



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 01024

(22) Data de depozit: 18/12/2015

(41) Data publicării cererii:
30/12/2016 BOPI nr. 12/2016

(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. MOȚILOR NR. 35, AP. 1e,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• POPA FLORIN, STR. AL. VAIDA-VOEVOD
NR. 70, SC. 4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• NEAMȚU BOGDAN VIOREL,
STR. DUNĂRII NR. 31, BL. V3, AP. 2,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(74) Mandatar:
CABINET DE PROPRIETATE
INDUSTRIALĂ CIUPAN CORNEL,
STR. MESTECENILOR NR. 6, BL. 9E, SC.1,
AP. 2, CLUJ NAPOCA, JUDEȚUL CLUJ

(54) PULBERI COMPOZITE DE TIPUL Fe SAU ALIAJ
FEROMAGNETIC/FERITĂ MAGNETIC MOALE, CU
STRUCTURĂ DE TIPUL PSEUDO "CORE-SHELL", ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la pulberi compozite de tip Fe sau aliaj feromagnetic/ferită magnetică moale, și la un procedeu de obținere a acestora. Pulberile compozite, conform invenției, sunt formate dintr-un miez de fier care conține 9,2% pulbere de Fe, și un strat exterior de ferită moale, care conține 7,5% pulbere de NiFe₂O₄. Procedeu conform invenției constă în amestecarea pulberii de Fe/aliaj și ferită magnetică moale, cernerea pulberii de fier/aliaj și selectarea fracțiilor granulo-

metrice >80 μm, cernerea pulberii de ferită moale și selectarea fracțiilor granulometrice <10 μm, amestecarea și omogenizarea umedă cu un surfactant, tratamentul termic al amestecului de pulberi la temperaturi de 400...900°C, timp de 30...600 min, din care rezultă pulberi compozite cu compoziție controlată.

Revendicări: 8
Figuri: 9



PULBERI COMPOZITE DE TIPUL Fe SAU ALIAJ FEROMAGNETIC/FERITĂ MAGNETIC MOALE CU STRUCTURĂ DE TIPUL PSEUDO „CORE-SHELL” ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la pulberi compozite de tipul Fe sau aliaj feromagnetic/ferita magnetică moale care au o structură de tip pseudo „core-shell” și totodată, la procedeul de sinteză a acestora. Pulberile compozite au un miez de fier sau aliaj feromagnetic de granulație mare, miez care este acoperit parțial sau total de către un strat de ferită magnetică moale. Acest tip de pulberi sunt obținute prin omogenizare umedă și/sau uscată a unor cantități de ferită magnetic moale cu structura spinel și pulberi de fier sau aliaj feromagnetic și tratament termic aplicat ulterior omogenizării în condiții specifice. Pentru omogenizarea umedă se utilizează un solvent organic (acetona, alcoolul etilic etc.). Aceste pulberi compozite compuse dintr-un miez de fier sau aliaj cu bune caracteristici magnetice (permeabilitatea și inducția) și cu un strat exterior dintr-un component cu o rezistivitate electrică foarte mare (caracteristică feritelor magnetice moi) sunt destinate utilizării lor în fabricarea miezurilor magnetice ce ar putea funcționa în regimuri de frecvență medie și înaltă.

La ora actuală, în general, miezurile magnetice cu inducție de saturație mare și permeabilitate magnetică sporită sunt pe bază de fier și aliajele acestuia (ex. Fe-P, Fe-Si, Fe-Ni) și pot fi utilizate într-o gamă de frecvență redusă ca urmarea a rezistivității electrice scăzute. Rezistivitatea electrică scăzută a miezurilor pe bază de Fe și aliaje ale acestuia le face inutilizabile la frecvențe înalte, de aceea la frecvențe înalte sunt utilizate feritele magnetice moi. Feritele magnetice moi sunt materiale dielectrice cu o structură cubică de tip spinel, structură care le definește caracteristicile electrice și magnetice, în funcție de distribuția cationilor în cele două poziții, tetraedrice și octaedrice [1].

Fierul și aliajele sale, Fe-P, Fe-Si și Fe-Ni, au o inducție de saturație mare, respectiv o magnetizare de saturație mare și o permeabilitate magnetică sporită [1, 2]. Pentru toate aceste aliaje magnetice rezistivitatea electrică este scăzută, de ordinul $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Pentru a putea fi utilizate în curent alternativ la frecvențe medii și înalte se produc pulberi din Fe sau aliaje magnetice moi care sunt acoperite cu un strat de dielectric (organic sau anorganic), rolul dielectricului fiind de a consolida mecanic miezul magnetic și de a izola electric particulele feromagnetice unele de altele, crescând în acest fel cu câteva ordine de mărime rezistivitatea electrică a miezului magnetic, ceea ce are ca rezultat scăderea în același raport a pierderilor energetice prin curenți turbionari. Această idee este deja brevetată [3, 4]. Intrucât dielectricul nemagnetic are ca efect secundar și reducerea semnificativă a proprietăților magnetice ale

miezului magnetic (permeabilitatea magnetica, inducția remanentă și inducția de saturație), autorii au propus spre brevetare o soluție în care stratul izolator de la suprafața particulelor feromagnetice este un strat de aliaj Rhometal creat prin difuzie între particule de Fe și particule de Permalloy (Supermalloy) [5]. În cazul de față ideea este de a izola electric particulele feromagnetice printr-un strat dielectric care să aibă în același timp și proprietăți magnetice. Comparativ cu aliajele, feritele magnetice moi au o magnetizare de saturație mult mai mică. În același timp aceste ferite magnetice moi posedă rezistivități electrice net superioare, 10^{-3} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [6]. Astfel, realizarea unor particule cu o structură de tip pseudo „core-shell” poate să ducă la obținerea de material magnetic care să posedă o magnetizare de saturație și o permeabilitate magnetică apropiată de cea a Fe și a aliajelor sale și totodată o rezistivitate electrică mult crescută comparativ cu cea a fierului, apropiată de cea a feritei utilizate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a realiza un material magnetic care să posedă o magnetizare de saturație, o magnetizare remanentă și o permeabilitate magnetică ridicată, asigurând în același timp și o rezistivitate electrică foarte mare.

Pulberea compozită de tipul pseudo „core-shell”, conform invenției, constă într-un miez din fier sau din aliaj ce conține Fe (Fe-Ni, Fe-Si, Fe-P) care este acoperit parțial sau total de către un strat de ferită magnetică moale, MeFe_2O_4 , în funcție de temperatura tratamentului termic aplicat. Pulberea de fier sau aliajul acestuia poate să fie în stare nanocristalină, amorfă etc. Ferita magnetic moale, MeFe_2O_4 , utilizată pentru acoperirea pulberii de fier sau aliaj poate să fie în stare nanocristalină sau sub formă de nanoparticule de ferită. Ferita magnetică moale utilizată poate să fie o ferită în care avem un singur tip de cationi (Me = Ni, Zn, Cu, Mn, Mg, Fe etc.) sau ferită mixtă în care avem Me cu doi sau mai multe tipuri de cationi (Me = Cu-Zn, Ni-Cu-Zn, Ni-Zn, Ni-Cu-Zn-Mn etc). Totodată, în funcție de temperatura tratamentului termic aplicat la interfață se poate forma o fază wustite-FeO, fază care prezintă de asemenea rezistivitate electrică ridicată.

Procedeele de sinteză a pulberilor compozite de tipul pseudo „core-shell” cu miez de fier (sau aliaj ce conține fier, ex: Fe-Ni, Fe-Si, Fe-P, Fe-Ni-Mo-X, Fe-Si-B etc) și strat exterior de ferită constă, conform invenției, din următorul itinerar tehnologic: calcul compoziție amestec de pulberi de Fe (aliaj al acestuia - Fe-Ni, Fe-Si, Fe-P) și ferită magnetic moale de tip spinel, cernerea pulberii de fier/aliaj și selectarea fracțiilor granulometrice mari ($> 80 \mu\text{m}$), omogenizarea amestecului de pulberi cu surfactant și fără surfactant, tratament termic al amestecurilor de pulberi la temperaturi de 400-900 °C timp de 30-600 de minute în argon, caracterizare pulberi.

În cele ce urmează invenția va fi prezentată în mod detaliat:

Ca materii prime se utilizează pulberi de Fe sau aliaj al acestuia și pulberi de ferită cu structura spinel MeFe_2O_4 (unde Me este un element sau mai multe elemente cu valența totală 2^+). Pulbere de Fe sau aliaj a fost silită și pentru realizarea compozitelor s-au folosit doar sorturile mai mari de 80 μm . Pulberea de ferită a fost de diverse purități mai mari de 95 % și de o granulație fină, dimensiunea particulelor fiind mai mică de 10 μm . Raportul masic între cele două faze, Fe (aliaj feromagnetic)/ MeFe_2O_4 , a variat între 70/30 și 98/2. Pentru cântărirea cantităților de pulberi s-a utilizat o balanță analitică precisă. Omogenizarea s-a făcut uscat sau umed, cu ajutorul mojarului cu pistil (ambele confecționate din agat) utilizând un surfactant: acetona, alcool etilic etc. S-a amestecat încontinuu, s-a omogenizat până la evaporarea totală a surfactantului. După evaporarea completă a surfactantului pulberile mixte de Fe (aliaj feromagnetic)/ MeFe_2O_4 au fost introduse pentru tratament termic într-un cuptor. Tratamentul termic s-a efectuat în atmosferă de argon (pentru evitarea aportului suplimentar de oxigen dat de către aer și astfel a oxidării totale a fierului și a celorlalte elemente din aliajele feromagnetice) la temperaturi ce au variat între 400 și 900 °C cu un timp de menținere la temperatura tratamentului termic de 30-600 de minute.

Testele tehnologice au arătat obținerea de pulberi compozite cu miez de fier sau aliaj de fier și un strat exterior de ferită magnetic moale pentru toate raporturile masice utilizate și pentru toate temperaturile tratamentelor termice utilizate.

Exemplul 1.

S-a preparat un amestec de compoziție 7,5 % pulbere de NiFe_2O_4 (granulație < 10 μm) și 92,5 % pulbere Fe NC100.24 cernut (s-au utilizat doar fracțiile granulometrice mai mari de 80 μm). Acest amestec a fost omogenizat umed utilizând acetona ca surfactant cu ajutorul mojarului și a pistilului (confecționate din agat). S-a omogenizat încontinuu până la evaporarea totală a acetonei. Apoi, amestecul de pulberi a fost supus tratamentului termic în argon timp de 60 de minute la 700 °C în cuptor.

În urma tratamentului termic particule fine de ferită aderă la particulele grobe de fier prin micro-reacție la nivelul interfeței. În figura 1 se poate remarca morfologia pulberilor compozite de tipul fier/ferită de nichel. Se pot observa particulele compozite de dimensiuni mai mari 80-90 μm obținute prin reacție la nivelul interfeței, o microreacție între cele două faze utilizate ca materie primă. În figura 2 este prezentată o particulă compozită Fe/ferită de nichel și sunt indicate cele trei zone, miezul de fier, interfața și stratul exterior de ferită.

Buna acoperire a particulelor de fier cu un strat de ferită este evidențiată prin analiza chimică elementală a suprafeței particulelor prezentată în figura 3. Se poate observa o distribuție relativ omogenă a elementului chimic oxigen pe toate suprafața particulei compozite. Elementul chimic oxigen este prezent doar în ferită. Se evidențiază astfel o bună acoperire a particulelor de fier cu un strat pseudo-continuu de ferită de nichel și formarea particulelor de tip pseudo „core-shell”.

Formarea interfeței prin reacție în fază solidă pe durata tratamentului chimic la nivelul interfeței la această temperatură a tratamentului termic este evidențiată și prin analiza prin difracție de raze X prezentată în figura 4. Se observa prezența feritei de nichel, ferita mixtă de nichel-fier și totodată formarea unui aliaj Ni-Fe, în jurul compoziției de $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$, pentru această temperatură a tratamentului termic. Faza $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$ este benefică pentru că și ea prezintă rezistivitate ridicată, cu efecte pozitive la frecvențe de utilizare ridicate ale compozitului magnetic moale. Prezența fazei wüstite - FeO prezintă la interfață se poate de asemenea observa în difractogramă. Fazele se formează prin reacție între ferita de nichel și fier la interfața particulelor de fier acoperite cu ferită.

Formarea interfeței, a fazei wüstite, este pusă în evidență și cu ajutorul investigațiilor termice diferențiale prezentate în figura 5. Se remarcă un maxim endoterm în jurul temperaturii de 680 °C.

Pulberea compozită de tipul Fe/ferită de nichel cu o structură de tipul pseudo “core-shell” formată dintr-un miez de fier și un strat exterior format din ferită de nichel sau ferită mixtă de nichel-fier are o granulație ce poate fi controlată prin alegerea corespunzătoare a granulației pulberilor de start. Acest tip de pulberi permite realizarea de miezuri magnetice compozite de tipul metal-ferită în care particulele de fier sau aliaj al acestuia sunt distribuite într-o matrice rezistivă de ferită cu foarte bune caracteristici magnetice (inducție magnetică și permeabilitate magnetică) și o rezistivitate electrică ridicată.

Itinerariul tehnologic este simplu și ușor de implementat, nu necesită o aparatură complexă. Se poate realiza un control al dimensiunii particulelor prin cernerea inițială a particulelor de fier din materia primă și de asemenea, se poate controla tipul de ferită de care avem nevoie, ferită simplă de nichel sau ferită mixtă de nichel-fier.

Exemplul 2

Același amestec prezentat la exemplul 1 supus tratamentului termic la temperatura de 400 °C face ca particulele să fie de aceeași formă și dimensiune precum cele obținute în urma tratamentului termic efectuat la 700 °C după cum se poate observa în figura 6 și figura 7.

Distribuția pseudo-continuă a elementului chimic oxigen pe suprafața particulelor compozite indică clar o bună acoperire a particulelor de fier cu un strat de ferită de nichel. Pentru această temperatură a tratamentului termic nu se evidențiază formarea fazei wüstite și formarea unei ferite mixte de nichel-fier.

Exemplul 3

S-a preparat un amestec de compoziție Fe - 91,6 % de granulație mai mare de 80 de micrometri și NiFe_2O_4 - 9,4% de granulație sub 10 micrometri. Amestecul este obținut prin dispersia particulelor fine de ferită de nichel în acetonă. După ce s-a obținut o bună dispersie a particulelor fine de ferită în acetonă, prin majorare continuă utilizând mojar și pistil din agat, se adaugă treptat pulberea grobă de fier și se omogenizează încontinuu până la evaporarea completă a acetonei. Pulberile omogenizate astfel obținute sunt supuse tratamentului termic în argon la următoarele temperaturi: 400, 450, 500, 550, 600 și 700 °C. Tratamentele termice au fost realizate în argon, iar menținerea la temperatura tratamentului termic a fost efectuată pentru 60 de minute. În figura 9 sunt prezentate difracțiile de raze X efectuate pe probele tratate termic la temperaturile menționate mai sus pentru această compoziție. Se poate observa faptul că faza wüstite este evidențiată pentru temperaturi de depășesc 600 °C. Totodată, se poate remarcă faptul că ferita mixtă de nichel-fier se formează pentru temperaturi ce exced 500 °C. Printr-un control just al temperaturii, al duratei acestuia și a pulberilor de pornire se poate controla compoziția pulberilor compozite.

BIBLIOGRAFIE

1. B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, New Jersey, 2nd ed., IEEE Press & Wiley, 2009.
2. G. Couderchon, Alliages fer-nickel et fer-cobalt – Propriétés magnétiques, Publisher Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique, Paris (1994), 1994;1–24.
3. Robert W. Ward, David E. Gay, Composite iron material, US Patent No. 5,211,896/May 18, 1993
4. Arthur J. Moorhead, Hyoun-Ee Kim, Composite of coated magnetic alloy particle, US Patent No 6,110,420/Aug. 29, 2000
5. I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu, Pulbere nanostructurată de tipul Permalloy(Supermalloy)/Rhometal si procedeu de obținere, Cerere brevet RO130354-A0/19.09.2014
6. A. Goldman, Modern Ferrite Technology, 2nd edition, Springer, Pittsburgh, (2006).

REVENDICĂRI

1. Pulberi compozite de tipul Fe (aliaj feromagnetic)/ferită magnetică moale cu o structură de tip pseudo "core-shell", **caracterizate prin aceea că** au un miez din fier sau din aliaj feromagnetic și un strat exterior de ferită magnetic (MeFe_2O_4 , în care Me^{2+} reprezintă un cation bivalent sau o combinație de cationi bivalenți) care sunt obținute prin tratamente termice în argon după o omogenizare specială care implică utilizarea de surfactanți. Miezul asigură o magnetizare de saturație, o magnetizare remanentă și o permeabilitatea magnetică ridicată, iar stratul exterior, fiind dielectric, asigură o rezistivitate electrică foarte ridicată.
2. Pulberi compozite, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, miezul de fier conține 92,5 % pulbere Fe NC100.24, iar strat exterior de ferită moale conține 7,5 % pulbere de NiFe_2O_4 .
3. Pulberi compozite, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, miezul de fier conține 91,6 % pulbere Fe, iar strat exterior de ferită moale conține 9,4% pulbere de NiFe_2O_4 .
4. Pulberi compozite, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, materialele de pornire sunt pulberi de precursori care reacționează pe durata aplicării tratamentului termic pentru a forma fazele compozitului.
5. Pulberi compozite, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, particulele compozite de tip pseudo „core-shell” sunt formate particule de fier (aliaj magnetic moale) acoperite cu unul sau mai multe straturi de ferită, obținute prin aplicarea de tratamente termice succesive.
6. Pulberi compozite, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, aliajul care este utilizat ca miez pentru producerea pulberii de tipul pseudo „core-shell” este aliaj monofazic, bifazic sau polifazic.
7. Procedeu de obținere a pulberilor compozite de tipul Fe (aliaj feromagnetic)/ferită magnetică moale cu o structură de tip pseudo "core-shell", **caracterizat prin aceea că** presupune parcurgerea următoarelor operații:
 - a. calculul și stabilirea compoziției amestecului;
 - b. cernerea pulberii de fier sau de aliaj feromagnetic și reținerea fracțiilor cu granulația mare;

- |
- c. cernerea pulberii de ferită moale MeFe_2O_4 (în care Me^{2+} reprezintă un cation bivalent sau o combinație de cationi bivalenți) și reținerea fracțiilor cu granulația mai mică de $10\ \mu\text{m}$;
 - d. amestecarea componentelor și omogenizarea umedă în prezența unui surfactant (acetona, alcoolul etilic etc.) până la vaporizarea completă a surfactantului;
 - e. aplicarea unui tratament termic la o temperatură cuprinsă între $400 - 900\ ^\circ\text{C}$ timp de 30 - 600 de minute.
- 8.** Procedeu de obținere a pulberilor compozite, conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că**, pe lângă surfactanți, se utilizează și lianți organici (araldit, rășini epoxidice, fenolice etc.), lianți care pot să fie eliminați sau nu ulterior.

**PULBERI COMPOZITE DE TIPUL Fe SAU ALIAJ FEROMAGNETIC/FERITĂ
MAGNETIC MOALE CU STRUCTURĂ DE TIPUL PSEUDO „CORE-SHELL” ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE**

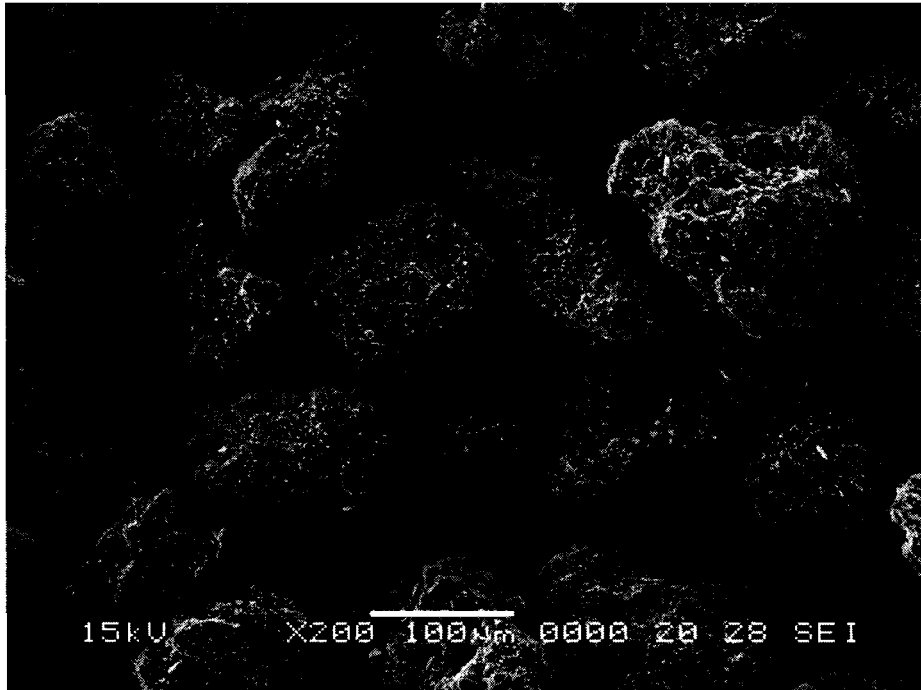


Figura 1.

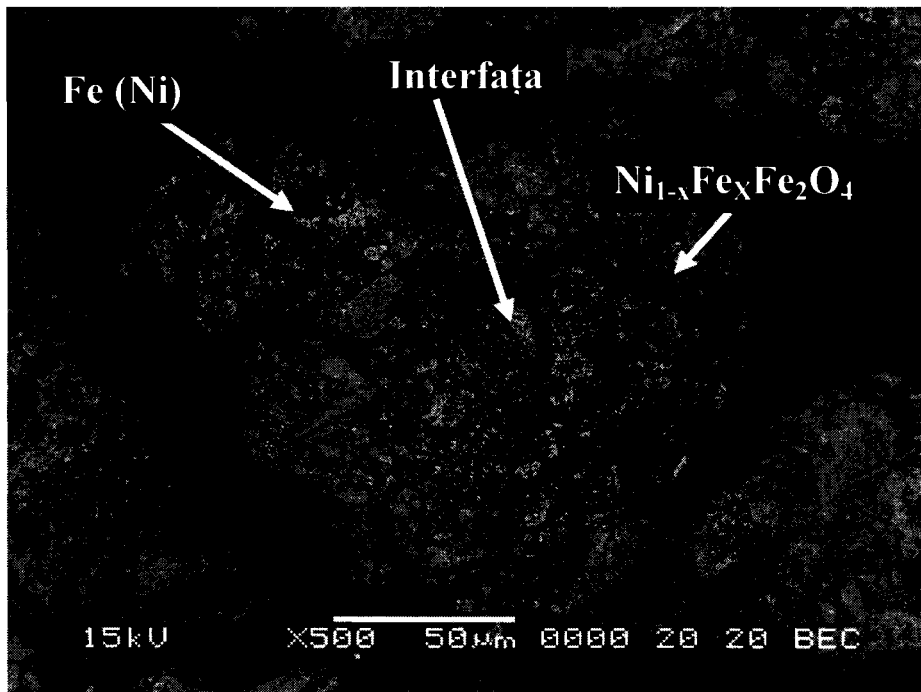


Figura 2.

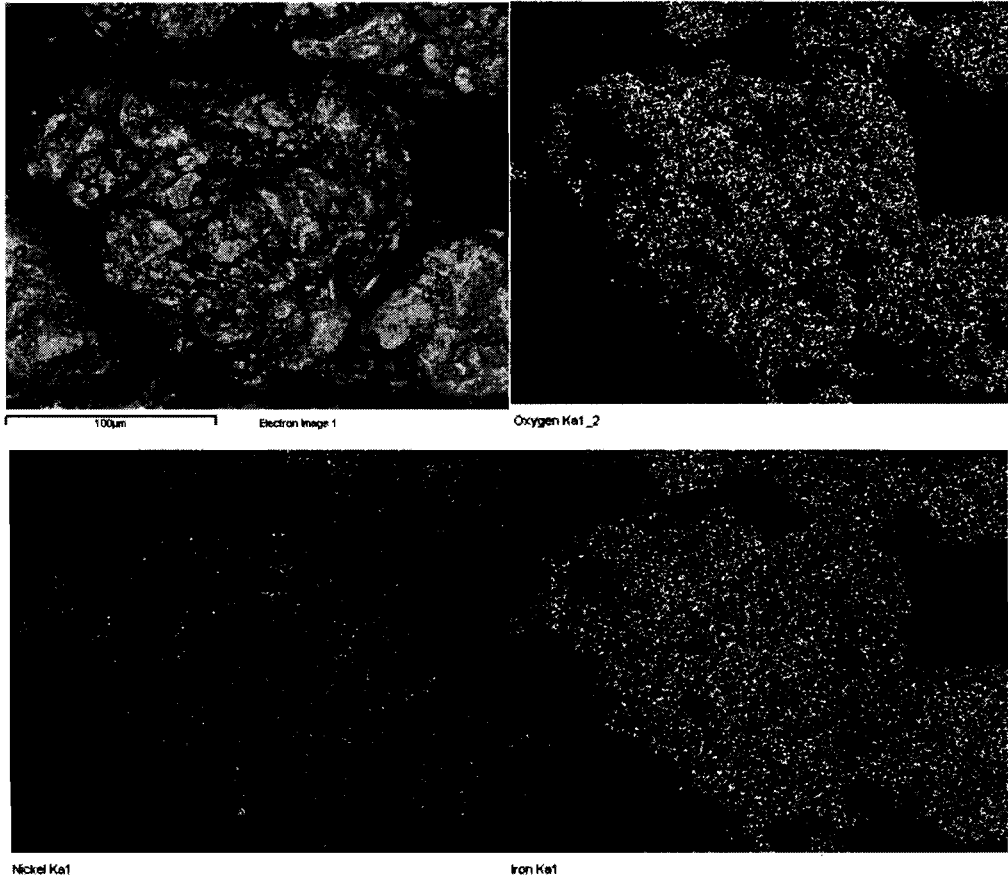


Figura 3.

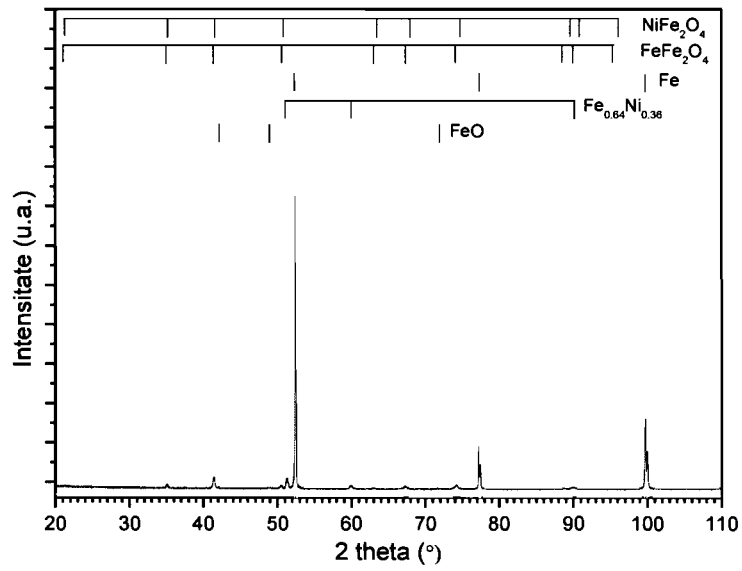


Figura 4.

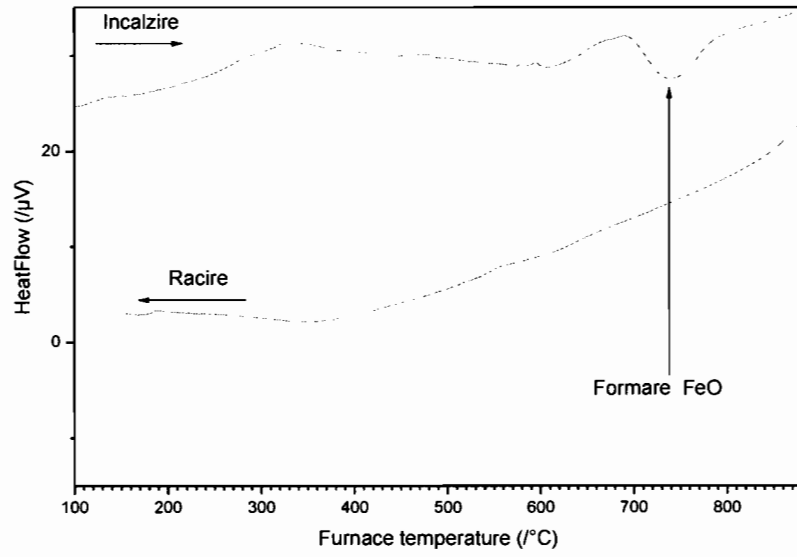


Figura 5.

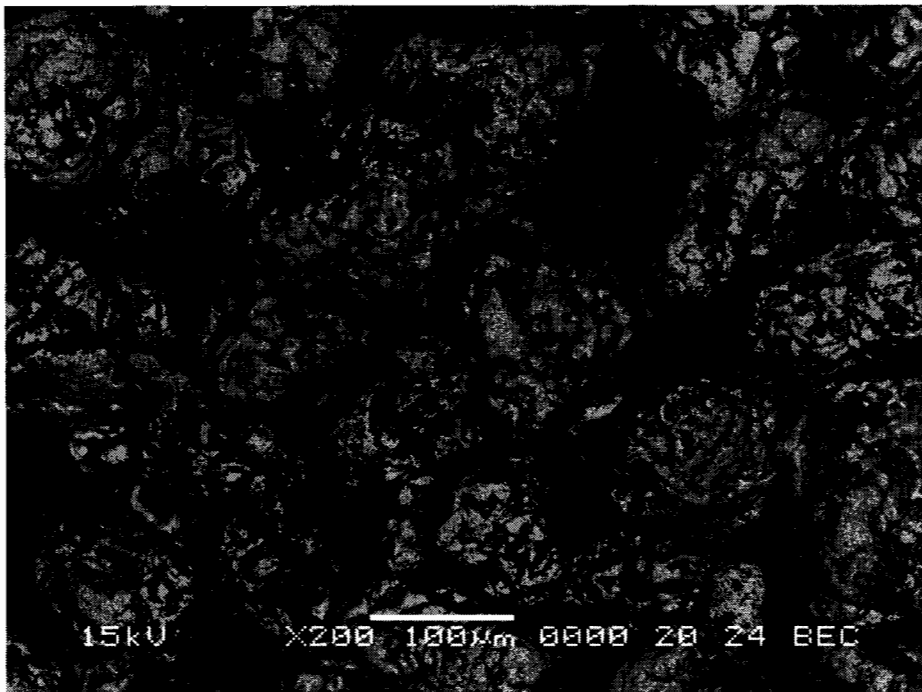


Figura 6.

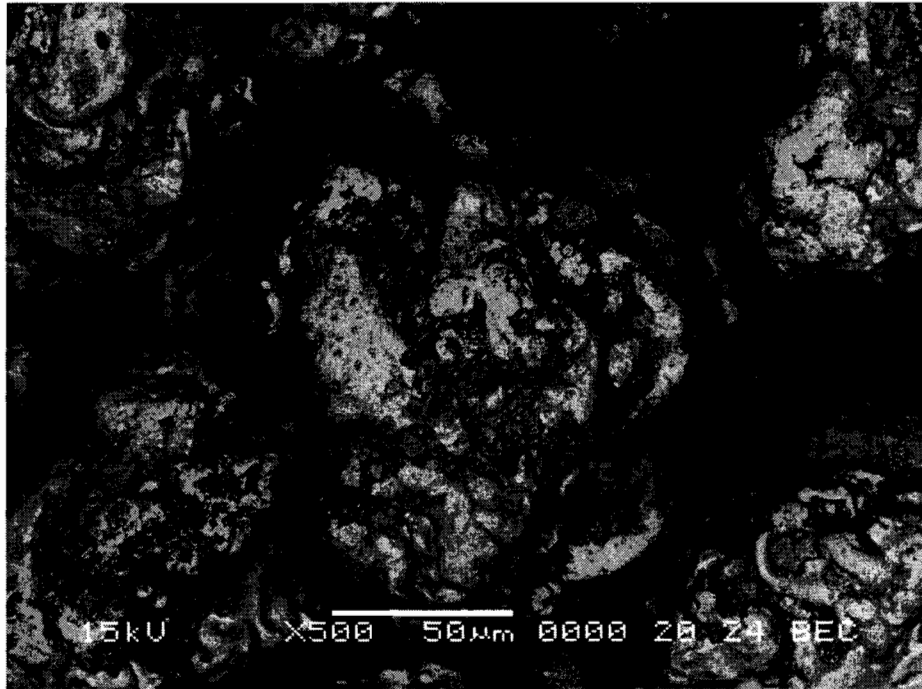


Figura 7.

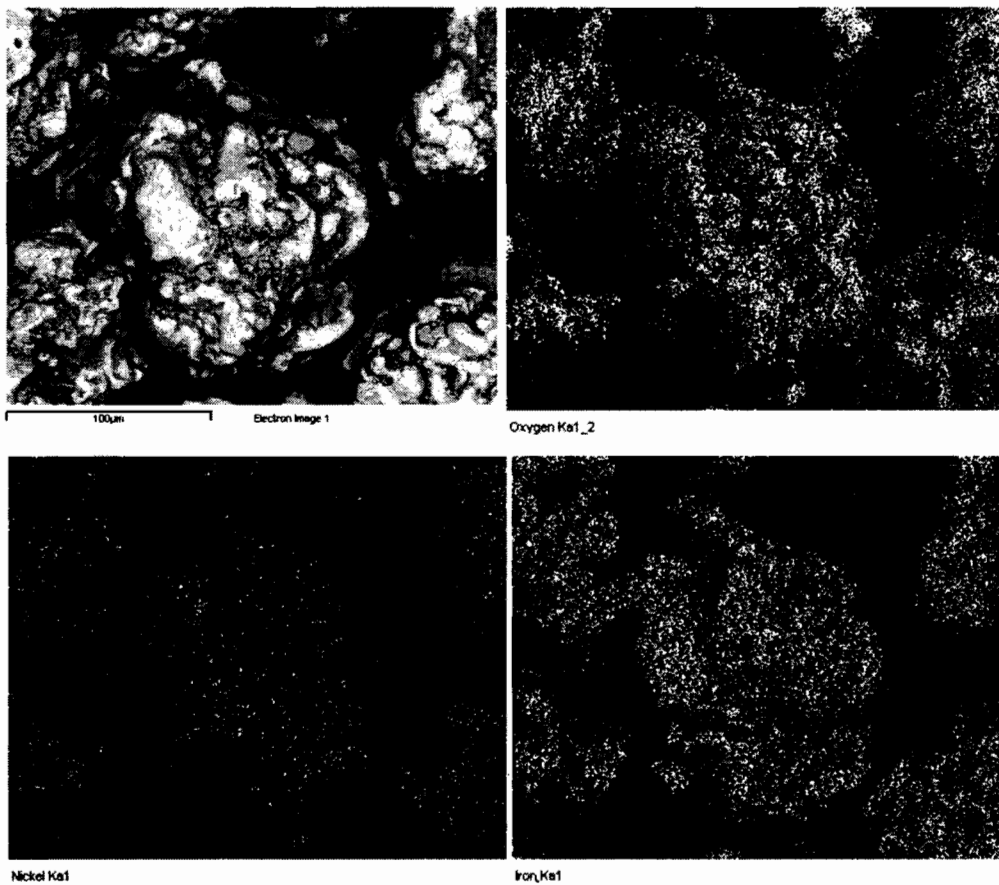


Figura 8.

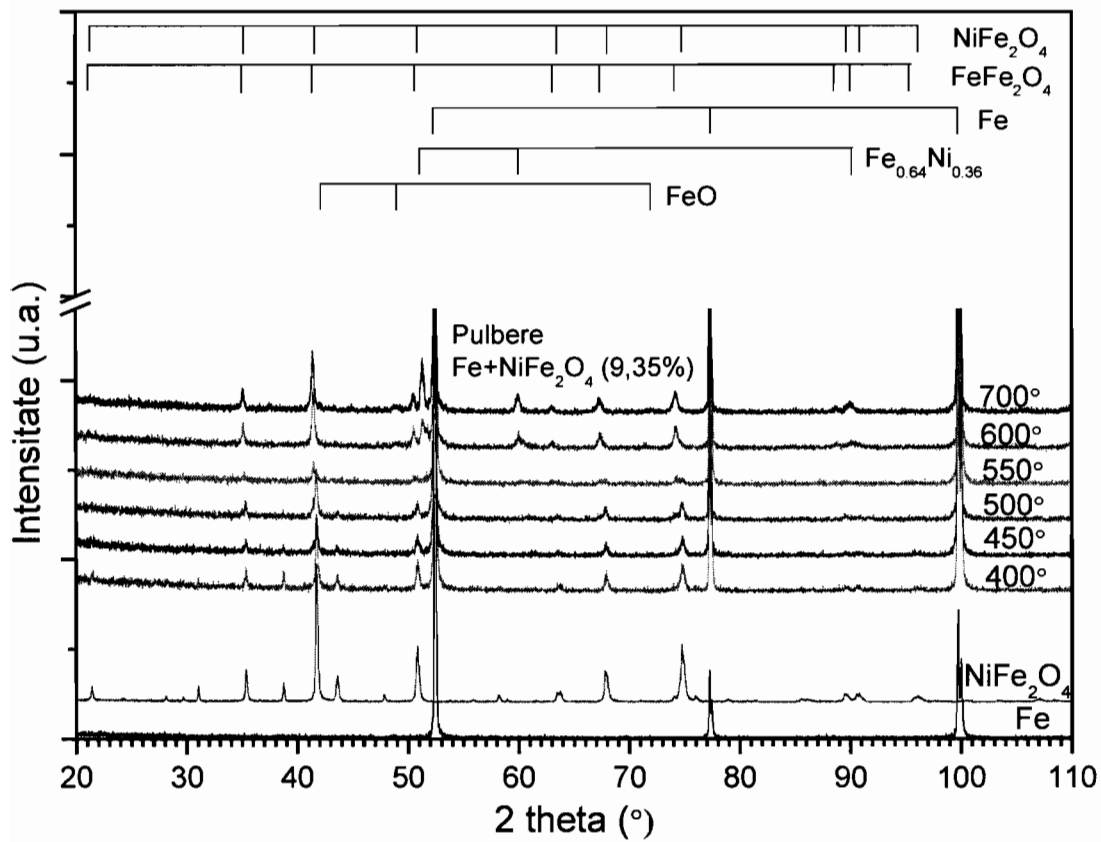


Figura 9.