

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245123 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435496**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.04.04 BUP 14/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.20 WUP 21/2024**

(51) MKP:

**C22C 19/03 (2006.01)**

**C22C 1/03 (2006.01)**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**RAFAŁ WRÓBLEWSKI, Warszawa, PL**

**BARTOSZ MICHAŁSKI, Warszawa, PL**

**MARCIN LEONOWICZ, Warszawa, PL**

**ŁUKASZ ŹRÓDOWSKI, Warszawa, PL**

**JAKUB CIFTCI, Warszawa, PL**

**BARTŁOMIEJ REDA, Targówka, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera oraz zastosowanie recyklatu niklowego**

**PL 245123 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania magnetokalorycznego stopu Heuslera o wysokiej zmianie entropii magnetycznej, w temperaturze pokojowej, przy wykorzystaniu recyklatu nikłowego otrzymanego podczas procesu wodorowania magnezów neodymowych.

Podczas namagnesowania wielu materiałów następuje wzrost ich temperatury na skutek spadku entropii magnetycznej. Zjawisko to jest odwracalne i podczas adiabatycznego rozmagnesowania następuje wzrost entropii magnetycznej i spadek temperatury materiału. Efekt ten nazywany jest efektem magnetokalorycznym, a materiały, w których efekt ten jest wyraźny nazywa się materiałami magnetokalorycznymi.

Praktycznym zastosowaniem materiałów tego typu są urządzenia chłodnicze, szczególnie pracujące w temperaturach kriogenicznych. Zaletą urządzeń chłodniczych wykorzystujących materiały magnetokaloryczne, względem innych urządzeń chłodniczych, jest całkowity brak elementów ruchomych i bardzo wysoka sprawność. Czyni to z nich ekologiczną alternatywę dla systemów wykorzystujących gazy chłodnicze oraz niezbędny element dla wielu stanowisk kriogenicznych. Obecnie prowadzone są prace nad wykorzystaniem ich w produkcji masowej urządzeń chłodniczych dla przemysłu i ludności.

Głównym ograniczeniem w masowym wdrożeniu urządzeń chłodniczych opartych o efekt magnetokaloryczny jest cena materiałów wykazujących gigantyczny efekt magnetokaloryczny. Najsilniejszy efekt magnetokaloryczny wykazują materiały zawierające metale ziem rzadkich, takie jak lantan czy gadolin. Ponadto wymagana jest zazwyczaj bardzo wysoka czystość materiałów stopowych, ponieważ efekt magnetokaloryczny jest silnie zależny od składu. Typowo materiały magnetokaloryczne otrzymuje się z pierwiastków o czystości powyżej 99,9%, co jest kosztowne zarówno od strony materiałowej, jak i procesowej.

Sposobem na obniżenie kosztów stopów zawierających na przykład lantan jest wykorzystanie go razem z innymi pierwiastkami ziem rzadkich. Pozwala to uniknąć kosztownej procedury rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich. Taki sposób opisano w dokumencie patentowym WO2013007212 dla stopu LaFeSi. Dodatek pierwiastków innych niż metale ziem rzadkich powoduje jednak istotne pogorszenie właściwości materiału.

Inną grupą materiałów magnetokalorycznych, niewykorzystujących drogich i strategicznie trudno dostępnych pierwiastków ziem rzadkich są stopy Heuslera, szczególnie stopy z układu  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ti}$ ). Stopy takie są otrzymywane głównie na drodze przetopu czystych pierwiastków i odlewania do form. Przykładowo, niskokosztowe, szybkochłodzone materiały magnetokaloryczne zostały opisane w amerykańskim dokumencie patentowym US20190214169. Wadą tego układu jest wysoka wrażliwość na zanieczyszczenia stopowe, przez co materiały tego typu wytwarzane są z czystych i bardzo drogich pierwiastków.

Znane są magnesy neodymowe, wytwarzane z połączenia neodymu, żelaza i boru o składzie  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Magnesy takie wytwarza się metodami metalurgii proszków, czyli prasowania sproszkowanych komponentów w polu magnetycznym w podwyższonej temperaturze. Neodym jest pierwiastkiem bardzo aktywnym chemicznie, więc magnesy te powlekane są warstwami ochronnymi, najczęściej warstwą nikłową. Magnesy neodymowe są wykorzystywane m.in. w licznych urządzeniach elektronicznych np. w dyskach twardych komputerów czy sprzęcie medycznym, a w konsekwencji są obecne także w złomie elektronicznym. Neodym i inne metale ziem rzadkich obecne w magnesach neodymowych znajdują się na liście metali strategicznych i szczególnie ważnych z punktu widzenia odzysku, w związku z tym poddaje się je procesowi recyklingu, m.in. metodą wodorowania. Pozostałością po tym procesie są nikłowe powłoki zanieczyszczone neodymem i żelazem. W tradycyjnym procesie recyklingu i rafinacji materiał ten podlega dalszemu, kosztownemu oczyszczeniu. W obecnym wynalazku recyklat nikłowy otrzymany podczas procesu wodorowania magnezów neodymowych został zastosowany w procesie wytwarzania magnetokalorycznego stopu Heuslera o wysokiej zmianie entropii magnetycznej.

Sposób otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera o składzie  $\text{Ni}_x\text{Mn}_y(\text{X})_{1-x-y}(\text{Y})_z$ , gdzie X oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Ga, Al, Ti, a Y oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Fe, Nd,  $1 \leq x/y \leq 3$ ,  $0 \leq z \leq 0,02$ , według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako źródło niklu stosuje się recyklat nikłowy otrzymany podczas procesu wodorowania magnezów neodymowych typu  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  pokrytych powłoką nikłową, o zawartości Fe i Nd łącznie 0–2% mas. Recyklat nikłowy przetapia się z Mn oraz co najmniej jednym metalem wybranym spośród: Ga, Al, Ti oraz ewentualnie z Ni.

Korzystnie recyklat nikłowy stosuje się w takiej ilości, aby co najmniej 50% Ni w stopie pochodziło z recyklatu nikłowego.

Korzystnie stosuje się Mn, Ga, Al, Ti w postaci proszku o czystości powyżej 99,9%.

Korzystnie stosuje się Ni w postaci proszku o czystości powyżej 99%.

Korzystnie recyklat nikłowy przetapia się z pozostałymi składnikami stopu metodą indukcyjną, a następnie poddaje się wyżarzaniu w temperaturze od 600°C do 950°C, w czasie od 6 h do 48 h. Wyżarzanie ma na celu ujednorodnienie stopu.

W sposobie według wynalazku stosuje się recyklat nikłowy otrzymany jako odpad w procesie wodorowania magnezów neodymowych, przy czym korzystnie proces wodorowania prowadzi się w temperaturze od 20°C do 550°C, przy ciśnieniu od 20 kPa do 300 kPa, w czasie od 1 h do 12 h. Korzystnie stosuje się recyklat nikłowy o rozmiarze ziarna nie większym niż 500 mikrometrów, oczyszczony z luźnych pozostałości materiału magnetycznie twardego.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie recyklatu nikłowego stanowiącego odpad z procesu wodorowania magnezów neodymowych typu  $Nd_2Fe_{14}B$  pokrytych powłoką nikłową do otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera o składzie:  $Ni_xMn_y(X)_{1-x-y}(Y)_z$ , gdzie X oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Ga, Al, Ti, a Y oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Fe, Nd,  $1 \leq x/y \leq 3$ ,  $0 \leq z \leq 0,02$ .

Zastosowanie odpadów poprzemysłowych w postaci recyklatu nikłowego otrzymanego w procesie wodorowania magnezów neodymowych do produkcji materiałów magnetokalorycznych pozwala na ekonomiczne wprowadzenie jednego ze składników stopu. Ponadto, w przypadku, gdy w recyklicie obecny jest neodym i/albo żelazo, uzyskuje się poprawę właściwości stopu. Dodatek neodymu hamuje rozrost ziarna podczas krystalizacji materiału magnetokalorycznego. Dzięki temu pierwiastek uważany pierwotnie za zanieczyszczenie pozwala uzyskać drobniejsze ziarno i umacnia kruchą fazę Heuslera. Przekłada się to bezpośrednio na wytrzymałości wymienników ciepła poddawanych cyklicznemu obciążeniu termicznemu i polem magnetycznym. Równoległe druga domieszka w postaci żelaza obniża temperaturę  $M_s$  (martenzyt start), co pozwala efektywnie wykorzystać materiał w temperaturze pokojowej.

Kontrola zawartości pierwiastków stopowych odbywa się przez zmianę udziału niklu o czystości powyżej 99% do recyklatu nikłowego otrzymanego w procesie wodorowania magnezów neodymowych. Zmiana udziału recyklatu do czystego niklu pozwala uzyskać serię materiałów gradientowych o projektowanych właściwościach.

Zastosowanie recyklatu nikłowego uznawanego powszechnie jako półprodukt zdatny jedynie do dalszego oczyszczenia pozwala jednocześnie obniżyć koszty produkcji i polepszyć właściwości materiału. Metoda ta w znaczący sposób odbiega od stosowanego rutynowo przetwarzania pierwiastków czystych, a także od stosowanego rutynowo cyklu produkcyjnego zawierającego rafinację pierwiastków stopowych.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

#### Przykład 1

Magnesy neodymowe typu  $Nd_2Fe_{14}B$  pokryte powłoką nikłową poddaje się procesowi wodorowania w temperaturze 500°C, przy ciśnieniu 100 kPa, w czasie 5 godzin. Recyklat nikłowy, będący odpadem po procesie wodorowania, oczyszcza się mechanicznie z nadmiaru luźnych pozostałości materiału magnetycznie twardego przez przesiewanie na sicie o gradacji 500 mikrometrów. W uzyskanym recyklicie zawartość Fe i Nd wynosi łącznie 2% at. W celu przygotowania stopu o masie 200 g i składzie nominalnym  $Ni_{0,5}Mn_{0,3}Ga_{0,18}Fe_{0,02}$  recyklat nikłowy o masie 98,2 g miesza się z proszkiem Mn w ilości 55,15 g i proszkiem Ga w ilości 46,65 g. Całość przetapia się indukcyjnie w tyglu ceramicznym, a następnie poddaje wyżarzaniu w temperaturze 800°C i w czasie 48 godzin. Otrzymany stop charakteryzuje się szerokim zakresem zachodzenia przemiany magnetostrukturalnej. Optimum zmiany entropii magnetycznej występuje w temperaturze około 340 K, zmiana entropii magnetycznej wynosi -0.8 J/kgK, a zdolność chłodnicza RC wynosi -34 J/kg. Wyniki te zostały uzyskane dla pola magnetycznego o natężeniu 120 kA/m (1.4 Tesla).

#### Przykład 2

Magnesy neodymowe typu  $Nd_2Fe_{14}B$  pokryte powłoką nikłową poddaje się procesowi wodorowania w temperaturze 500°C, przy ciśnieniu 100 kPa, w czasie 5 godzin. Recyklat nikłowy, będący odpadem po procesie wodorowania, oczyszcza się w płuczce ultradźwiękowej z nadmiaru z luźnych pozostałości materiału magnetycznie twardego. W uzyskanym recyklicie łączna zawartość Fe i Nd wynosi 0,5% at. W celu przygotowania stopu o masie 200 g i składzie nominalnym  $Ni_{0,5}Mn_{0,3}Ga_{0,195}Fe_{0,005}$  recyklat nikłowy o masie 98,2 g, miesza się z proszkiem Mn w ilości 55,15 g i proszkiem Ga w ilości

46,65 g. Całość przetapia się indukcyjnie w tyglu ceramicznym, a następnie poddaje wyżarzaniu w temperaturze 800°C i w czasie 48 godzin. Otrzymany stop charakteryzuje się szerokim zakresem zachodzenia przemiany magnetostrukturalnej. Optimum zmiany entropii magnetycznej występuje w temperaturze około 350 K, zmiana entropii magnetycznej wynosi -0.9 J/kgK, a zdolność chłodnicza RC wynosi -52 J/kg. Wyniki te zostały uzyskane dla pola magnetycznego o natężeniu 1 120 kA/m (1.4 Tesla).

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera o składzie  $Ni_xMn_y(X)_{1-x-y}(Y)_z$ , gdzie X oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Ga, Al, Ti, a Y oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Fe, Nd,  $1 \leq x/y \leq 3$ ,  $0 \leq z \leq 0,02$ , na drodze przetopu składników, **znamienny tym**, że jako źródło niklu stosuje się recyklat niklowy otrzymany podczas procesu wodorowania magnezów neodymowych typu  $Nd_2Fe_{14}B$  pokrytych powłoką niklową, o zawartości Fe i Nd łącznie 0–2% mas., który przetapia się z Mn oraz z co najmniej jednym metalem wybranym spośród: Ga, Al, Ti oraz ewentualnie z Ni.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że recyklat niklowy stosuje się w takiej ilości, aby co najmniej 50% Ni w stopie pochodziło z recyklatu niklowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się Mn, Ga, Al, Ti w postaci proszku o czystości powyżej 99,9%.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się Ni w postaci proszku o czystości powyżej 99%.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że recyklat niklowy przetapia się z pozostałymi składnikami stopu metodą indukcyjną, a następnie poddaje się wyżarzaniu w temperaturze od 600°C do 950°C.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że wyżarzanie prowadzi się w czasie od 6 h do 48 h.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako recyklat niklowy stosuje się recyklat otrzymany jako odpad w procesie wodorowania magnezów neodymowych prowadzonym w temperaturze od 20°C do 550°C, przy ciśnieniu od 20 kPa do 300 kPa, w czasie od 1 h do 12 h.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się recyklat niklowy o rozmiarze ziarna nie większym niż 500 mikrometrów.
9. Zastosowanie recyklatu niklowego stanowiącego odpad z procesu wodorowania magnezów neodymowych typu  $Nd_2Fe_{14}B$  pokrytych powłoką niklową do otrzymywania magnetokalorycznych stopów Heuslera o składzie:  $Ni_xMn_y(X)_{1-x-y}(Y)_z$ , gdzie X oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Ga, Al, Ti, a Y oznacza co najmniej jeden z pierwiastków wybranych spośród Fe, Nd,  $1 \leq x/y \leq 3$ ,  $0 \leq z \leq 0,02$ , przy czym stosuje się recyklat niklowy o zawartości Fe i Nd łącznie 0–2% mas.