



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00700**

(22) Data de depozit: **19.09.2014**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2015 BOPI nr. 6/2015

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN
CLUJ-NAPOCA, STR. MEMORANDUMULUI
NR. 28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• CHICINAȘ IONEL, STR. GODEANU NR. 8,
AP. 7, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• MARINCA TRAIAN FLORIN,
STR. MOȘILOR NR. 35, AP. 1E,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• POPA FLORIN, ALEEA 1 MAI, BL. B2,
SC. 2, AP. 9, HUEDIN, CJ, RO;
• NEAMȚU BOGDAN VIOREL, NR. 197,
SAT GELU, COMUNA TEREBEȘTI, SM, RO

(54) PULBERE NANOSTRUCTURATĂ DE TIPUL PERMALLOY (SUPERMALLOY) RHOMETAL ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o pulbere compozită nanocristalină, de tipul pseudo "core-shell" și la un procedeu de obținere a acesteia, pulberea fiind utilizată la fabricarea miezurilor magnetice, cu proprietăți de material magnetic moale și rezistivitate electrică ridicată, care lucrează în curent alternativ la frecvențe medii. Pulberea conform invenției este constituită din particule compozite care au un miez din aliaj de tipul Permalloy - Ni_3Fe sau Supermalloy - $79\text{Ni}16\text{Fe}5\text{Mo}$, % masice, cu structură nanocristalină, și un strat exterior cvasicontinuu de particule fine de Fe carbonil, sudate de particulele de pulbere Permalloy printr-un tratament termic specific, în urma căruia apare o interfață $64\text{Fe}36\text{Ni}$, % masice, între miez și stratul exterior. Procedeu conform invenției constă în realizarea unui amestec mecanic, format din pulbere nanocristalină de Ni_3Fe cu granulație mare, și pulbere de Fe carbonil cu granulație mică, cuprinsă între $6\text{...}9\text{ }\mu\text{m}$, cu raportul maselor cuprins între $92/8\text{...}60/40$, cantitatea necesară de amestec fiind omogenizată pe cale umedă sau uscată, compactată la presiuni cuprinse în intervalul $300\text{...}600\text{ MPa}$, urmată de un tratament termic în

atmosferă protejată de argon, timp de 1 h, la o temperatură de $400\text{...}550^\circ\text{C}$, apoi amestecul de pulberi este măcinat ușor prin mojarare, și cernut printr-o sită cu ochiuri de $40\text{ }\mu\text{m}$.

Revendicări: 3
Figuri: 13

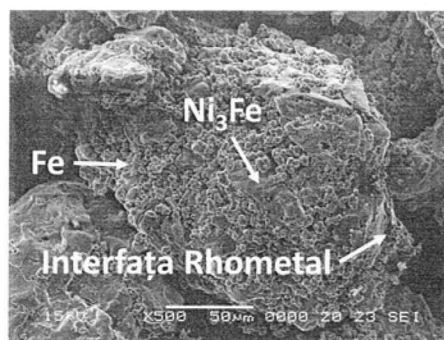


Fig. 1



PULBERE NANOSTRUCTURATĂ DE TIPUL PERMALLOY(SUPERMALLOY)/RHOMETAL SI PROCEDEU DE OBTINERE

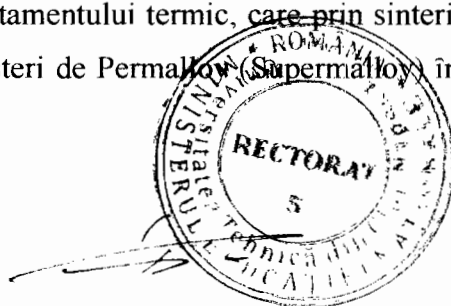
Invenția se referă la o pulbere compozită nanocristalină de tipul pseudo „core-shell”, precum și la procedeul de obținere a acestei pulberi. Pulberea este formată din particule compozite care au un miez din aliaj de tipul Permalloy (Ni_3Fe) sau Supermalloy ($79\text{Ni}16\text{Fe}5\text{Mo}$, % masice), cu structură nanocristalină și un strat exterior format din aliaj bogat în Fe, la compoziția aliajului clasic Rhometal ($64\text{Fe}36\text{Ni}$, % masice), obținut prin microaliere. Procedeul de obținere constă în principal în supunerea unui amestec de pulberi grobe de Permalloy (Supermalloy) și pulberi fine de Fe carbonil unor tratamente termice la temperatură și durată date în scopul obținerii prin microaliere la interfața dintre particule a unui strat de Fe-Ni la compoziția aliajului Rhometal, cu rezistivitate electrică ridicată.

Aliajele policristaline din sistemul Ni-Fe, cu o compoziție de 50-80 % Ni sunt generic cunoscute ca aliaje Permalloy. Compusul intermetallic Ni_3Fe este unul din aceste aliaje cu excelente proprietăți de material magnetic moale (magnetizare bună, permeabilitate magnetică foarte mare), datorită faptului că în jurul acestei compoziții constantele de magnetostricțiune și de anizotropie magnetocristalină trec prin zero [1]. Alierea mecanică s-a dovedit o tehnică potrivită pentru obținerea compusului intermetalic Ni_3Fe în stare nanocristalină [2], cât și a aliajelor de tip Supermalloy [3]. Pulberile nanocristaline de tipul Ni_3Fe au fost folosite pentru a realiza materiale compozite de tipul pulbere feromagnetică-dielectric [4]

Creșterea conținutului de Fe în aliajele Ni-Fe duce la creșterea rezistivității electrice, cea mai mare rezistivitate electrică fiind pentru un conținut de 64 % Fe, compoziție la care s-a dezvoltat aliajul clasic numit Rhometal [1, 5]. Dezvoltarea unui material compozit de tipul Permalloy/Rhometal, în care clusteri de Permalloy (Supermalloy) să fie acoperiți cu un strat subțire de aliaj Rhometal ar putea combina caracteristicile magnetice foarte bune ale Permalloy-ului cu rezistivitatea ridicată a aliajului Rhometal.

Scopul obținerii acestei pulberi pseudo „core-shell” este de a fi utilizate la fabricarea miezurilor magnetice cu proprietăți bune de material magnetic moale și în același timp cu o rezistivitate electrică ridicată, pentru a putea fi utilizate în curent alternativ la frecvențe medii.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a obține pulberi pseudo „core-shell” cu un miez de Permalloy (Supermalloy) și un strat exterior format din particule de aliaj Fe-Ni, cu compoziție variabilă, sudate prin difuzie în timpul tratamentului termic, care prin sinterizare să conducă la obținerea unei structuri formate de clusteri de Permalloy (Supermalloy) într-o rețea de aliaj Rhometal.

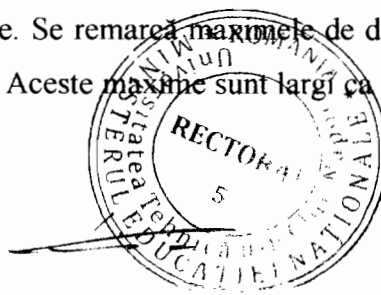


Pulbere nanostructurată de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal, conform invenției, constă din particule nanocristaline de aliaj Permalloy sau Supermalloy, obținute prin aliere mecanică, acoperite cu un strat cvasi continuu de particule fine de pulbere de Fe carbonil, sudate de particulele de pulbere Permalloy (Supermalloy) în urma procesului de difuzie, care are loc în timpul unui tratament termic, și o interfață de aliaj Fe-Ni, la compoziția medie a aliajului Rhometal.

Procedeul de obținere a pulberii nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal, conform invenției, constă din urmatorul itinerar tehnologic: calcul compoziție amestec pulberi de Ni_3Fe (Permalloy) sau Supermalloy și pulberi de Fe carbonil, omogenizare pulberi, cernere pulbere Ni_3Fe (Permalloy) sau Supermalloy și selectarea fracțiilor granulometrice grobe ($> 40 \mu\text{m}$ sau $> 90 \mu\text{m}$), omogenizare amestec pulberi cu sau fără surfactant, tratament termic timp de 1-2 ore la temperaturi de 400-600 °C, caracterizare pulberi (Varianta I a procedului), sau: calcul compoziție amestec pulberi de Ni_3Fe (Permalloy) sau Supermalloy și pulberi de Fe carbonil, omogenizare pulberi, cernere pulbere Ni_3Fe (Permalloy) sau Supermalloy și selectarea fracțiilor granulometrice grobe ($> 40 \mu\text{m}$ sau $> 90 \mu\text{m}$), omogenizare amestec pulberi cu sau fără surfactant, presare pulberi la presiuni de 300-600 MPa, tratament termic al compactelor crude timp de 1-2 ore la temperaturi de 400-600 °C, mojarare compacte tratate termic, cernere pulbere astfel obținută pentru eliminarea particulelor de Fe, nesudate de particulele de Permalloy (Supermalloy), caracterizare pulberi (Varianta II a procedului).

Invenția va fi prezentată în continuare în mod detaliat:

Ca materii prime se folosesc pulberi de Fe și pulberi nanocristaline de Permalloy (Ni_3Fe) și Supermalloy (79Ni16Fe5Mo, % masice). Pulberea de fier utilizată a fost pulbere comercială obținută prin metoda carbonil de puritate $> 99,5 \%$ și cu o granulație cuprinsă între 6 și 9 μm . Pulberile nanocristaline de Permalloy și Supermalloy au fost obținute prin aliere mecanică umedă și uscată. În cazul pulberilor de Ni_3Fe (Permalloy) s-au utilizat pulberi elementale de Ni (carbonil) și Fe (NC100.24) în raport masic de 3 la 1. Pentru sinteza de pulberi de Supermalloy s-au utilizat pulberi elementale comerciale de Ni, Fe și Mo în raport masic de 79:16:5. Pulberile precursorale aliajelor Permalloy și Supermalloy au fost omogenizate timp de 15 minute în aparatul de tip Turbula, după care au fost supuse procedului de aliere mecanică utilizând o moară planetară de mare energie. Timpul de aliere/măcinare a fost de 2 până la 8 ore. În figura 1 este prezentată o difracție de raze X pentru o probă de Ni_3Fe obținută după 8 ore de măcinare. Se remarcă maximele de difracție caracteristice structurii cubice a compusului intermetalic. Aceste maxime sunt largi ca urmare



a structurii nanocristaline (aproximativ 11-12 nm dimensiune de cristalit). Dimensiunea medie a cristalitelor particulelor de Permalloy și Supermalloy obținută pentru toți timpii de măcinare a fost de 8 - 20 nm. Dimensiunea particulelor de Permalloy (Supermalloy) obținute prin aliere mecanică a fost mai mică de 200 μm după cum se poate remarca din figura 2, unde este prezentată distribuția granulometrică a unei probe de Permalloy obținută după 8 ore de măcinare. Morfologia pulberilor poate fi observată în figura 3 unde este prezentată o imagine obținută cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj pe o probă de Permalloy sintetizată după 8 ore de aliere mecanică. Se poate remarca forma poliedrală neregulată a particulelor, precum și dimensiuni ale particulelor de la câțiva micrometri la zeci de micrometri.

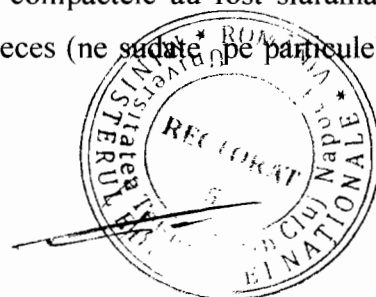
Pulberea nanocristalină de Permalloy și Supermalloy a fost cernută, clasele granulometrice mai mici de 40 μm (sau 90 μm) fiind eliminate. Pentru obținerea pulberilor compozite s-au utilizat pulberi de aliaj cu dimensiunea particulelor mai mare de 40 μm și cu dimensiunea mai mare de 90 μm . Astfel se poate controla dimensiunea particulelor nanostructurate. Pentru obținerea amestecurilor de plecate s-au folosit un raport masic aliaj (Permalloy sau Supermalloy)/Fe cuprins între 92/8 și 60/40. Cantitățile de pulberi necesare au fost cântărite cu balanța analitică Precisa. S-au utilizat două tipuri de omogenizări ale acestor amestecuri: uscată și umedă. În cazul omogenizării uscate pulberile cântărite în prealabil au fost omogenizate timp de 15 minute într-un aparat de tip Turbula. În cazul omogenizării umede, pulberile de start (aliaj Ni-Fe și pulbere elementală de Fe) au fost omogenizate cu ajutorul mojarului cu pistil (ambele din agat) utilizând un surfactant.

Pulberile compozite microaliante au fost obținute prin două itinerare tehnologice:

Varianta I. Amestecurile de pulberi obținute prin cele două tipuri de omogenizări au fost supuse tratamentului termic pentru a obține interfata de aliaj Rhometal, apoi cernute cu sita de 40 μm pentru eliminarea particulelor de Fe în exces (ne sudate pe particulele de Ni_3Fe).

Varianta II. Amestecurile de pulberi obținute prin cele două tipuri de omogenizări au fost mai întâi compactate pentru a intensifica difuzia la interfața dintre particulele de Ni_3Fe sau Supermalloy și particulele de Fe, compactele astfel obținute au fost supuse tratamentului termic, apoi măcinate (sfărâmate) cu ajutorul mojarului cu pistil și apoi cernute cu sita de 40 μm pentru eliminarea particulelor de Fe în exces.

Compactele crude s-au obținut prin presarea amestecurilor de pulberi Permalloy (Supermalloy)/Fe obținute prin cele două metode descrise anterior. Presiunile de compactizare au variat între 300 și 600 MPa. După tratamentul termic compactele au fost sfărâmate în mojarul cu pistil pentru eliminarea particulelor de Fe în exces (ne sudate pe particulele de Ni_3Fe).



Pulberile omogenizate și compactele crude au supuse tratamentului termic într-un cuptor tubular utilizând ca atmosferă protectoare Argonul (evitarea oxidării în timpul tratamentului termic de microaliere). Temperaturile tratamentului termic de microaliere au fost cuprinse între 400 și 600 °C. Timpul de menținere la temperatura tratamentului termic a fost de 1 oră.

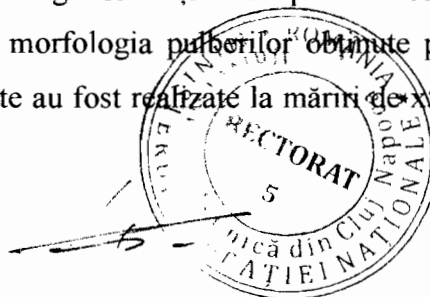
Testele tehnologice au arătat în toate variantele obținerea unei pulberi nanstructurate de tipul pseudo „core-shell” formată din particule compozite care au un miez din aliaj de tipul Ni_3Fe (Permalloy) sau Superalloy (79Ni16Fe5Mo, % masice), cu structură nanocristalină și un strat exterior format din aliaj bogat în Fe, la compoziția aliajului clasic Rhometal, obținut prin microaliere.

Exemplul 1.

S-a preparat un amestec de compoziție 87,8 % pulbere Ni_3Fe (granulație > 90 μm) și 12,2 % pulbere Fe carbonil (6-9 μm) omogenizat cu ajutorul mojarului și a pistilului utilizând acetona ca surfactant. Amestecul de pulberi a fost tratat termic la temperatura de 600 °C timp de 1 oră. După tratamentul termic amestecul de pulbere a fost cernut prin sita de 40 μm , pentru a elimina eventualele particule de Fe, nesudate de particulele de Ni_3Fe . S-a obținut prin aliere la interfață o pulbere compozită de tipul Permalloy/Rhometal. În figura 4 se poate observa morfologia particulelor compozite microaliate și sunt identificate cele trei zone Fe, Ni_3Fe și interfața de tip Rhometal. Distribuția la suprafața unei particule tratate termic a elementelor chimice Fe și Ni este prezentată în figura 5. Se remarcă faptul că, particula nanostructurată este acoperită aproape în totalitate la suprafață cu particule fine de Fe, elementul Ni nefiind prezent în acele zone. Nichelul este prezent doar în anumite zone, zone care sunt reduse ca număr. Acest fapt subliniază a bună acoperire a particulei cu un strat de fier.

Exemplul 2

S-a preparat un amestec de compoziție 69,5 % pulbere Ni_3Fe (granulație > 40 μm) și 30,5 % pulbere Fe carbonil (6-9 μm). Amestecul de pulberi a fost omogenizat în omogenizatorul spațial de tip Turbula timp de 15 minute. S-au obținut din acest amestec compacte crude prin presare 600 MPa. Compactele crude au fost tratate termic în atmosferă de argon la temperatura de 550 °C timp de 1 oră, apoi au fost sfărâmițate în mojar. Pulberea rezultată după mojarare a fost cernută prin sita de 40 μm , pentru a elimina eventualele particule de Fe, nesudate de particulele de Ni_3Fe . În figurile 6 și 7 se poate observa morfologia unor astfel de pulberi care este similară cu morfologia pulberilor obținute prin celelalte rute de sinteză întrebuintate. Imaginile prezentate au fost realizate la mărirea de x500



și x1.000 cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj. În figura 8 este prezentată harta de distribuție a elementelor chimice Ni și Fe pe o particulă nanostructurată obținută după cum am menționat mai sus. Se remarcă o foarte bună acoperire cu fier a particulei, lucru reliefat de către prezența quasi-continuă a fierului pe suprafața particulei și prezența doar a câtorva insulițe de Ni. În figura 9 este prezentată analiza elementală pe o linie de la interfața Permalloy-Fe. În figură sunt indicate cele două faze principale din pulberea nanostructurată, precum și zona de interfață dintre cele două particule, zona unde se formează faza Rhometal. Pe această linie analizată se remarcă o variație a concentrației de Fe și Ni la zona de contact dintre cele două faze, indicând formarea fazei Rhometal. În figura 10 sunt prezentate difracțiile de raze X realizate pe pulberile nanostructurate cu 30,5 % Fe după tratamente termice la 400, 450, 500 și 550 °C timp de o oră. Se remarcă prezența celor două structuri: una cu baza Ni și una cu baza Fe independent de temperatură. În figura 11 se poate remarca faptul că raportul între maximele de difracție ale celor două structuri se modifică în funcție de temperatura tratamentului termic. Acest lucru indică clar o schimbare a raportului între cele două structuri, adică o interdifuzie între cele două faze. Dimensiune de cristalit pentru Permalloy crește odată cu creșterea temperaturii tratamentului termic până la 550 °C după cum se poate remarca în figura 12. După tratamentul termic de microaliere de la 550 °C faza Permalloy are cristalitele tot în domeniul nano, adică 21 nm. Acest lucru indică clar preservarea structurii nano- după procesul de microaliere.

Exemplul 3

S-a utilizat un raport de masă al fazelor inițiale Permalloy/Fe de 87,8/12,2. Pulberea compozita de tipul pseudo „core-shell” a fost obținută prin itinerarul: omogenizare uscată-presare - tratament termic de microaliere – sfărâmare - cernere. În figura 13 și respectiv în figura 14 sunt prezentate analizele elementale punctuale realizate cu ajutorul microanalizei cu raze X. În figura 13 sunt prezentate punctele analizate, iar în figura 14 sunt date sub formă tabelară concentrațiile celor două elemente, Ni și Fe. Pentru punctul 3 din analiză se observă o concentrație pentru Ni și Fe ce corespunde aliajului Rhometal. Acest lucru vine să confirme încă odată formarea unei interfețe de Rhometal între Permalloy și Fe prin tratament termic. Pulbere nanostructurată de tipul Permalloy(Supermalloy)/Rhometal si procedeul de obținere, conform invenției, asigură următoarele avantaje:

- pulberea nanostructurată de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal este formată din particule compozite care au un miez din aliaj de tipul Permalloy sau Supermalloy, cu structură nanocristalină și un strat exterior format din particule fine de Fe sau aliaj bogat în Fe, poate fi

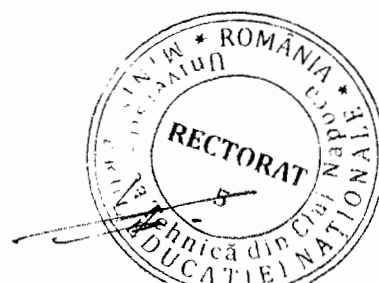


manipulată fără riscul de a se produce segregări ale particulelor componente, acestea fiind sudate în urma difuziei;

- pulberea nanostructurată de tipul Permalloy(Supermalloy)/Rhometal permite obținerea de miezuri magnetice compozite formate din particule de Permalloy (Supermalloy) într-o matrice de aliaj Fe-Ni la o compoziție medie a aliajului Rhometal, cu foarte bune proprietăți magnetice (permeabilitate magnetică, magnetizare) și cu rezistivitate electrică mare.
- un itinerariu tehnologic relativ simplu de obținere a pulberilor nanostructurate.
- nu necesită o aparatură complexă.
- un control al dimensiunii particulelor nanostructurate.
- un control al dimensiunii interfeței.

BIBLIOGRAFIE

1. B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, New Jersey, 2nd ed., IEEE Press & Wiley, 2009.
2. I. Chicinaș, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 34–40.
3. O. Isnard, V. Pop, I. Chicinaș, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 1535–1538
4. H.L. Seet, X.P. Li, Z.J. Zhao, L.C. Wong, H.M. Zheng, K.S. Lee, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 302 (2006) 113-117.
5. C.W. Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1977.



REVENDICĂRI

1. Pulberile nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal, **caracterizate prin faptul** că sunt pulberi de tipul pseudo „core-shell” în care particulele compozite au un miez din aliaj de tipul Permalloy (Ni_3Fe) sau Supermalloy ($79\text{Ni}16\text{Fe}5\text{Mo}$, % masice), cu structură nanocristalină și un strat exterior format din aliaj bogat în Fe, la compoziția aliajului clasic Rhometal ($64\text{Fe}36\text{Ni}$, % masice), obținut prin microaliere în urma unui tratament termic specific.
2. Procedeu de obtinere a Pulberile nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal **caracterizat prin aceea că** un amestec pulbere nanocristalină de Ni_3Fe (Supermalloy) cu granulație mare și o pulbere de Fe carbonil, cu granulație mică ($6-9\ \mu\text{m}$) în raportul maselor cuprins între 92/8 și 60/40, este supusă unui itinerar tehnologic care cuprinde: calcul compoziție amestec, omogenizare uscată sau umedă în prezența unui surfactant, tratament termic $400-600\ ^\circ\text{C}$ timp de o oră, cernere pulbere prin sita de $40\ \mu\text{m}$ pentru eliminarea particulelor de în surplus.
3. Procedeu de obtinere a Pulberile nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal **caracterizat prin aceea că** un amestec pulbere nanocristalină de Ni_3Fe (Supermalloy) cu granulație mare și o pulbere de Fe carbonil, cu granulație mică ($6-9\ \mu\text{m}$) în raportul maselor cuprins între 92/8 și 60/40, este supusă unui itinerar tehnologic care cuprinde: calcul compoziție amestec, omogenizare umedă sau uscată, presare compacte crude la presiuni de $300-600\ \text{MPa}$, tratament termic în atmosferă de argon la $400-550\ ^\circ\text{C}$, timp de o oră, mojarare (sau măcinare ușoară) compacte crude, cernere pulbere prin sita de $40\ \mu\text{m}$ pentru eliminarea particulelor de Fe în surplus.



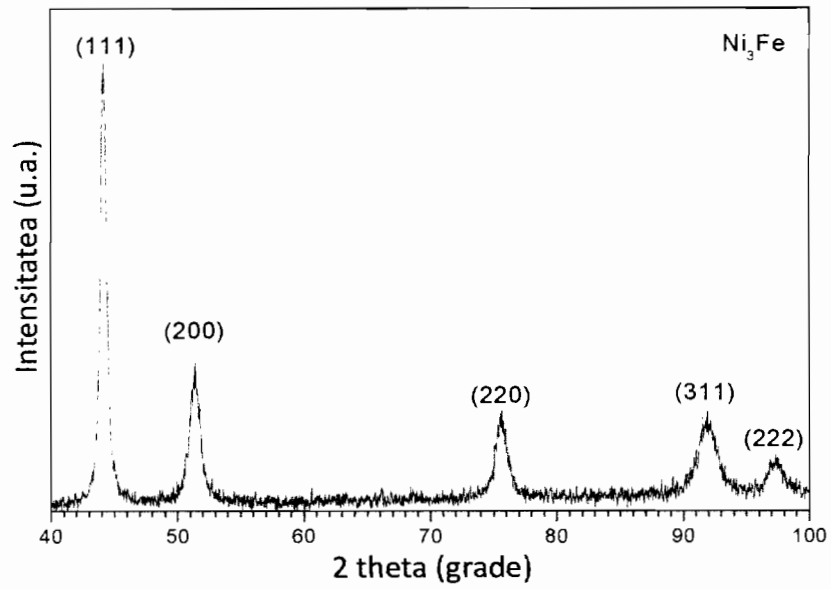


Figura 1.

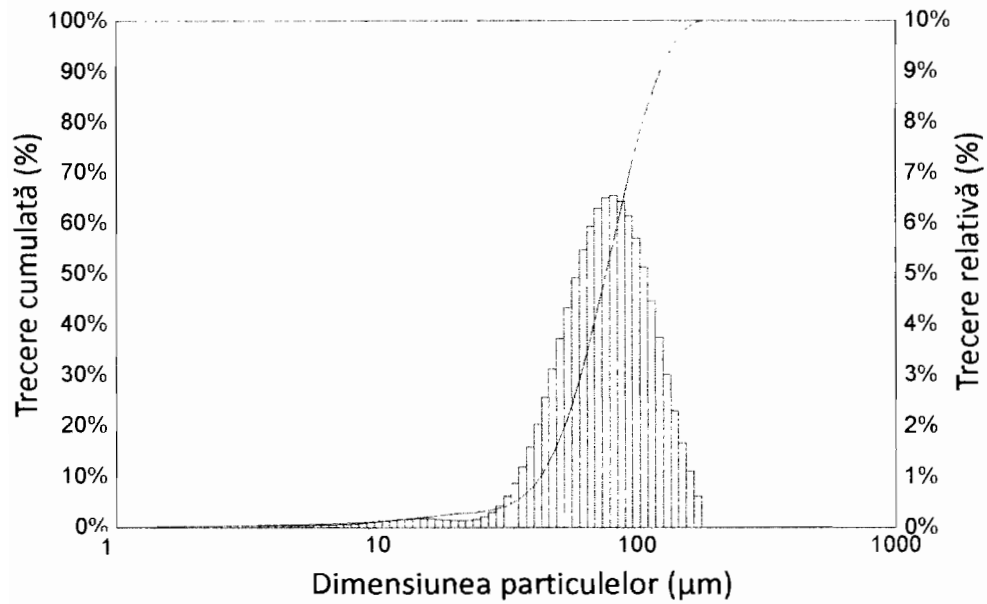


Figura 2.

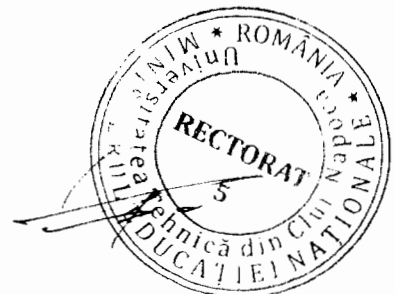




Figura 3.

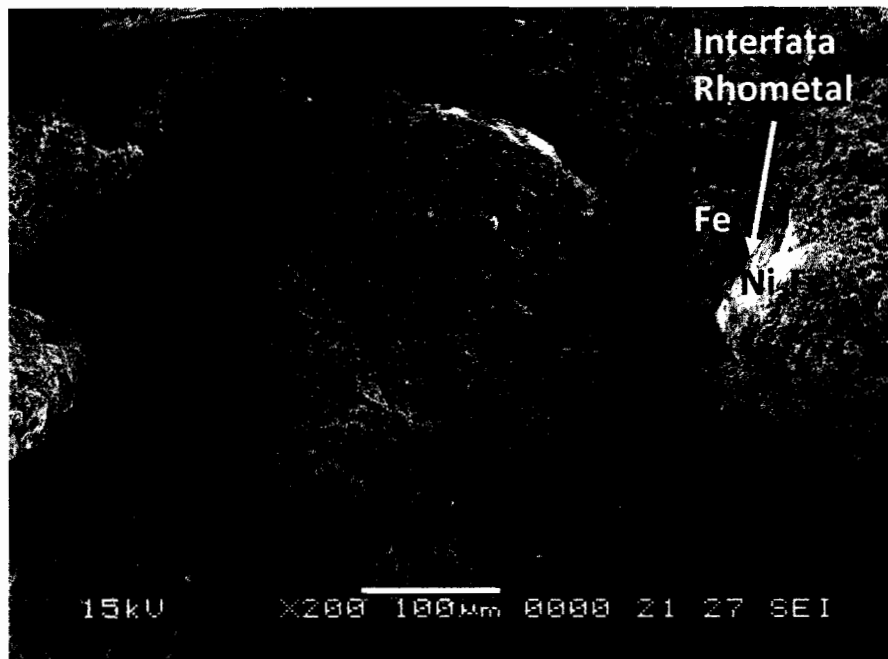


Figura 4.

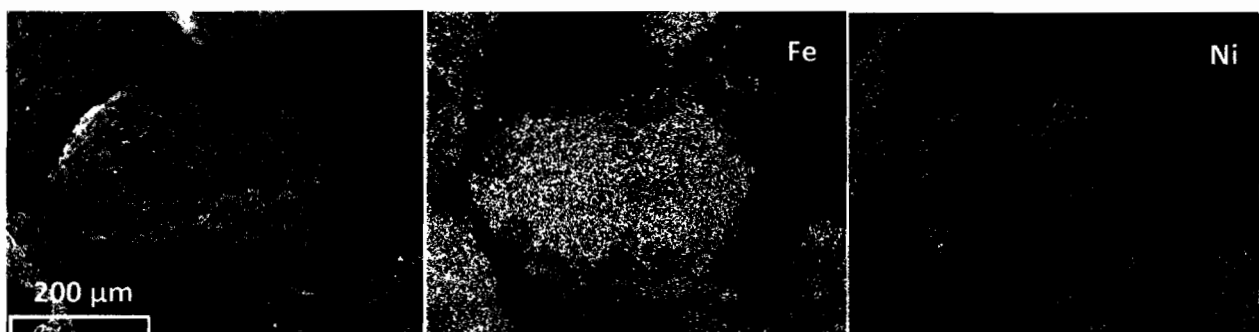


Figura 5.

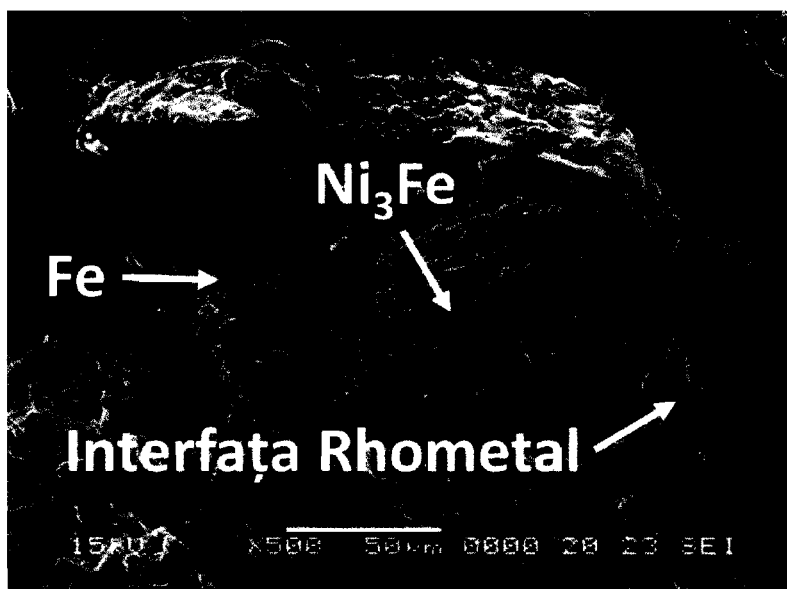


Figura 6.

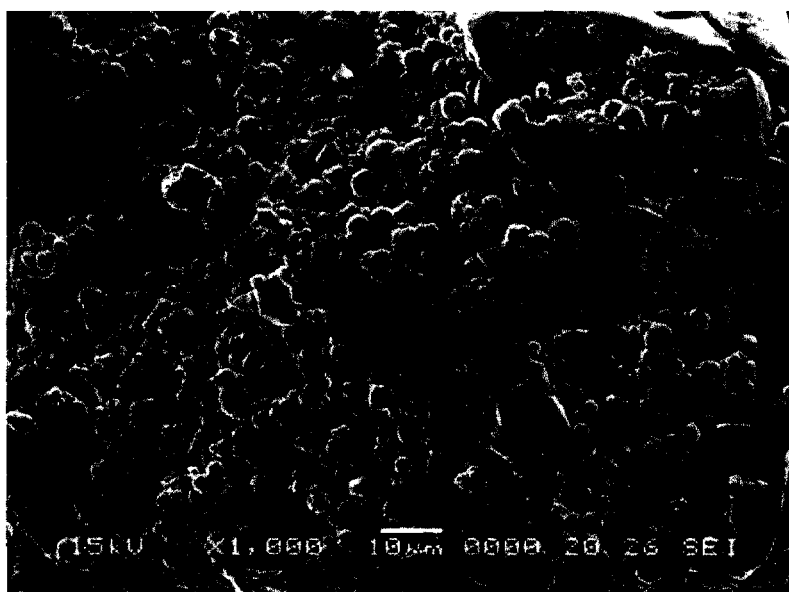


Figura 7.

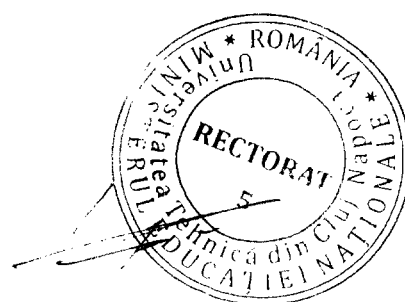




Figura 8.

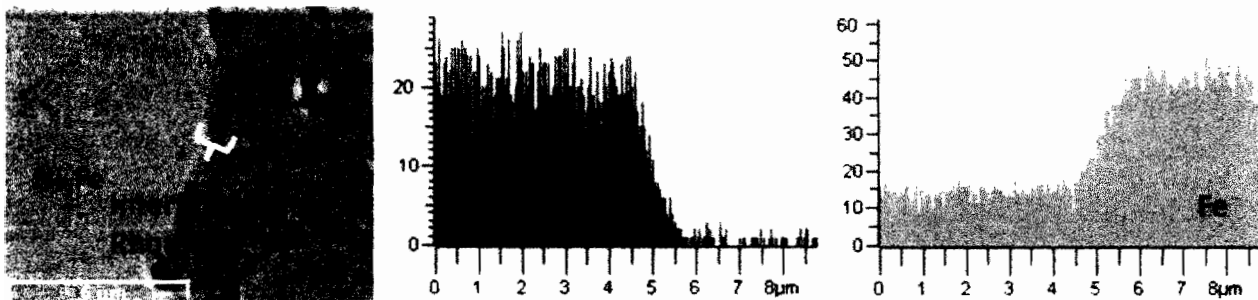


Figura 9.

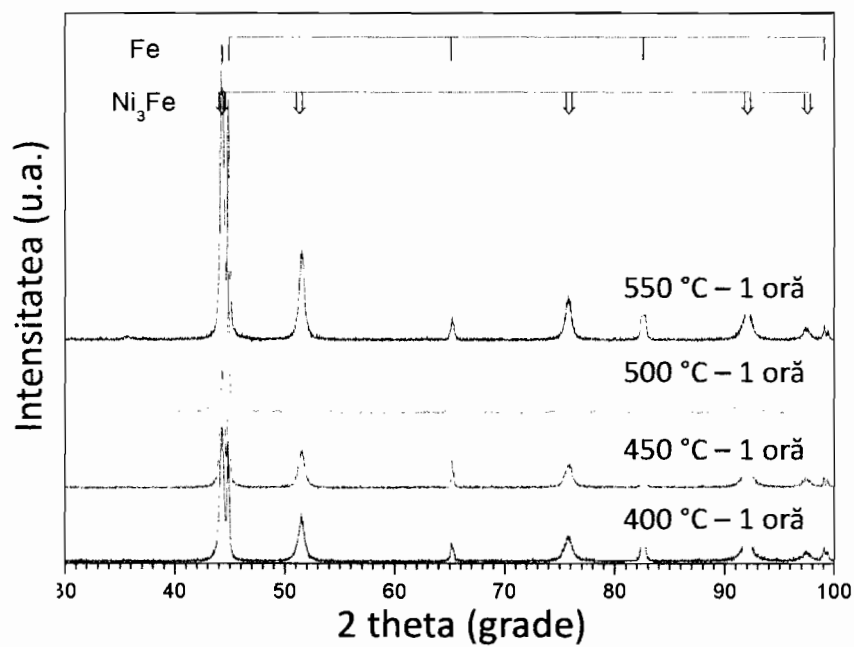
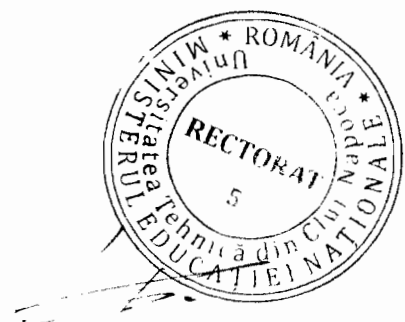


Figura 10.



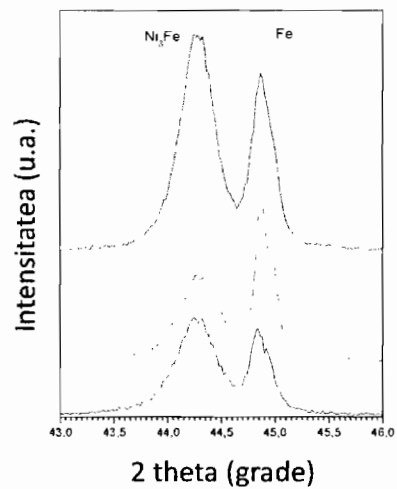


Figura 11.

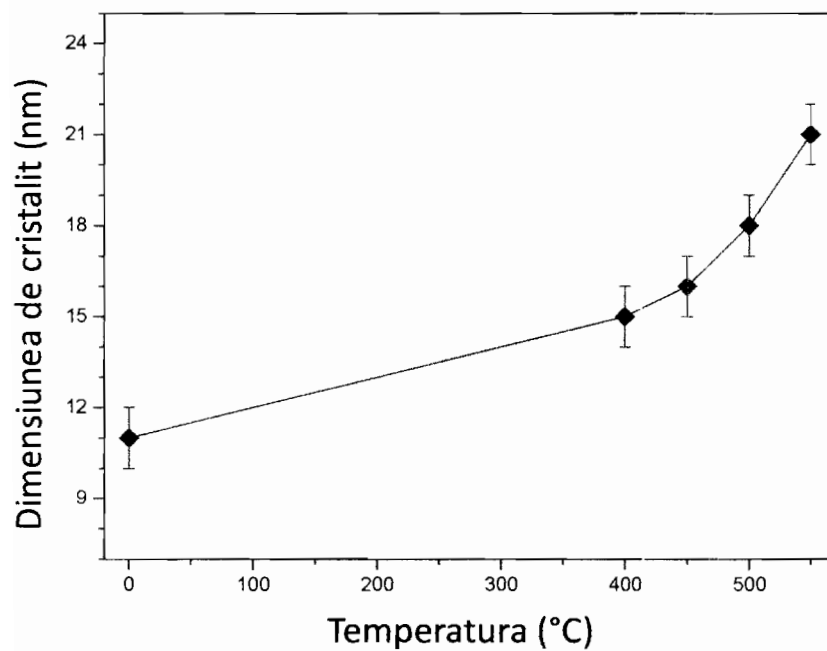


Figura 12.



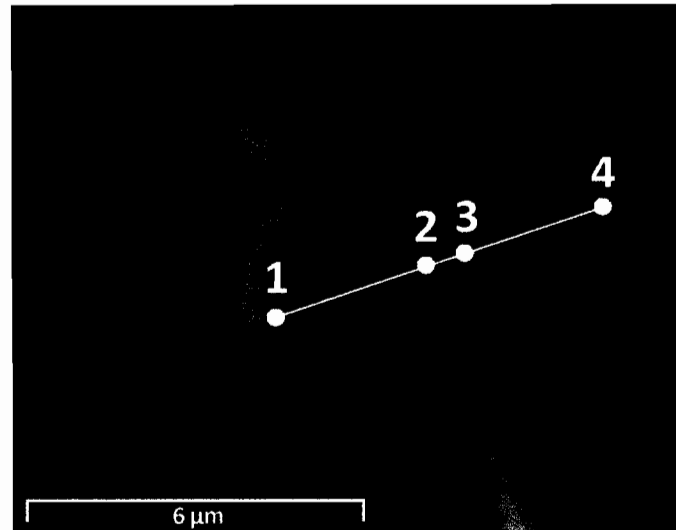


Figura 13.

Punctul	Concentrație Fe % masă	Concentrație Ni % masă
1	100	0
2	97,8	2,2
3	44,7	55,3
4	28,4	71,6

Figura 14.