



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00949

(22) Data de depozit: 03.12.2013

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. 6/2014

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ TEHNICĂ
IAȘI, BD. D. MANGERON NR.47, 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material magnetic metalic, cu adădire de elemente biocompatibile, cu structură quasi-amorfă și temperatură Curie controlată, și la procedee de obținere a acestuia. Materialul conform invenției are compoziția exprimată în procente atomice: Fe=59...67%, Nb=0,1...1%, B=20%, material biocompatibil Ti, Ta sau Mn=12...20%, temperatura Curie în intervalul 0...70°C, inducție magnetică de saturație de 0,05...1,1 T și răspuns magnetic puternic la aplicarea unui câmp magnetic alternativ de înaltă frecvență. Procedecele de obținere a acestui material direct sub formă

de benzi, micro/nanofire acoperite cu sticlă sau pulberi nano/ micrometrice constau în răcirea rapidă a amestecurilor cu compozițiile anterior menționate în condiții controlate riguros, în vid înalt de minimum 10^{-4} mbari sau în atmosferă controlată de heliu sau argon, pentru evitarea oxidării.

Revendicări: 5
Figuri: 7



MATERIAL MAGNETIC METALIC CU TEMPERATURĂ CURIE CONTROLATĂ ȘI PROCEDEE DE OBȚINERE A ACESTUIA

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția se referă la un material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu adădire de material biocompatibil (Ti, Ta, sau Mn), cu structura quasi-amorfă de tip “glassy” și temperatură Curie controlată, cu aplicații la realizarea de senzori (bio)medicali, dar cu precădere în inducerea controlată a hipertermiei, și la procedee de obținere a acestuia în diferite forme mono- și bidimensionale.

Este cunoscut că materialele feromagnetice prezintă proprietăți magnetice specifice la temperaturi mai mici decât o temperatură de tranziție, numită și temperatură Curie; aceste proprietăți magnetice specifice dispar la temperaturi peste temperatura Curie, notată în continuare T_C . Temperatura de tranziție din starea feromagnetică (ordine magnetică) în starea paramagnetică (dezordine magnetică) este un parametru intrinsec al materialului, care depinde de 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 peste temperatura mediului ambiant ($T_{C, Fe} = 770^{\circ}C$; $T_{C, Co} = 1100^{\circ}C$; $T_{C, Ni} = 358^{\circ}C$). Se știe, de 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 peste $1000^{\circ}C$), în funcție de compoziția, istoria termică și structura cristalină a acestora [1].

Este cunoscut că temperatura Curie a aliajelor amorfe de tip metal de tranziție-metaloid (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 temperatura Curie a metalelor de tranziție pure, însă valorile sunt suficient de mari comparativ cu temperatura mediului ambiant, fiind cuprinse în intervalul $120-600^{\circ}C$ [2]. De asemenea, se cunoaște că microfibrele amorfe acoperite cu sticlă, obținute printr-un proces specific de răcire rapidă, cu diametre ale miezului metalic de $1-30 \mu m$, care au în componență Fe și/sau Co au temperaturi Curie de $300-400^{\circ}C$ [3]. Prin adădire de Cr în microfibrele acoperite cu sticlă din familia Co-Fe-Si-B s-a obținut o reducere a temperaturii Curie de până la $75^{\circ}C$ [4].

Aceste materiale amorfe, indiferent de forma sub care sunt obținute și de metoda de 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 20-50⁰C, cum ar fi hipertermia sau anumiți senzori utilizați în conexiune cu sistemele de evaluare a temperaturii corpului uman.

În referința [5] este descris un material pe bază de Ni-Cu cu $T_C = 43^0$ C, obținut sub formă de nanopulberi printr-un proces chimic foarte complex. Acest material, deși pare a avea temperatura Curie adecvată, cel puțin pentru utilizarea în hipertermie, are și câteva dezavantaje:

- 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,
- nanopulberile prezintă comportare superparamagnetică și au magnetizație mică de doar 2,5 emu/g, ceea ce face dificilă încălzirea în curent alternativ, așa cum este în cazul hipertermiei,
- conține Ni, care poate induce alergii și poate genera probleme de biocompatibilitate.

S-a încercat și utilizarea nanofirelor de Ni în procesul de hipertermie, așa cum este prezentat în referința [6]. Deși s-a constatat că prin încălzirea în camp 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 360⁰C, nu se poate controla în mod riguros temperatura mediului supus hipertermiei,
- Ni poate induce alergii și poate genera probleme de biocompatibilitate.

În referința [7] sunt prezentate date despre benzi cu grosimi de 20...40 μ m și fire acoperite cu sticlă având diametrul miezului metalic de 6.5...26 μ m și grosimea învelișului de sticlă sub 20 μ m, obținute prin răcire rapidă din topitură și având compoziția nominală $Fe_{67.7}Nb_{0.3}Cr_{12}B_{20}$, care prezintă o structură quasiamorfă ce determină obținerea unor temperaturi de tranziție magnetică coborâte, în intervalul 35-45⁰C 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 adiție 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:

1. are compoziția cu concentrațiile atomice Fe=59...67%, Nb=0,1...1%, B=20%, material biocompatibil (Ti, Ta sau Mn)=12...20%;
2. este caracterizat printr-o structură quasi-amorfă de tip "glassy", care îi conferă caracteristici magnetice speciale, inclusiv temperatura Curie în intervalul 0...70⁰C;
3. elementele biocompatibile din componență (Ti, Ta sau Mn) îi asigură biocompatibilitatea și posibilitatea utilizării în aplicații medicale, inclusiv în cele care implică contactul direct cu celulele;
4. 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;
5. poate fi obținut direct sub formă de benzi, micro/nanofire acoperite cu sticlă sau pulberi nano/micrometrice;
6. temperatura de tranziție magnetică (T_C) poate fi modificată cu precizie prin alegerea corespunzătoare a conținutului de Ti, Ta sau Mn din material;
7. 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.

Procedeu 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 ajutorul unui sistem special format din mai multe tuburi din cuarț bucați de aliaj având 3...4 g fiecare, pentru a asigura o bună omogenitate a aliajului și forma adecvată pentru preluarea acestuia în creuzetul de amorfizare format dintr-un tub de cuarț terminat cu o piesă din nitrură de bor ce are practicată la capăt o diuză dreptunghiulară cu lățimea de 0,5...0,8 mm și lungimea 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 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 țevă de cupru, alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, care asigură re-topirea piesei din aliaj extrasă anterior din aliajul topit. Când aliajul este topit și încălzit la temperatura de 1000...1400⁰C, 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 formarea unei benzi metalice cu grosimea cuprinsă între 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 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.

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, 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 **Procedeu 1**, este introdusă 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 bobina inductoare alimentată 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 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 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 H₂O.

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 mecanică a benzilor obținute prin răcire rapidă din topitură pe disc metalic în rotație, conform **Procedeu 1**. Benzile de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile sunt supuse unor tratamente termice preliminare în vid de 10⁻⁵ mbari și la temperaturi de 300...400⁰C, pentru reducerea durității acestora. Benzile rezultate sunt ulterior fragmentate în bucăți de 3...5 mm și introduse 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 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 15...25 vol. % și respectiv 2...5 vol. % din cantitatea de material de măcinat, la o viteză de rotație a incintei de măcinare de 550 rotații/min., cu rotație în dublu

sens, timp de 1...120 de ore, pulberile 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 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 de câte 5 minute de încă 5 ori. Pulberile astfel obținute se usucă în etuva cu vid timp de 2 ore la temperatura de 70°C.

Procedeu 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 bucați de aliaj cu greutatea de 3...4 g, extrasă din aliajul de bază conform procedurii descrise anterior în **Procedeu 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 2×10^{-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 peretele interior al incintei, de unde sunt recoltate după pasivizare în atmosfera 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 între 5 și 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 între 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, care 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 $0...70^{\circ}C$ 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, care 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;
- **fig. 4**, imagine de microscopie electronica 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 $Fe_{64,7}Mn_{15}Nb_{0,3}B_{20}$;
- **fig. 5**, curbele de histerezis magnetic pentru nanofire acoperite cu sticlă cu compozițiile nominale $Fe_{79,7-x}Mn_xNb_{0,3}B_{20}$, 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 ;
- **fig. 6**, variația părții reale a susceptibilității magnetice cu temperatura, pentru nanofire acoperite cu sticlă cu compozițiile nominale $Fe_{79,7-x}Mn_xNb_{0,3}B_{20}$, unde $x = 12...20$ at.%, în stare netratată, cu diametrul miezului metalic $\Phi_m = 90$ nm și grosimea acoperișului de sticlă $t_g = 5,5$ μm ;
- **fig. 7**, variația temperaturii de echilibru termic în timp, pentru nanopulberi de $Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B_{20}$, $Fe_{79,7-x}Ta_xNb_{0,3}B_{20}$ și, respectiv, $Fe_{79,7-x}Mn_xNb_{0,3}B_{20}$, unde $x = 12...17$ at.%, cu 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.

Exemplul 1. Procedetul, conform invenției, constă în prepararea unui aliaj cu compoziția nominală $Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B_{20}$, 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 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 utilizarea 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 piesă din nitrură de bor ce are practicată la capăt o diuză 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, 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 5 spire din țevă de cupru, alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, care asigură re-topirea piesei din aliaj extrasă anterior din aliajul topit. Când aliajul este topit și încălzit la temperatura de $1200^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$, 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 astfel la formarea unei benzi metalice cu grosimea de $15...20$ μ m 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 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.

Benzile obținute, conform invenției, prezintă o structură quasi-amorfă, ca în fig. 1, constând din aglomerări de atomi (clustere) cu dimensiuni de $2...6$ nm, structură specifică materialelor 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, cu următoarele caracteristici:

- inducție magnetică de saturație, $\mu_0 M_s$, de $0,05...0,7$ T, în funcție de conținutul de Ti, ca în fig. 2;
- câmp coercitiv, H_c , de $100...300$ Oe, în funcție de conținutul de Ti, ca în fig. 2;
- temperatură Curie, T_C , de $-30...78^{\circ}C$, în funcție de conținutul de Ti, ca în fig. 3.

Temperatura Curie, $T_C = 20...70^{\circ}C$, 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 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.

Exemplul 2. Procedeu, 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 component 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, $T_{topire} = 1100^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$, produce înmuierea sticlei și este inițial tras manual pentru inițierea procesului, și apoi automat, cu o viteză controlată de 3000 ± 150 m/min., pe o bobina 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 μm , 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 .

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 .

Exemplul 3. Procedeu, conform invenției, constă în obținere 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-amorfă

existentă în benzile obținute ca în **Exemplul 1**, pentru a avea temperatura de tranziție magnetică (T_C) în intervalul 20...70⁰C, 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 400⁰C, în vid de 10⁻⁵ mbari, pentru reducerea durității 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 rotații/min. Pulberi de Fe_{79,7-x}Ti_xNb_{0,3}B₂₀, 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}B₂₀, 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}B₂₀, 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 de conținutul de Mn. Pulberile astfel obținute se spală cu heptan de cel puțin 5 ori pentru înlăturarea urmelor de acid oleic, în baie cu ultrasunete, fiecare spălare având o durată de cel puțin 5 minute. Pentru utilizare în hipertermie pulberile se spală suplimentar în soluție de NaOH 10%, în baie de ultrasunete, timp de câte 5 minute, operația de spălare repetându-se de 5 ori. Pulberile se usucă timp de 2 ore într-o etuvă cu vid, la temperatura de 70⁰C. Testele pentru trasarea variației temperaturii de echilibru termic în timp, prezentate în fig. 7, au fost efectuate într-un montaj experimental special pentru testele de hipertermie, în prezența unui câmp magnetic alternativ cu intensitatea H = 350 mT și frecvența f = 153 kHz. O cantitate de 10 mg de pulberi este introdusă într-un recipient de sticlă cu perete dublu și vidat în interior pentru o bună izolare termică, cu un volum V = 0,13 ml H₂O, amestecul fiind încălzit inductiv prin intermediul unui generator de înaltă frecvență. Controlând conținutul de Ti, Ta sau Mn se pot obține temperaturile de echilibru utile pentru hipertermie (între 40⁰C și 47-48⁰C), ca în fig. 7(c), ce se conservă oricât timp ar dura încălzirea și indiferent de valoare puterii de încălzire a bobinei inductive. Astfel, conform invenției, se poate realiza un autocontrol al temperaturii de încălzire în cazul hipertermiei, în acord cu necesitățile procesului de distrugere a celulelor canceroase.

BIBLIOGRAFIE

- [1] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-IEEE Press, 1993.
- [2] T. Kaneyoshi, *Introduction to Amorphous Magnets*, World Scientific Publishing, 1992.
- [3] V. Zhukova, S. Kaloshkin, A. Zhukov, J. Gonzalez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 249(1-2) (2002) p. 108-112.
- [4] V. Zhukova, J.M. Blanco, M. Ipatov, A. Zhukov, C. García, J. Gonzalez, R. Varga, A. Torcunov, *Sensors and Actuators B* 126 (2007) p. 318-323.
- [5] J. Stergar, G. Ferik, I. Ban, M. Drogenik, A. Hamler, M. Jagodič, D. Makovec, *Journal of Alloys and Compounds* 576 (2013) P. 220-226.
- [6] 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. Baral, J.-H. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8(5) (2008), p 2323-2327.
- [7] N. Lupu, H. Chiriac, S. Corodeanu, G. Ababei, *IEEE Transactions on Magnetics* 47(10) (2011) p. 3791-3794.

REVENDICĂRI

1. Material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B având 59–67 at.% Fe, între 0,1 și 1% Nb, și 20% B, **caracterizat prin aceea că** mai conține material biocompatibil în proporție de 12-20 at.% (Ti, Ta, sau Mn), cu structură quasi-amorfă de tip "glassy", obținut sub formă de benzi, micro/nanofire și pulberi micro/nanometrice, cu temperaturi de tranziție magnetică, T_C , cuprinse între 0...70°C, cu inducție magnetică de saturație cuprinsă între 0,05...1,1 T și permeabilitate magnetică relativă de 3500...4000 în funcție de conținutul de Ti, Ta sau Mn, prezentând o variație semnificativă (peste 90%) a permeabilității/susceptibilității magnetice în apropierea temperaturii de tranziție magnetică, util pentru senzori magnetici care se bazează pe variația permeabilității magnetice și în aplicații în hipertermie.
2. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile, **conform revendicării 1**, sub formă de benzi metalice cu grosimea cuprinsă între 10...40 μm , lățimea de 0,2...5 mm și cu structură specifică quasi-amorfă de tip "glassy", cuprinzând o fază de realizare a unui aliaj metalic din elementele componente într-un cuptor în vid, extragerea acestuia în bucăți de 3-4 g fiecare pentru a asigura o bună omogenitate și o formă adecvată pentru preluarea în creuzetul de amorfizare terminat cu o piesă din nitrură de bor ce are practicată la capăt o diuză dreptunghiulară cu lățimea de 0,5...0,8 mm și lungimea de 1...3 mm în funcție de dimensiunile benzii ce se dorește a fi realizată, care se află într-o bobină de inducție formată din 5 spire din țevă de cupru, alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, în vid înaintat de minimum 10^{-4} mbari sau în atmosferă controlată de He sau Ar, prin aplicarea unei suprapresiuni de Ar de 0,15...0,22 bari, **caracterizat prin aceea că** amestecul metalic este compus din Fe=59...67%, Nb=0,1...1%, B=20%, material biocompatibil (Ti, Ta sau Mn)=12...20%, în concentrații atomice, iar ejectarea aliajului topit se face 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 nitrură de bor, pentru a se asigura o curgere uniformă a aliajului topit.
3. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile, **conform revendicării 1**, sub formă de micro/nanofire acoperite cu

sticlă cu diametre ale miezului metalic de 80...950 nm și grosimi ale peretelui de sticlă de 5...6,5 μm, cu structură specifică quasi-amorfă de tip "glassy", cuprinzând o fază de realizare a unui aliaj metalic din elementele componente într-un cuptor în vid, extragerea acestuia în bucăți de 3-4 g fiecare pentru a asigura o bună omogenitate și o formă adecvată pentru preluarea 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, în vid în tubul de sticlă de 60...70 mm H₂O, situat într-o bobină inductoare alimentată de la un generator de putere de medie frecvență, **caracterizat prin aceea că** amestecul metalic este compus din Fe=59...67%, Nb=0,1...1%, B=20%, material bicompatibil (Ti, Ta sau Mn)=12...20%, în concentrații atomice, iar aliajul încălzit până la topire produce înmuierea sticlei și este tras cu o viteză controlată de 2500...3000 m/min. pe o bobină colectoare, conducând la obținerea firului metalic acoperit cu sticlă.

4. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile, **conform revendicării 1**, sub formă de pulberi nano/micrometrice cu dimensiuni cuprinse între 5 nm și 80...100 μm, constând în măcinarea mecanică a benzilor obținute prin răcire rapidă din topitură, **conform revendicării 2**, cuprinzând o fază de tratament termice preliminar al benzilor în vid de 10⁻⁵ mbari și la temperaturi de 300...400⁰C, pentru reducerea durității acestora, fragmentarea benzilor tratate termic în bucăți de 3...5 mm și introducerea în 2 incinte de măcinare din oțel inoxidabil durificat ale unei mori planetare cu bile împreună cu bilele de măcinare, în raportul masic bile:material de măcinat=50:1, **caracterizat prin aceea că** amestecul metalic este compus din Fe=59...67%, Nb=0,1...1%, B=20%, material bicompatibil (Ti, Ta sau Mn)=12...20%, în concentrații atomice, măcinarea se realizează într-un mediu lichid, în care acidul oleic și heptanul reprezintă 15...25 vol. % și respectiv 2...5 vol. % din cantitatea materialului de măcinat, la o viteză de rotație a incintei de măcinare de 550 rotații/min., cu rotație în dublu sens, timp de 1...120 de ore, spălarea de cel puțin 5 ori cu heptan într-o baie cu ultrasunete a pulberilor, fiecare spălare durând cel puțin 5 min. pentru înlăturarea urmelor de acid oleic și uscarea în etuva cu vid timp de 2 ore la temperatura de 70⁰C, iar pulberile au aceeași structură quasi-amorfă ca cea existentă în benzile obținute **conform revendicării 2** și proprietăți magnetice specifice, **conform revendicării 1**.

5. Procedeu de obținere a unui material magnetic metalic de tip Fe-Nb-B cu elemente biocompatibile, **conform revendicării 1**, sub formă de pulberi nanometrice cu dimensiuni cuprinse între 5 și 100 nm, prin descărcare în arc în atmosferă de gaz inert, cuprinzând o fază de realizare a unui aliaj metalic din elementele componente într-un cuptor în vid, extragerea acestuia în bucăți de 3-4 g fiecare pentru a asigura o bună omogenitate și o formă adecvată pentru preluarea 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, ambii electrozi fiind situați într-o incintă închisă, din oțel inoxidabil, cu pereții dubli răciți cu un lichid la temperatura de -10...-15⁰C, în vid înalt de 2×10^{-4} mbari sau He ultrapur, **caracterizat prin aceea că** amestecul metalic este compus din Fe=59...67%, Nb=0,1...1%, B=20%, material biocompatibil (Ti, Ta sau Mn)=12...20%, în concentrații atomice, iar 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 determină topirea aliajului și aducerea acestuia la starea de vapori, depunerea și răcirea vaporilor sub formă de nanoparticule pe peretele interior al incintei și recoltarea nanoparticulelor după pasivizare în atmosfera de argon pentru a se evita oxidarea rapidă la contactul cu oxigenul atmosferic.

51

Fig. 1

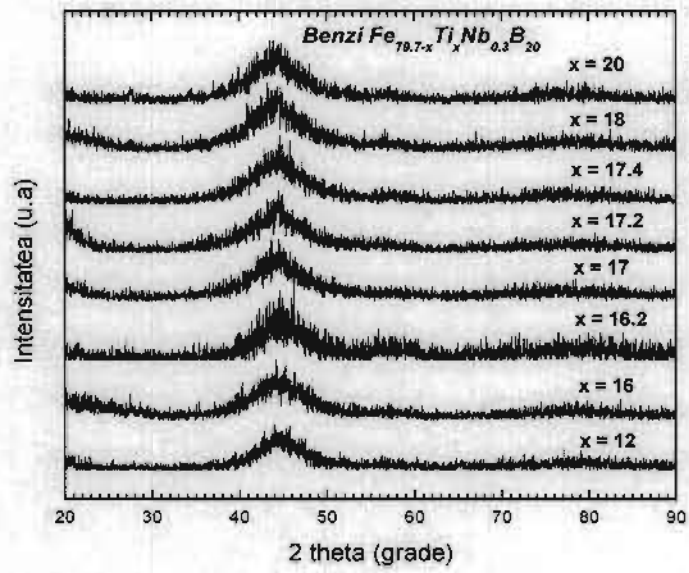


Fig. 2

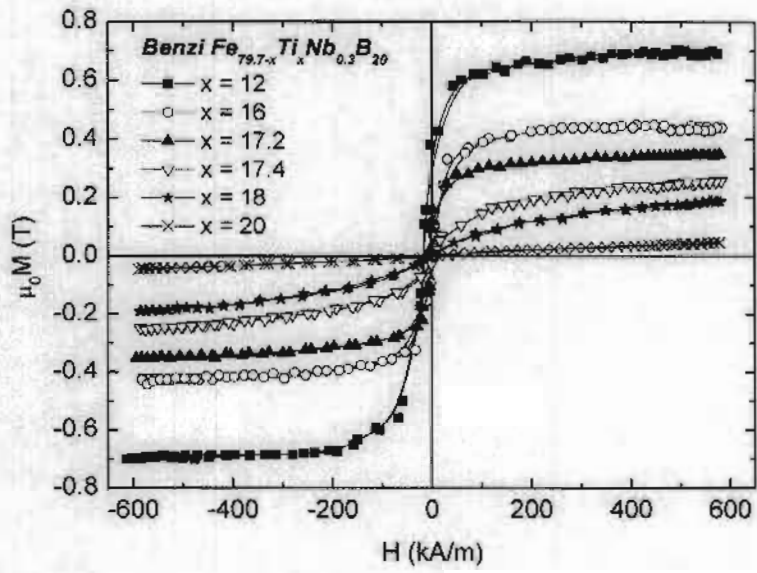


Fig. 3

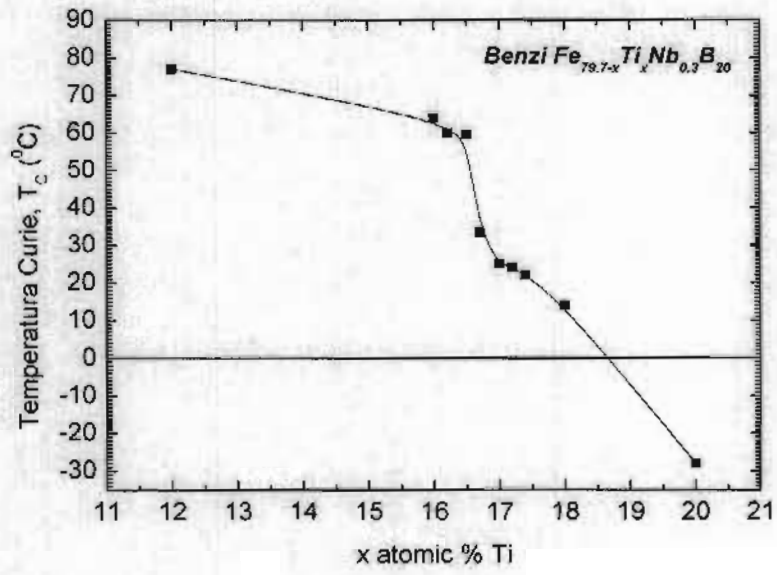


Fig. 4

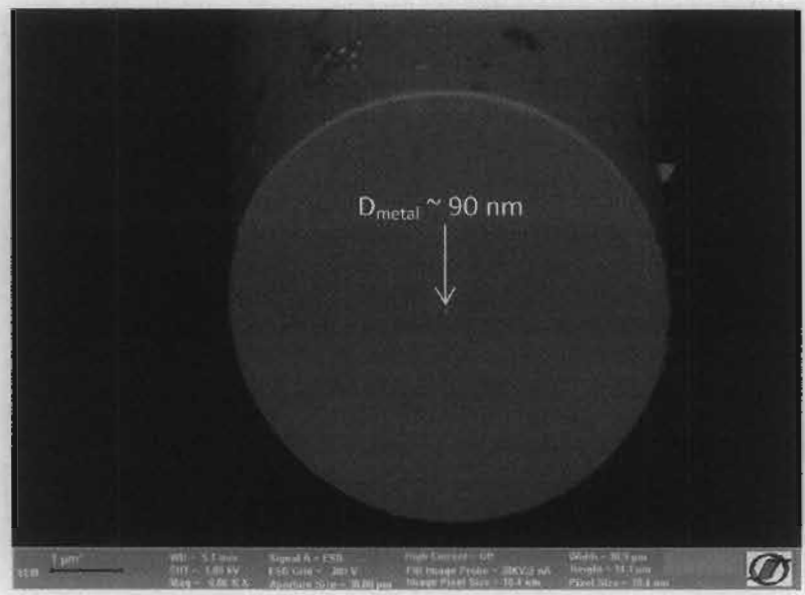


Fig. 5

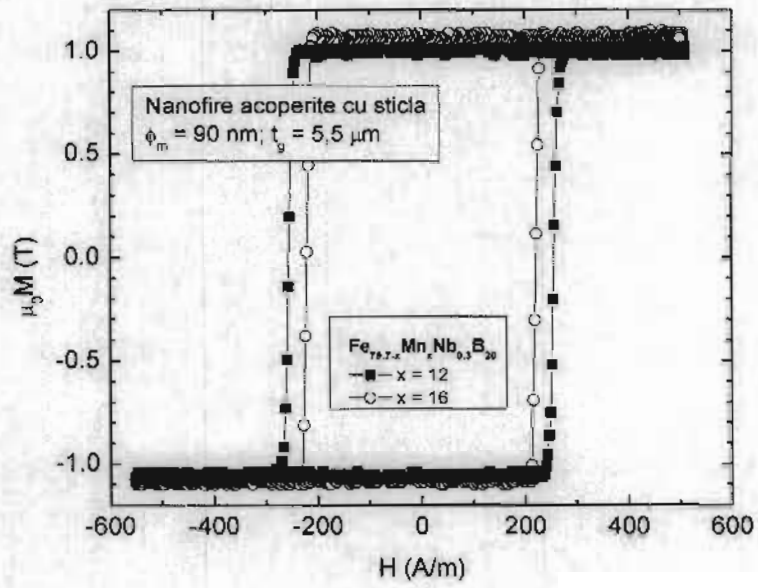


Fig. 6

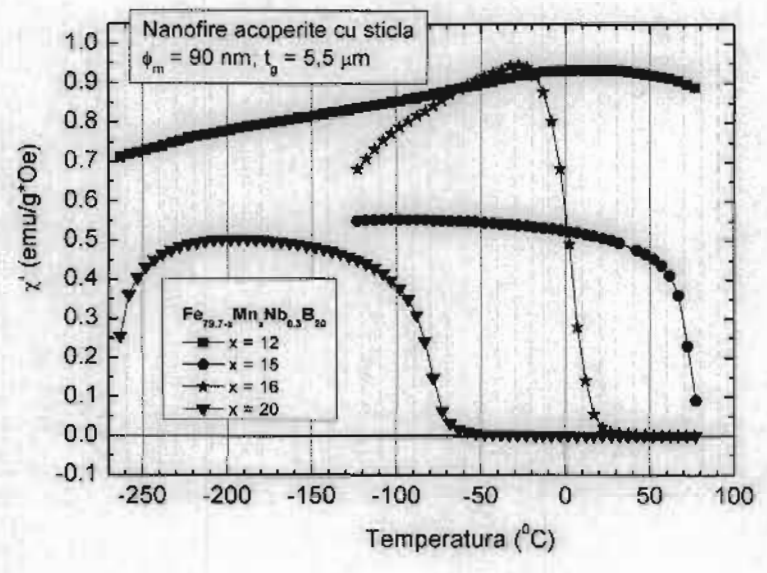


Fig. 7

