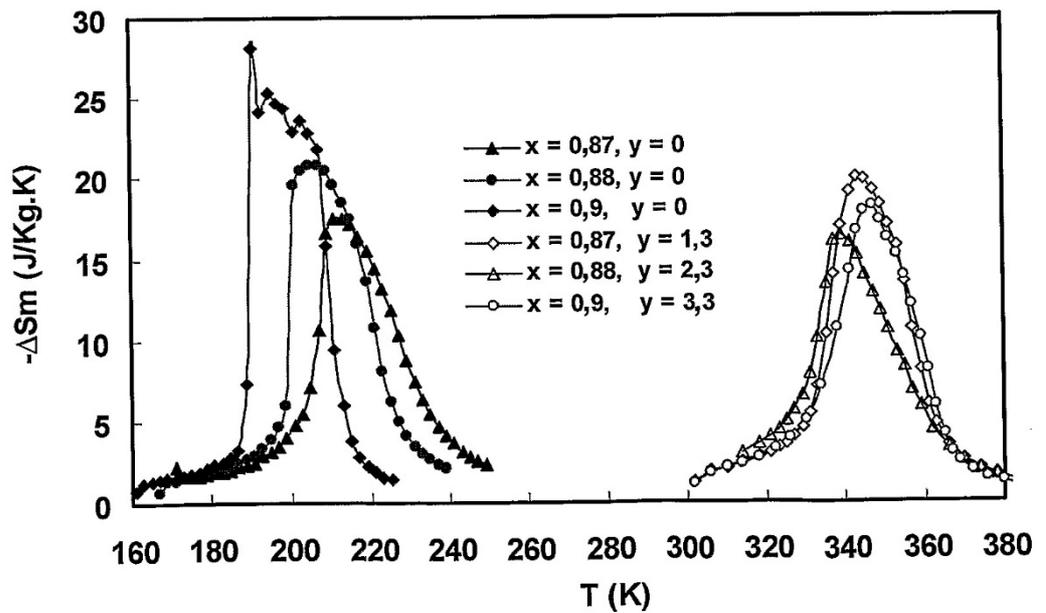
17. Utilización de una aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de un polvo de aleación según cualquiera de las reivindicaciones 8, 9, 15 o 16, para la fabricación de materiales de refrigeración.

25 18. Utilización de una aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de un polvo de aleación según cualquiera de las reivindicaciones 8, 9, 15 o 16 para la fabricación de bombas de calor.

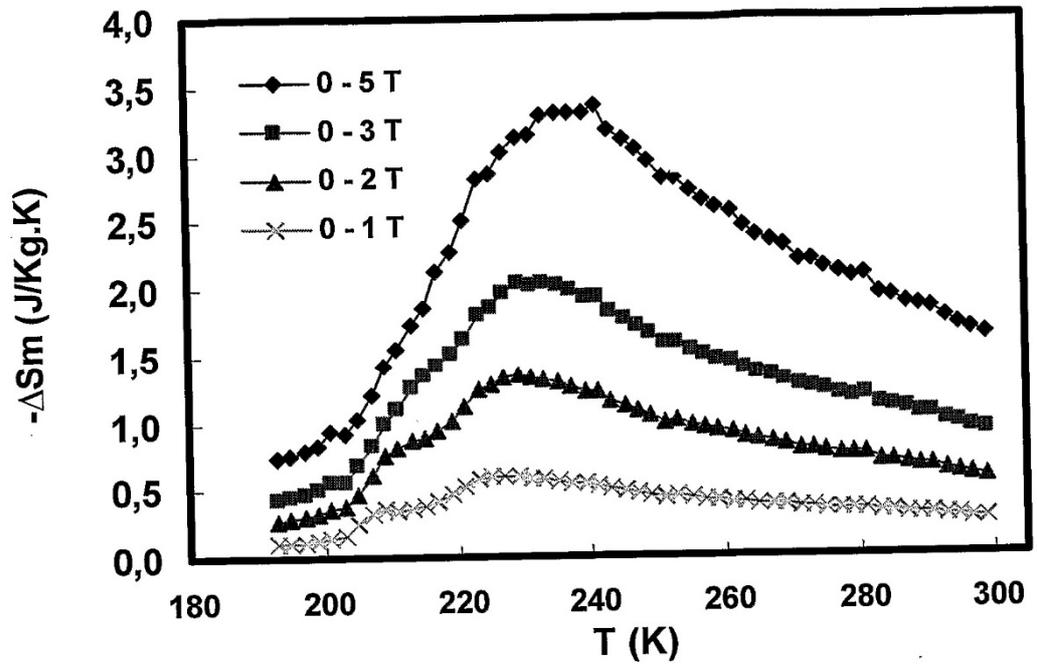
**Figura 1**



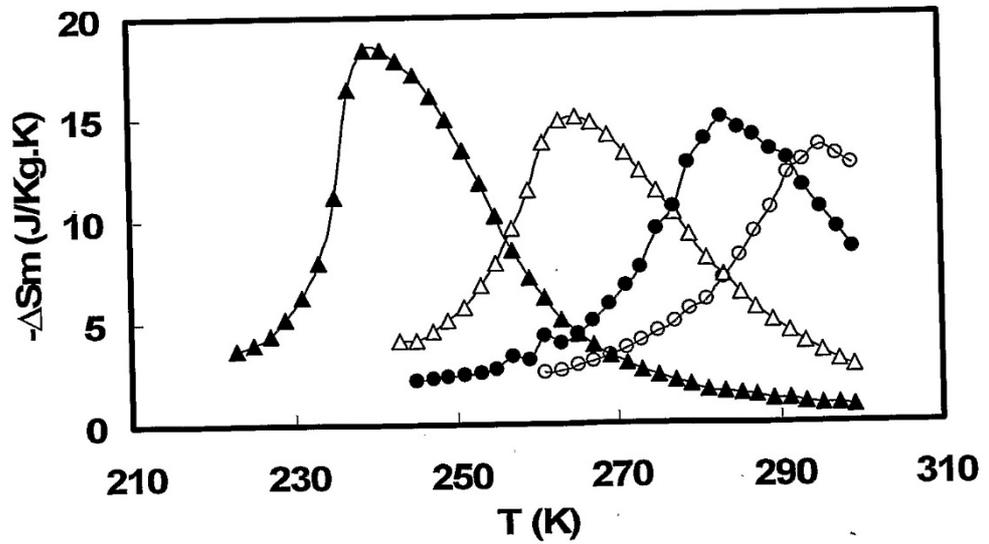
**Figura 2**



**Figura 3**



**Figura 4**



**Figura 5**

