



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00949**

(22) Data de depozit: **03/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2014** BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ TEHNICĂ -  
IFT IAȘI,**  
*BD. PROF. DR. DOC. DIMITRIE  
MANGERON NR.47, OP IS3, CP 833, IAȘI,  
IS, RO*

(72) Inventatori:  
• **CHIRIAC HORIA,**  
*STR.ALEXANDRU VLAHUȚĂ NR.7 B,  
BL. ACADEMIE, SC.A, ET.2, AP.9, IAȘI, IS,  
RO;*

• **LUPU NICOLETA, ȘOS.NAȚIONALĂ  
NR.42 B, BL.A 1, SC.D, ET.4, AP.3, IAȘI, IS,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**DE 2855858; N. LUPU, H. CHIRIAC,  
S. CORODEANU, G. ABABEI,**  
**"DEVELOPMENT OF Fe-Nb-Cr-B GLASSY  
ALLOY WITH LOW CURIE TEMPERATURE  
AND ENHANCED SOFT MAGNETIC  
PROPERTIES", IEEE TRANSACTIONS ON  
MAGNETICS, NR. 10, VOL. 47, 2011**

(54) **MATERIAL MAGNETIC METALIC CU TEMPERATURĂ CURIE  
CONTROLATĂ ȘI PROCEDEE DE OBTINERE A ACESTUIA**



# RO 129566 B1

1 Invenția se referă la un material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu adiție de material  
biocompatibil (Ti, Ta, sau Mn), cu structură quasi-amorfă de tip "glassy" și temperatură Curie  
3 controlată, cu aplicații la realizarea de senzori (bio)medicali, dar cu precădere în inducerea con-  
trollată a hipertermiei, și la procedee de obținere a acestuia în diferite forme mono- și bidimen-  
5 sionale.

Este cunoscut că materialele feromagnetice prezintă proprietăți magnetice specifice la  
7 temperaturi mai mici decât o temperatură de tranziție, numită și temperatură Curie; aceste  
proprietăți magnetice specifice dispar la temperaturi peste temperatura Curie, notată în conti-  
9 nuare  $T_C$ . Temperatura de tranziție din starea feromagnetică (ordine magnetică) în starea para-  
magnetică (dezordine magnetică) este un parametru intrinsec al materialului, care depinde de  
11 compoziția și de modul de preparare ale acestuia, dar și de tratamentele termice ulterioare  
aplicate respectivului material.

Se cunoaște că temperatura Curie a metalelor de tranziție Fe, Co și Ni este cu mult  
13 peste temperatura mediului ambiant ( $T_{C, Fe} = 770^\circ\text{C}$ ;  $T_{C, Co} = 1100^\circ\text{C}$ ;  $T_{C, Ni} = 358^\circ\text{C}$ ). Se știe, de  
15 asemenea, că aliajele cu conținut de Fe, Co și/sau Ni au temperaturi de tranziție de la starea  
feromagnetică la starea paramagnetică într-un interval larg (de la valori negative la valori de  
17 peste  $1000^\circ\text{C}$ ), în funcție de compoziția, istoria termică și structura cristalină a acestora [**R. M.  
Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-IEEE Press, 1993**].

Este cunoscut că temperatura Curie a aliajelor amorfe de tip metal de tranziție-metaloid  
19 (MT-M, unde MT = Fe, Co, Ni și M = B, P, C, Si, Al), obținute prin răcire rapidă, din topitură sub  
formă de benzi, fire convenționale sau straturi subțiri, este întotdeauna mai mică decât  
21 temperatura Curie a metalelor de tranziție pure, însă valorile sunt suficient de mari comparativ  
cu temperatura mediului ambiant, fiind cuprinse în intervalul  $120\text{...}600^\circ\text{C}$  [**T. Kaneyoshi,  
23 Introduction to Amorphous Magnets, World Scientific Publishing, 1992**]. De asemenea,  
se cunoaște că microfibrele amorfe acoperite cu sticlă, obținute printr-un proces specific de răcire  
25 rapidă, cu diametre ale miezului metalic de  $1\text{...}30\ \mu\text{m}$ , care au în componență Fe și/sau Co, au  
temperaturi Curie de  $300\text{...}400^\circ\text{C}$  [**V. Zhukova, S. Kaloshkin, A. Zhukov, J. Gonzalez,  
27 Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 249(1-2) (2002) pp. 108-112**]. Prin adiția de  
Cr în microfibrele acoperite cu sticlă din familia Co-Fe-Si-B s-a obținut o reducere a temperaturii  
29 Curie de până la  $75^\circ\text{C}$  [**V. Zhukova, J.M. Blanco, M. Ipatov, A. Zhukov, C. Garcia, J.  
31 Gonzalez, R. Varga, A. Torcunov, Sensors and Actuators B, 126 (2007) pp. 318-323**].

Aceste materiale amorfe, indiferent de forma sub care sunt obținute și de metoda de  
33 obținere, au dezavantajul că prezintă valori ridicate ale  $T_C$  și nu pot fi utilizate în aplicații care  
necesită temperaturi de tranziție cuprinse în domeniul  $20\text{...}50^\circ\text{C}$ , cum ar fi hipertermia sau  
35 anumiți senzori utilizați în conexiune cu sistemele de evaluare a temperaturii corpului uman.

În **J. Stergar, G. Ferk, I. Ban, M. Drogenik, A. Hamler, M. Jagodic, D. Makovec,  
37 Journal of Alloys and Compounds, 576 (2013), pp. 220-226**, este descris un material pe  
bază de Ni-Cu cu  $T_C = 43^\circ\text{C}$ , obținut sub formă de nanopulberi, printr-un proces chimic foarte  
39 complex. Acest material, deși pare a avea temperatura Curie adecvată, cel puțin pentru utili-  
zarea în hipertermie, are și câteva dezavantaje:

41 - temperatura Curie nu poate fi variată în funcție de aplicația finală;  
- se obține doar sub formă de nanopulberi, printr-o metodă chimică extrem de complexă;  
43 - nanopulberile prezintă comportare superparamagnetică, și au magnetizație mică, de  
doar  $2,5\ \text{emu/g}$ , ceea ce face dificilă încălzirea în curent alternativ, așa cum este în cazul  
45 hipertermiei;

- conține Ni, care poate induce alergii și poate genera probleme de biocompatibilitate.

# RO 129566 B1

S-a încercat și utilizarea nanofirelor de Ni în procesul de hipertermie, așa cum este prezentat în **D.S. Choi, J. Park, S. Kim, D.H. Gracias, M.K. Cho, Y.K. Kim, A. Fung, S.E. Lee, Y. Chen, S. Khanal, S. Barai, J.-H. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(5) (2008), pp. 2323-2327**. Deși s-a constatat că prin încălzirea în câmp de radiofrecvență nanofirele de Ni aflate în contact cu celulele canceroase au provocat moartea acestora din urmă, acest material prezintă unele dezavantaje majore:

- temperatura Curie a Ni fiind de aproximativ 360°C, nu se poate controla în mod riguros temperatura mediului supus hipertermiei;

- Ni poate induce alergii și poate genera probleme de biocompatibilitate.

În **N. Lupu, H. Chiriac, S. Corodeanu, G. Ababei, *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(10) (2011) pp. 3791-3794**, sunt prezentate date despre benzi cu grosimi de 20...40 μm și fire acoperite cu sticlă având diametrul miezului metalic de 6,5...26 μm și grosimea învelișului de sticlă sub 20 μm, obținute prin răcire rapidă din topitură, și având compoziția nominală  $Fe_{67,7}Nb_{0,3}Cr_{12}B_{20}$ , care prezintă o structură quasi-amorfă ce determină obținerea unor temperaturi de tranziție magnetică coborâte, în intervalul 35...45°C, în funcție de forma probelor. Acest material este util pentru unele aplicații, inclusiv hipertermie. Principalul dezavantaj îl constituie conținutul de Cr, care poate genera unele probleme privind biocompatibilitatea și, deci, limitează aplicațiile medicale care implică contactul direct cu celulele.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu adăugare de elemente biocompatibile (Ti, Ta sau Mn), cu structura quasi-amorfă de tip "glassy", cu temperatură Curie controlată, pentru aplicații în senzori (bio)medicali și în hipertermie, și în realizarea unor procedee de obținere a acestuia în diferite forme mono- și bidimensionale.

Materialul magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică și înlătură dezavantajele altor materiale cunoscute și prezentate mai sus prin aceea că:

- are compoziția cu concentrațiile atomice Fe = 59...67%, Nb = 0,1...1%, B = 20%, material biocompatibil (Ti, Ta sau Mn) = 12...20%;

- este caracterizat printr-o structură quasi-amorfă de tip "glassy", care îi conferă caracteristici magnetice speciale, inclusiv temperatura Curie în intervalul 0...70°C;

- elementele biocompatibile din componență (Ti, Ta sau Mn) îi asigură biocompatibilitatea și posibilitatea utilizării în aplicații medicale, inclusiv în cele care implică și contactul direct cu celulele;

- prezintă permeabilitate și susceptibilitate magnetică ridicată în apropierea temperaturii de tranziție magnetică ( $T_C$ ), ceea ce îl face util pentru senzori magnetici care se bazează pe variația permeabilității magnetice, dar și în aplicații în hipertermie;

- poate fi obținut direct sub formă de benzi, micro/nanofire acoperite cu sticlă sau pulberi nano/micrometrice;

- temperatura de tranziție magnetică ( $T_C$ ) poate fi modificată cu precizie prin alegerea corespunzătoare a conținutului de Ti, Ta sau Mn din material;

- are inducție magnetică de saturație de 0,05...1,1 T, în funcție de conținutul de Ti, Ta sau Mn, ceea ce determină un răspuns magnetic puternic la aplicarea unui câmp magnetic alternativ de înaltă frecvență.

Procedeul 1 de obținere a materialului magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente biocompatibile sub formă de benzi magnetice, prin răcire rapidă din topitură, conform invenției, constă în aceea că se topește amestecul metalic: Fe = 59...67%, Nb = 0,1...1%, B = 20%, material biocompatibil (Ti, Ta sau Mn) = 12...20%, în concentrații atomice, într-un tub de cuarț, închis la partea inferioară, aflat într-o incintă vidată, după care din aliajul topit se extrag, cu

# RO 129566 B1

1 ajutorul unui sistem special, format din mai multe tuburi din cuarț, bucăți de aliaj având 3...4 g  
fiecare, pentru a asigura o bună omogenitate a aliajului și forma adecvată pentru preluarea  
3 acestuia în creuzetul de amorfizare, format dintr-un tub de cuarț terminat cu o piesă din nitru  
de bor, ce are practicată la capăt o duză dreptunghiulară cu lățimea de 0,5...0,8 mm și lungimea  
5 de 1...3 mm, în funcție de dimensiunile benzii ce se dorește a fi realizată. Acest creuzet este  
plasat în fața unui disc din Cu cu diametrul de 36 cm, aflat în rotație cu o viteză periferică de  
7 30...35 m/s, la o distanță de 0,5 mm, pentru a asigura o curgere uniformă a aliajului topit.  
Creuzetul se află introdus într-o bobină de inducție formată din 5 spire din țeavă de cupru,  
9 alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, care asigură retopirea piesei din  
aliaj extrasă anterior din aliajul topit. Când aliajul este topit și încălzit la temperatura de  
11 1000...1400°C, se aplică la partea superioară a creuzetului o suprapresiune de argon gaz de  
0,15...0,22 bari, care obligă aliajul lichid să fie ejectat pe discul în rotație, conducând astfel la  
13 formarea unei benzi metalice cu grosimea cuprinsă în intervalul 10...40 μm și cu lățimea de  
0,2...5 mm. Pentru a evita oxidarea aliajului topit, sistemul disc de Cu - creuzet este plasat într-o  
15 incintă din oțel inoxidabil, în care se face vid înalt (minimum  $10^{-4}$  mbari), după care se introduce  
argon sau heliu, obținerea benzii făcându-se în atmosferă controlată.

17 Procedeu 2 de obținere a materialului magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu elemente  
biocompatibile sub formă de micro/nanofire acoperite cu sticlă prin răcire rapidă din topitură,  
19 conform invenției, constă în aceea că bucata de aliaj cu greutatea de 3...4 g, extrasă din aliajul  
de bază, conform procedurii descrise anterior în procedeul 1, este introdusă într-un tub de sticlă  
21 Duran cu diametrul de 12 mm și grosimea peretelui de sticlă de 1 mm, închis la partea infe-  
rioară, și conectat la un sistem de vid la partea superioară, situat într-o bobină inductoare ali-  
23 mentată de la un generator de putere de medie frecvență. Aliajul încălzit până la topire produce  
înmuierea sticlei, și este ulterior tras cu o viteză controlată de 2500...3000 m/min pe o bobină  
25 colectoare, conducând astfel la obținerea unui fir metalic acoperit cu sticlă, cu diametre ale  
miezului metalic de 80...950 nm și grosimi ale peretelui de sticlă de 5...6,5 μm. Pentru obținerea  
27 de micro/nanofire acoperite cu sticlă, de calitate bună, fără imperfecțiuni și cu dimensiunile  
dorite, este necesar ca în tubul de sticlă să fie asigurat un nivel de vid de 60...70 mm H<sub>2</sub>O.

29 Procedeu 3 de obținere a materialului magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente  
biocompatibile sub formă de micro/nanopulberi, conform invenției, constă în măcinarea  
31 mecanică a benzilor obținute prin răcire rapidă, din topitură pe disc metalic în rotație, conform  
procedeului 1. Benzile de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile sunt supuse unor tratamente  
33 termice preliminare în vid de  $10^{-5}$  mbari, și la temperaturi de 300...400°C, pentru reducerea  
durității acestora. Benzile rezultate sunt ulterior fragmentate în bucăți de 3...5 mm, și introduse  
35 în cele 2 incinte de măcinare ale unei mori planetare cu bile, împreună cu bilele de măcinare,  
în raportul masic bile:material de măcinat = 50:1. Pentru a evita impurificarea pulberilor cu alte  
37 elemente chimice, este necesar ca incintele de măcinare și bilele să fie din oțel inoxidabil  
durificat. Benzile sunt măcinate într-un mediu lichid, în care acidul oleic și heptanul reprezintă  
39 15...25 vol % și, respectiv, 2...5 vol % din cantitatea de material de măcinat, la o viteză de rota-  
ție a incintei de măcinare de 550 rot/min, cu rotație în dublu sens, timp de 1...120 h, pulberile  
41 obținute având dimensiuni cuprinse între 5 nm și 80...100 μm, în funcție de timpul de măcinare.  
Pulberile astfel obținute se spală de cel puțin 5 ori cu heptan într-o baie cu ultrasunete, fiecare  
43 spălare durând cel puțin 5 min, pentru înlăturarea urmelor de acid oleic. Pentru utilizare în  
hipertermie, pulberile se spală suplimentar în soluție de NaOH 10%, în baie de ultrasunete timp  
45 de câte 5 min de încă 5 ori. Pulberile astfel obținute se usucă în etuva cu vid timp de 2 h la  
temperatura de 70°C.

# RO 129566 B1

Procedeul 4 de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente biocompatibile sub formă de pulberi nanometrice, prin descărcare în arc în atmosferă de gaz inert, conform invenției, constă în introducerea unei bucăți de aliaj cu greutatea de 3...4 g, extrasă din aliajul de bază, conform procedurii descrise anterior în procedeul 1, într-un creuzet de wolfram care constituie un electrod al descărcării în arc situat la o distanță de 4...5 mm de cel de-al doilea electrod, constituit dintr-o bară de wolfram. Întreg sistemul se află într-o incintă închisă, din oțel inoxidabil, cu pereții dubli răciți cu un lichid la temperatura de -10...-15°C. După realizarea unui vid înalt de  $2 \times 10^{-4}$  mbari, în incintă se introduce heliu cu puritate de 99,999%, la o valoare a presiunii de -0,2...-0,95 bari față de presiunea atmosferică. Prin aplicarea unei diferențe de potențial de înaltă frecvență între cei doi electrozi se inițiază plasma arcului electric de curent continuu, cu  $I_{descărcare} = 40...200$  A la o diferență de potențial  $U_{descărcare} = 20...40$  V, care determină topirea metalului și aducerea acestuia la starea de vapori. Nanoparticulele astfel formate se depun și se răcesc pe pereții interior al incintei, de unde sunt recoltate după pasivizare în atmosferă de argon, pentru a se evita oxidarea rapidă la contactul cu oxigenul atmosferic. Prin modificarea presiunii gazului inert în timpul descărcării, a distanței între electrozi și a tensiunii de descărcare în limitele descrise, se obțin nanoparticule cu dimensiuni cuprinse în intervalul 5...100 nm.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- obținerea unui material magnetic metalic, cu elemente biocompatibile și cu structură quasi-amorfă de tip "glassy", cu temperatura de tranziție magnetică ( $T_C$ ) cuprinsă în intervalul 0...70°C, în funcție de concentrația de element biocompatibil și de aplicația în care urmează să fie utilizat;

- obținerea materialului magnetic metalic cu elemente biocompatibile, în diferite forme mono- (nanopulberi, nanofire) și bidimensionale (benzi, microfibre, micropulberi), direct prin metode de răcire rapidă, cu magnetizație de saturație mare, ce are ca rezultat o încălzire rapidă și controlată extrem de riguros în prezența unui câmp magnetic alternativ de înaltă frecvență;

- îmbunătățirea reproductibilității și stabilității termice a materialului magnetic metalic cu elemente biocompatibile și cu  $T_C$  în intervalul 0...70°C, pentru utilizarea în aplicații medicale, de exemplu, în hipertermie, în sensul că permite încălzirea locală a unei tumori maligne la aplicarea unui câmp magnetic alternativ de înaltă frecvență, la o valoare optimă a temperaturii, și anume, la temperatura de tranziție magnetică, indiferent de intensitatea câmpului magnetic aplicat, asigurând o autoreglare a temperaturii dorite, fapt care nu este posibil în cazul altor materiale magnetice;

- obținerea unui material magnetic metalic cu elemente biocompatibile și cu temperatură Curie controlată, care, prin compoziție, formă, dimensiuni și caracteristici magnetice specifice, poate fi utilizat la realizarea de senzori de câmp magnetic, și pentru detecția altor mărimi mecanice dependente de valoarea câmpului magnetic, care pot fi blocați în funcționare la o anumită temperatură ambiantă.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...7, ce reprezintă:

- fig. 1, difractogramele obținute prin difracție de raze X, pentru benzi cu compozițiile nominale  $Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, în stare netratată;

- fig. 2, curbele de histerezis magnetic pentru benzi cu compozițiile nominale  $Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, în stare netratată;

- fig. 3, variația temperaturii Curie în funcție de conținutul de Ti pentru benzi cu compozițiile nominale  $Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, în stare netratată;

# RO 129566 B1

1 - fig. 4, imagine de microscopie electronică SEM a unui fir acoperit cu sticlă, cu diametrul  
metalic de 90 nm și grosimea învelișului de sticlă de 5,5 μm, cu compoziția nominală  
3  $\text{Fe}_{64,7}\text{Mn}_{15}\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$ ;

5 - fig. 5, curbele de histerezis magnetic pentru nanofire acoperite cu sticlă cu compozițiile  
nominale  $\text{Fe}_{79,7-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$ , unde  $x = 12$  și  $16$  at.%, în stare netratată, cu diametrul miezului  
metalic  $\Phi_m = 90$  nm și grosimea acoperișului de sticlă  $t_g = 5,5$  μm;

7 - fig. 6, variația părții reale a susceptibilității magnetice cu temperatura, pentru nanofire  
acoperite cu sticlă cu compozițiile nominale  $\text{Fe}_{79,7-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, în stare  
9 netratată, cu diametrul miezului metalic  $\Phi_m = 90$  nm și grosimea acoperișului de sticlă  
 $t_g = 5,5$  μm;

11 - fig. 7, variația temperaturii de echilibru termic în timp, pentru nanopulberi de  
 $\text{Fe}_{79,7-x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$ ,  $\text{Fe}_{79,7-x}\text{Ta}_x\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$  și, respectiv,  $\text{Fe}_{79,7-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$ , unde  $x = 12...17$  at.%, cu  
13 dimensiuni de 20...100 nm, obținute prin măcinarea benzilor cu aceleași compoziții în acid oleic,  
la aplicarea unui câmp magnetic alternativ cu intensitatea  $H = 350$  mT și frecvența  $f = 153$  kHz.

## 15 Exemplul 1

17 Procedeu conform invenției constă în prepararea unui aliaj cu compoziția nominală  
 $\text{Fe}_{79,7-x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{0,3}\text{B}_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, din componente pure, prin topire inductivă într-un tub  
din cuarț, închis la partea inferioară, aflat într-o incintă vidată. În continuare, se extrag din aliajul  
19 topit, cu ajutorul unui sistem special, format din mai multe tuburi din cuarț, bucăți de aliaj având  
3...4 g fiecare, pentru a asigura o bună omogenitate a aliajului, și forma adecvată pentru utili-  
21 zarea ulterioară a acestuia în scopul producerii de benzi metalice prin răcire rapidă din topitură.  
Bucata de aliaj de 3...4 g este introdusă într-un tub de cuarț terminat la partea inferioară cu o  
23 piesă din nitrură de bor, ce are practicată la capăt o duză dreptunghiulară cu lățimea de 0,5 mm  
și lungimea de 3 mm. Acest creuzet este plasat în fața unui disc din Cu cu diametrul de 36 cm,  
25 aflat în rotație cu o viteză periferică de 30 m/s, la o distanță de 0,5 mm, pentru a asigura o  
curgere uniformă a aliajului topit. Creuzetul este introdus într-o bobină de inducție formată din  
27 5 spire din țevă de cupru, alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, care  
asigură retopirea piesei din aliaj extrasă anterior din aliajul topit. Când aliajul este topit și încălzit  
29 la temperatura de  $1200^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ , se aplică la partea superioară a creuzetului o suprapresiune  
de argon gaz de 0,15 bari, care obligă aliajul lichid să fie ejectat pe discul în rotație, conducând  
31 astfel la formarea unei benzi metalice cu grosimea de 15...20 μm și cu lățimea de 0,4...0,5 mm.  
Pentru a evita oxidarea aliajului topit, sistemul disc de Cu - creuzet este plasat într-o incintă din  
33 oțel inoxidabil, în care se face vid înalt (minimum  $10^{-4}$  mbari), după care se introduce argon sau  
heliu, obținerea benzii făcându-se în atmosferă controlată.

35 Benzile obținute conform invenției prezintă o structură quasi-amorfă, ca în fig. 1, con-  
stând din aglomerări de atomi (clustere) cu dimensiuni de 2...6 nm, structură specifică mate-  
37 rialelor de tip "glassy metals", indiferent de conținutul de Ti. Această microstructură specifică  
îi conferă materialului metalic de tip Fe-Nb-B cu adiție de Ti o comportare feromagnetică, având  
39 următoarele caracteristici:

41 - inducție magnetică de saturație,  $\mu_0 M_s$ , de 0,05...0,7 T, în funcție de conținutul de Ti, ca  
în fig. 2;

43 - câmp coercitiv,  $H_c$ , de 100...300 Oe, în funcție de conținutul de Ti, ca în fig. 2;

45 - temperatură Curie,  $T_C$ , de  $-30...78^\circ\text{C}$ , în funcție de conținutul de Ti, ca în fig. 3.

47 Temperatura Curie,  $T_C = 20...70^\circ\text{C}$ , de interes pentru benzile de Fe-Nb-Ti-B, conform  
invenției, se obține pentru concentrații ale Ti de 18...16 at.%, ca în fig. 3, pentru care și valorile  
inducției magnetice de saturație se încadrează în domeniul 0,2...0,45 T, conform curbelor de  
histerezis magnetic din fig. 2. Aceste benzi cu structură quasi-amorfă de tip "glassy" se pot

# RO 129566 B1

utiliza direct în senzori de câmp magnetic sau în senzori pentru determinarea altor mărimi fizice dependente de câmpul magnetic, senzori a căror funcționare să se blocheze la o anumită temperatură, conform invenției. 1  
3

## Exemplul 2

Procedeul conform invenției constă în prepararea de nano/microfire acoperite cu sticlă, cu compoziția nominală  $Fe_{79,7-x}Mn_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%. Aliajul de bază se prepară din componente pure, prin topire inductivă într-un tub din cuarț, închis la partea inferioară, aflat într-o incintă vidată. 3...4 g din acest aliaj se extrag conform descrierii din exemplul 1, se introduc într-un tub de sticlă Duran cu diametrul de 12 mm și grosimea peretelui de sticlă de 1 mm, închis la partea inferioară, și conectat la un sistem de vid la partea superioară, situat într-o bobină inductoare alimentată de la un generator de putere de medie frecvență. Aliajul încălzit inductiv până la topire,  $T_{topire} = 1100 \pm 50^\circ C$ , produce înmuierea sticlei și este inițial tras manual pentru inițierea procesului, și apoi automat, cu o viteză controlată de  $3000 \pm 150$  m/min, pe o bobină colectoare situată în aer, conducând astfel la obținerea unui fir metalic acoperit cu sticlă, cu diametrul miezului metalic de aproximativ 90 nm și grosimea învelișului de sticlă de 5,5  $\mu m$ , ca în fig. 4. Pentru evitarea oxidării aliajului topit și pentru tragerea firului metalic în sticlă se asigură în tub un vid de 60...70 mm  $H_2O$ . 5  
7  
9  
11  
13  
15  
17

Nanofirele acoperite cu sticlă și cu compoziția nominală  $Fe_{79,7-x}Mn_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, obținute conform invenției, păstrează structura quasi-amorfă ca și în cazul benzilor prezentate în exemplul 1, prezintă inducții magnetice de saturație de 1...1,1 T, în funcție de conținutul de Mn, ca în fig. 5, și permeabilități magnetice relative de 3500...4000. Temperatura de tranziție magnetică,  $T_C$ , se schimbă semnificativ cu conținutul de Mn pentru nanofirele acoperite cu sticlă, de la  $-70^\circ C$  până la temperaturi de peste  $70^\circ C$ , ca în fig. 6, acoperind astfel intervalul de temperatură de 20...70 $^\circ C$ , conform invenției. Aceste nanofire acoperite cu sticlă, conform invenției, pot fi utilizate la realizarea de senzori de câmp magnetic cu domeniu de funcționare bine precizat, cum ar fi senzorii care permit blocarea la temperaturi mai joase sau egale cu temperatura de tranziție  $T_C$ . Astfel de nanofire pot fi folosite și în procese de distrugere a celulelor canceroase prin hipertermie, prin menținerea automată a temperaturii la o valoare egală cu cea a  $T_C$ . 19  
21  
23  
25  
27  
29

## Exemplul 3

Procedeul conform invenției constă în obținerea unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente biocompatibile (Ti, Ta, Mn), sub formă de pulberi nano/micrometrice prin măcinare în mediu lichid, din benzi obținute prin răcire din topitură, ca în exemplul 1. Pulberile obținute trebuie obligatoriu să prezerve structura quasi-amorfa existentă în benzile obținute ca în exemplul 1, pentru a avea temperatura de tranziție magnetică ( $T_C$ ) în intervalul 20...70 $^\circ C$ , conform invenției. Din acest motiv, procesul de măcinare, care implică disiparea de energii și temperaturi locale ridicate induse de procesele de frecare, trebuie controlat foarte strict. Conform invenției, benzile de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile (Ti, Ta, Mn) sunt supuse unui tratament termic preliminar la temperatura de 400 $^\circ C$ , în vid de  $10^{-5}$  mbari, pentru reducerea durtății și creșterea fragilității. Benzile tratate sunt fragmentate în bucăți de 3...5 mm, și introduse în 2 incinte de măcinare, din oțel inoxidabil durificat, împreună cu bile din același material, în raportul masic bile:material de măcinat = 50:1, acid oleic 18 vol% și heptan 2,7 vol%. Cele două incinte de măcinare ale morii planetare se rotesc în dublu sens cu o viteză de rotație de 550 rot/min. Pulberi de  $Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, cu dimensiuni medii de 20...60 nm, se obțin după măcinarea benzilor timp de 3 h, în timp ce pentru pulberile de  $Fe_{79,7-x}Ta_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, este necesar un timp de măcinare de 13 h, pentru obținerea de dimensiuni similare. În cazul  $Fe_{79,7-x}Mn_xNb_{0,3}B_{20}$ , unde  $x = 12...20$  at.%, timpul de măcinare a fost de 26 h, iar dimensiunile medii ale pulberilor variază între 40...100 nm, în funcție 31  
33  
35  
37  
39  
41  
43  
45  
47

## RO 129566 B1

1 de conținutul de Mn. Pulberile astfel obținute se spală cu heptan de cel puțin 5 ori, pentru înlă-  
turarea urmelor de acid oleic, în baie cu ultrasunete, fiecare spălare având o durată de cel puțin  
3 5 min. Pentru utilizare în hipertermie, pulberile se spală suplimentar în soluție de NaOH 10%,  
în baie de ultrasunete, timp de câte 5 min, operația de spălare repetându-se de 5 ori. Pulberile  
5 se usucă timp de 2 h într-o etuvă cu vid, la temperatura de 70°C. Testele pentru trasarea varia-  
ției temperaturii de echilibru termic în timp, prezentate în fig. 7, au fost efectuate într-un montaj  
7 experimental special pentru testele de hipertermie, în prezența unui câmp magnetic alternativ  
cu intensitatea  $H = 350 \text{ mT}$  și frecvența  $f = 153 \text{ kHz}$ . O cantitate de 10 mg de pulberi este intro-  
9 dusă într-un recipient de sticlă cu perete dublu și vidat în interior, pentru o bună izolare termică,  
având un volum  $V = 0,13 \text{ ml H}_2\text{O}$ , amestecul fiind încălzit inductiv prin intermediul unui gene-  
11 rator de înaltă frecvență. Controlând conținutul de Ti, Ta sau Mn se pot obține temperaturile de  
echilibru utile pentru hipertermie (între 40°C și 47...48°C), ca în fig. 7(c), ce se conservă oricât  
13 timp ar dura încălzirea, și indiferent de valoarea puterii de încălzire a bobinei inductive. Astfel,  
conform invenției, se poate realiza un autocontrol al temperaturii de încălzire în cazul hiperter-  
15 mieii, în acord cu necesitățile procesului de distrugere a celulelor canceroase.



# RO 129566 B1

## Revendicări

1. Material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, pentru utilizare în senzori (bio)medicali și aplicații de inducere controlată a hipertermiei, având 59...67 at.% Fe, între 0,1...1 at.% Nb, și 20 at.% B, **caracterizat prin aceea că** acesta mai conține material biocompatibil selectat dintre Ti, Ta sau Mn în proporție de 12...20 at.%, cu structură quasi-amorfă de tip "glassy", obținut sub formă de benzi, micro/nanofire și micro/nanopulberi, proporția de material biocompatibil fiind selectată astfel încât temperaturile de tranziție magnetică  $T_C$  să varieze în intervalul 0...70°C, inducția magnetică de saturație să fie cuprinsă în intervalul 0,05...1,1 T și permeabilitatea magnetică relativă să fie de 3500...4000, materialul prezentând o variație semnificativă de peste 90% a permeabilității/susceptibilității magnetice în apropierea temperaturii de tranziție magnetică. 3 5 7 9 11
2. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente biocompatibile, definit în revendicarea 1, sub formă de benzi metalice, micro/nanofire și micro/nanopulberi cu structură specifică quasi-amorfă de tip "glassy", **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde etapele de obținere a unui aliaj metalic din componente pure, într-o cameră de vid, și extragere a unor bucăți de câte 3...4 g fiecare, pentru a conferi o bună omogenitate și o formă adecvată pentru prelucrarea ulterioară în etape specifice pentru obținerea benzilor metalice, micro/nanofirelor și micro/nanopulberilor. 13 15 17 19
3. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente biocompatibile, conform revendicării 2, sub formă de benzi metalice cu grosimea cuprinsă în intervalul 10...40  $\mu\text{m}$ , lățimea de 0,2...5 mm și o structură specifică quasi-amorfă de tip "glassy", **caracterizat prin aceea că**, pe lângă etapele de obținere a unui aliaj metalic și extragere a unor bucăți de aliaj, mai cuprinde următoarele etape: 21 23
- introducerea bucăților extrase într-un creuzet de amorfizare terminat cu o piesă din nitru de bor, care prezintă la capete o duză dreptunghiulară, cu o lățime de 0,5...0,8 mm și o lungime de 1...3 mm, în funcție de dimensiunea dorită a benzii, care se află într-o bobină de inducție formată din 5 spire din țeavă de cupru, alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, în vid înaintat de minimum  $10^{-4}$  mbar, sau în atmosferă controlată de He sau Ar, prin aplicarea unei suprapresiuni de Ar de 0,15...0,22 bar; 25 27 29
  - ejectarea aliajului topit pe un disc din Cu cu diametrul de 36 cm, aflat în rotație cu o viteză periferică de 30...35 m/s, la o distanță de 0,5 mm de marginea inferioară a duzei de nitru de bor, pentru a se asigura o curgere uniformă a aliajului topit. 31 33
4. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B, cu elemente biocompatibile, conform revendicării 2, sub formă de micro/nanofire acoperite cu sticlă cu o grosime de 5...6,5  $\mu\text{m}$  și un miez metalic cu diametru de 80...950 nm, și o structură specifică quasi-amorfă de tip "glassy", **caracterizat prin aceea că**, pe lângă etapele de obținere a unui aliaj metalic și extragere a unor bucăți de aliaj, mai cuprinde următoarele etape: 35 37
- introducerea bucăților extrase într-un tub de sticlă Duran cu diametrul de 12 mm și grosimea peretelui de sticlă de 1 mm; 39
  - încălzirea până la topire a tubului de sticlă Duran închis la partea inferioară și conectat la partea superioară, cu un sistem de vid de 60...70 mm  $\text{H}_2\text{O}$ , situat într-o bobină inductoare alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, pentru a produce înmuierea sticlei; și 41 43
  - tragerea aliajului topit cu o viteză controlată de 2500...3000 m/min pe o bobină colectoare, conducând la obținerea de micro/nanofire metalice acoperite cu sticlă. 45

# RO 129566 B1

1 5. Procedeu de obținere a unui material magnetic metallic de tip Fe-Nb-B, cu elemente  
biocompatibile, conform revendicării 2, sub formă de pulberi nano/micrometrice cu dimensiuni  
3 cuprinse între 5 nm și 80...100 μm, **caracterizat prin aceea că**, pe lângă etapele de obținere  
a benzilor metalice conform revendicării 3, mai cuprinde următoarele etape:

5 - o fază de tratament termic în vid de  $10^{-5}$  mbar și la temperaturi de 300...400°C, pentru  
reducerea durtății acestora;

7 - măcinarea mecanică a benzilor tratate în bucăți de 3...5 mm, și introducerea acestora  
în 2 incinte de măcinare din oțel, ale unei mori planetare cu bile, împreună cu bilele de măci-  
9 nare, în raportul masic bile:material de măcinat = 50:1, măcinarea realizându-se într-un mediu  
lichid, în care acidul oleic și heptanul reprezintă 15...25 vol% și, respectiv, 2...5 vol% din cantita-  
11 tea materialului de măcinat, la o viteză de rotație a incintei de măcinare de 550 rot/min, cu  
rotație în dublu sens, timp de 1...120 h;

13 - spălarea de cel puțin 5 ori cu heptan, într-o baie cu ultrasunete, a pulberilor, pentru  
înlăturarea urmelor de acid oleic; și

15 - uscarea în etuva cu vid timp de 2 h la temperatura de 70°C, pulberile având aceeași  
structură quasi-amorfă ca cea existentă în benzile obținute conform revendicării 3, și proprietăți  
17 magnetice specifice, conform revendicării 1.

19 6. Procedeu de obținere a unui material magnetic metallic de tip Fe-Nb-B, cu elemente  
biocompatibile, conform revendicării 2, sub formă de pulberi nanometrice cu dimensiuni  
cuprinse între 5...100 nm, prin descărcare în arc în atmosferă de gaz inert, **caracterizat prin**  
21 **aceea că**, pe lângă etapele de obținere a unui aliaj metalic și extragere a unor bucăți de aliaj,  
mai cuprinde următoarele etape:

23 - introducerea bucăților de aliaj într-un creuzet de wolfram, care constituie un electrod  
al descărcării în arc situat la o distanță de 4...5 mm de cel de-al doilea electrod, constituit dintr-o  
25 bară de wolfram, ambii electrozi fiind situați într-o incintă închisă, din oțel inoxidabil, cu pereții  
dubli răciți cu un lichid la temperatura de -10...-15°C, în vid înalt de  $2 \times 10^{-4}$  mbar sau He  
27 ultrapur;

29 - aplicarea unei diferențe de potențial de înaltă frecvență între cei doi electrozi inițiază  
plasma arcului electric de curent continuu, cu  $I_{descărcare} = 40...200$  A la o diferență de potențial  
 $U_{descărcare} = 20...40$  V, care conduce la topirea aliajului și aducerea acestuia la starea de vapori,  
31 urmată de depunerea și răcirea vaporilor sub formă de nanoparticule pe peretele interior al  
incintei; și

33 - recoltarea nanoparticulelor după pasivizare în atmosfera de argon, pentru a se evita  
oxidarea rapidă la contactul cu oxigenul atmosferic.

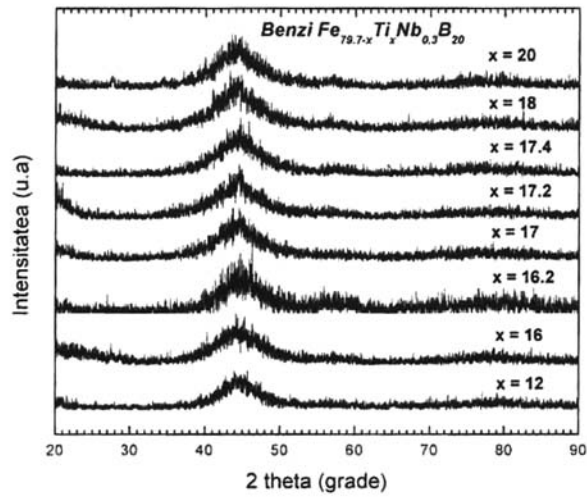


Fig. 1

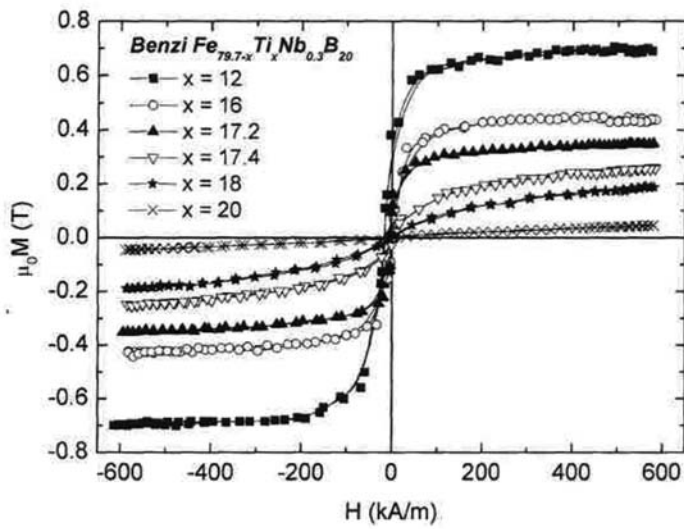


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C23C 6/00 (2006.01);

A61K 33/26 (2006.01)

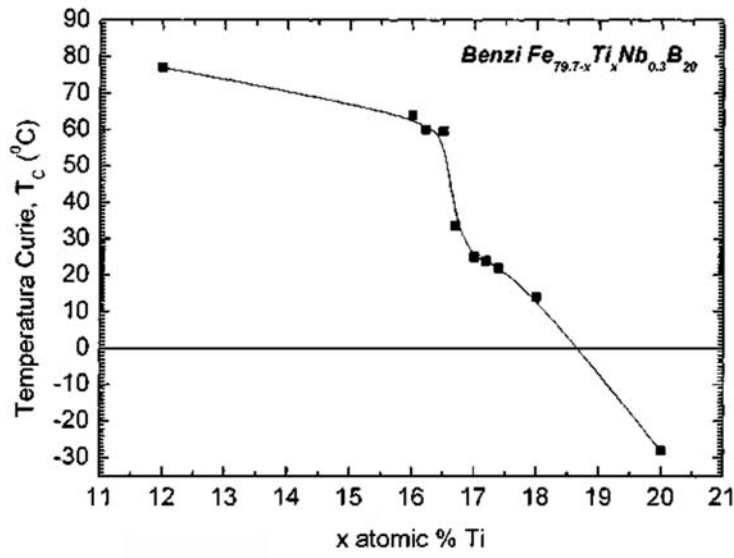


Fig. 3

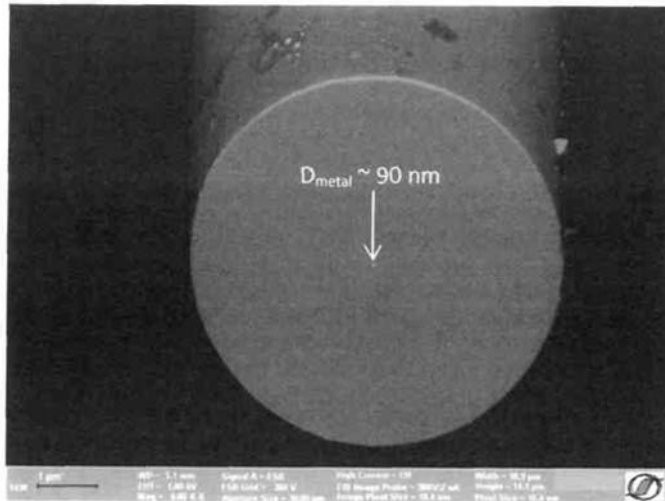


Fig. 4

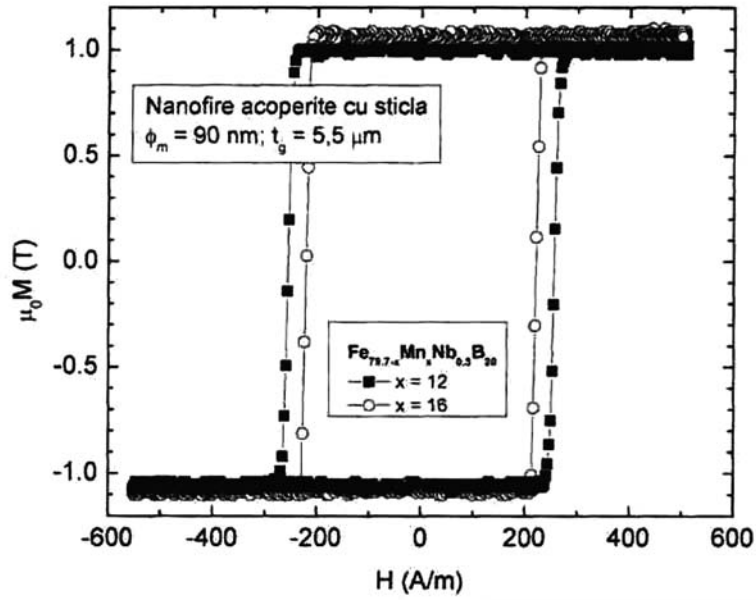


Fig. 5

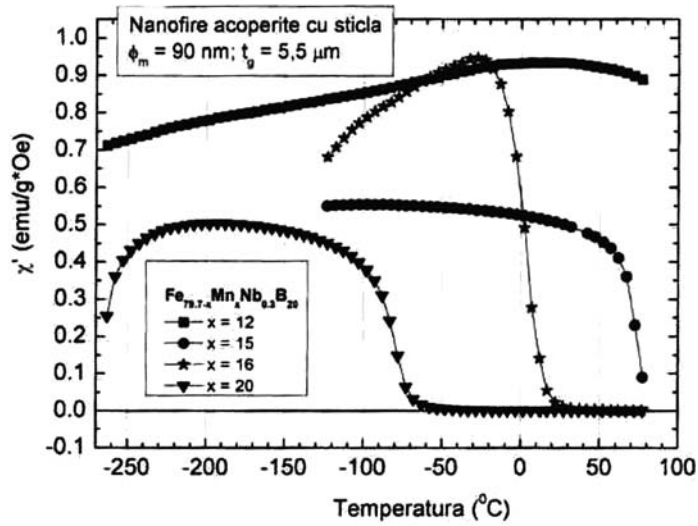


Fig. 6

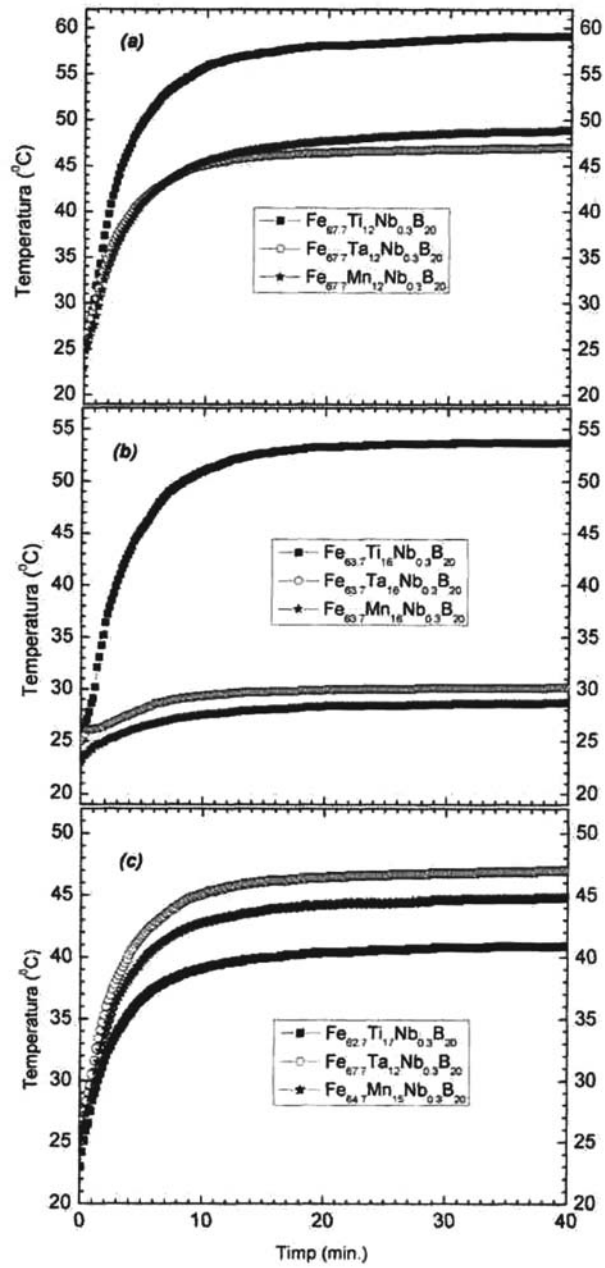


Fig. 7

