



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00635**

(22) Data de depozit: **03/09/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2018** BOPI nr. **10/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2017 BOPI nr. **3/2017**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU
NR.2, BL.OD 1, SC.2, ET.4, AP.56,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MĂLĂERU TEODORA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.22 A,
BL.II/30, SC.A, ET.10, AP.43, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MORARI CRISTIAN,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.12,
BL.E 1, SC.2, ET.5, AP.51, LUPENI, HD, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
KR 20100030264 (A); CN 103614143 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE DE NANOCOMPOZIT MAGNETIC
FLUORESCENT**



RO 131726 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere nanocompozit magnetic fluorescent bazat
pe Fe_3O_4 - colorant fluorescent pentru aplicații în controlul defectoscopic nedistructiv (în diverse
3 etape: control de recepție, control final, control interfazic, control de întreținere și revizii), pentru
depistarea discontinuităților foarte fine de la suprafață sau din imediata apropiere a suprafeței
5 pieselor feromagnetice, și la un procedeu de obținere a acestuia.

Este cunoscută, din cererea de brevet **KR 20100030264 (A)**, o metodă de preparare a
7 nanocompozitelor magnetice fluorescente prin acoperirea nanoparticulelor magnetice cu una
sau mai multe părți de compuși hidrofobi și una sau mai multe părți compuși hidrofilii, și
9 materiale fluorescente.

De asemenea, se cunoaște, din **CN 103614143 (A)**, o metodă de preparare a nano-
11 particulelor magnetice fluorescente cu oxid de ferofen și oxid de siliciu *in situ*, iar particulele
nanometrice obținute au o distribuție granulometrică uniformă.

13 În scopul testării defectelor rezultate în urma procesului de fabricație a pieselor
feromagnetice, este cunoscută utilizarea pulberilor magnetice fluorescente care se dispun de-a
15 lungul discontinuităților existente, permițând stabilirea defectelor cu ajutorul unui echipament
de magnetizare prevăzut cu o sursă de lumină UV de 125 W (care să asigure o intensitate a
17 luminii UV pe suprafața piesei feromagnetice de minimum $800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Dezavantajul utilizării acestor procedee pentru obținerea acestor compozite magnetice
19 fluorescente este că sunt scumpe și laborioase, și presupun operații suplimentare de filtrare,
uscare, calcinare, condiționare.

21 Sunt cunoscute procedee de obținere a unor nanocompozite magnetice (utilizate în
controlul defectoscopic nedistructiv) de tip Fe_3O_4 - colorant fluorescent, care prezintă
23 dezavantajul că nu prezintă proprietăți superparamagnetice (pentru a obține însă un contrast
bun care să permită o vizualizare clară a discontinuităților foarte fine de pe suprafața sau în
25 imediata apropiere a suprafeței pieselor feromagnetice, este necesară utilizarea de
nanoparticule de contrast, superparamagnetice fluorescente).

27 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în optimizarea etapelor de procedeu
și îmbunătățirea caracteristicilor pentru obținerea unui material compozit de tip Fe_3O_4 colorant
29 fluorescent cu proprietăți supermagnetice.

Procedeu de obținere nanocompozit magnetic fluorescent de tip Fe_3O_4 - colorant
31 fluorescent, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că nanoparticulele
magnetice fluorescente sunt sintetizate *in situ*, într-un sistem de tipul: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 -$
33 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{PVP} - \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{A} - \text{H}_2\text{O}$ (unde A = oxina); 0,30...0,58 g oxid de fier $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este
dispersat într-o soluție apoasă obținută din 0,20...0,33 g oxalat de fier (II) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ și
35 0,09...0,25 g polivinilpirolidonă PVP în 100...200 ml apă deionizată. Dispersia obținută se
refluxează la temperatura de 55...58°C, cu agitare cu o viteză de 1000...1200 rot/min, timp de
37 1...2 h. Modificarea pH-ului suspensiei apoase la valoarea 2...3, în scopul obținerii
nanoparticulelor de magnetită Fe_3O_4 , se face prin adăugarea în picătură a unei soluții de acid
39 oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5...7%, urmată de fierberea în reflux la temperatura de 100°C timp de 3...6 h în
atmosferă de argon. În suspensia apoasă de nanoparticule de magnetită Fe_3O_4 obținută și răcită
41 la 50...65°C, este adăugată o soluție apoasă de acetat de nichel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, realizată
din 0,15...0,33 g acetat de nichel dizolvat în 15...25 ml apă deionizată la temperatura de
43 50...65°C, și o soluție alcoolică de oxină realizată din 0,12...0,26 g oxină în 15...30 ml alcool
etilic. Suspensia rezultată este apoi refluxată timp de 2...6 h, la temperatura de 50...65°C, cu
45 agitare cu o viteză de 1000...1200 rot/min, în scopul obținerii de nanocompozit magnetic
fluorescent de tip Fe_3O_4 - colorant fluorescent.

RO 131726 B1

Invenția prezintă următoarele avantaje: 1

- înlătură dezavantajele unor metode de sinteză care presupun operații suplimentare de filtrare, uscarea, calcinare, condiționare; 3
- materialul nanogranular compozit de tipul Fe_3O_4 - colorant fluorescent, conform procedurii menționat, este sintetizat *in situ*; 5
- consum redus de reactivi; 7
- obținerea unor dimensiuni ale particulelor nanocompozitului magnetic mai mici de 25 nm pentru a depista cele mai fine defecte după aplicare pe suprafața pieselor feromagnetice; 7
- realizarea unei distribuții perfect omogene la scară moleculară, ceea ce oferă posibilitatea de obținere a unor produși mai omogeni, mai puri, în condiții bine controlate; 9
- obținerea unui nanocompozit magnetic fluorescent superparamagnetic la temperatura camerei (pentru a obține un contrast bun care să permită o vizualizare clară a discontinuităților foarte fine de pe suprafața sau în imediata apropiere a suprafeței pieselor feromagnetice, este necesară utilizarea de nanoparticule de contrast, superparamagnetice fluorescente). 11
- ușor și rapid de realizat; 13
- consum energetic redus: este eliminată etapa de calcinare (sinterizare) a precursorilor de material magnetic, deoarece descompunerea precursorului din mediul de reacție este concomitentă sau urmată imediat de formarea oxidului magnetic; 15
- prețuri de cost reduse; 17
- controlul eficient al compoziției; 19
- temperaturi de procesare scăzute. 21

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, procedeu de obținere nanocompozit magnetic fluorescent, în legătură cu fig. 1 și 2, care reprezintă: 23

- fig. 1, spectrul de difracție pentru nanocompozit magnetic fluorescent; 23
- fig. 2, magnetizarea funcție de câmpul magnetic pentru nanocompozit magnetic fluorescent (la temperatura camerei). 25

Procedeu de obținere nanocompozit magnetic fluorescent, conform invenției, se realizează astfel: 0,52 g oxid de fier $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este dispersat într-o soluție apoasă obținută din 0,29 g oxalat de fier (II) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ și 0,11 g polivinilpirolidonă PVP în 100 ml apă deionizată. Dispersia obținută se refluxează la temperatura de 58°C , cu agitare cu o viteză de 1000 rot/min, timp de 1 h. Modificarea pH-ului suspensiei apoase la valoarea 2,5, în scopul obținerii nanoparticulelor de magnetită Fe_3O_4 , se face prin adăugarea în picătură a unei soluții de acid oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 7%, urmată de fierberea în reflux la temperatura de 100°C timp de 5 h în atmosferă de argon. În suspensia apoasă de nanoparticule de magnetită Fe_3O_4 obținută și răcită la 60°C , este adăugată o soluție apoasă de acetat de nichel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ realizată din 0,23 g acetat de nichel dizolvat în 25 ml apă deionizată la temperatura de 60°C și o soluție alcoolică de oxină realizată din 0,2 g oxină în 20 ml alcool etilic. Suspensia rezultată este apoi refluxată timp de 5 h, la temperatura de 60°C , cu agitare cu o viteză de 1200 rot/min, în scopul obținerii de nanocompozit magnetic fluorescent de tip Fe_3O_4 - colorant fluorescent. 39

În tabel sunt prezentate următoarele caracteristici: 41

Nr. Crt.	Natura probei	Dimensiunea medie a particulei (nm)	Culoare - în ultraviolet	Analiza cristalografică (structura)	Determinări magnetice temp. camerei (300°K)
					M_s (emu/g)
1	Nanocompozit magnetic fluorescent	< 25	galben-verde	Magnetita (cubică)	> 40

RO 131726 B1

- 1 Procedeul conform invenției prevede folosirea ca materii prime: γ -oxid de fier, oxalat de fier (II), polivinilpirolidonă, acid oxalic, acetat de nichel, oxină, apă deionizată, alcool etilic.
- 3 Nanocompozitul magnetic fluorescent este caracterizat pe baza determinărilor de raze X (XRD) (fig. 1), a expunerii la lumină UV și a determinărilor magnetice.
- 5 Procedeul de obținere nanocompozit magnetic fluorescent, conform invenției a condus la nanoparticule de magnetită stabilă fluorescentă, cu dimensiunea medie a particulei < 25 nm.
- 7 Magnetizarea la temperatura camerei (fig. 2) prezintă o comportare de tip superparamagnetic. La 300°K , curba de magnetizare nu prezintă histerezis. Valoarea de saturație este mai mare de $46,54$ emu/g.
- 9

RO 131726 B1

Revendicări

1

1. Procedeu de obținere a unui nanocompozit magnetic fluorescent pe bază de Fe_3O_4 , 3
caracterizat prin aceea că $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ este dispersat într-o soluție apoasă obținută din $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 5
și polivinilpirolidonă în apă deionizată, dispersia obținută se refluxează la o temperatură 5
cuprinsă între $55\text{...}58^\circ\text{C}$, cu agitare, timp de $1\text{...}2$ h, se adaugă în picătură soluție de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de 7
concentrație $5\text{...}7\%$, pentru modificarea pH -ului suspensiei apoase la valori cuprinse între $2\text{...}3$, 7
în scopul obținerii nanoparticulelor de Fe_3O_4 , apoi se fierbe suspensia în reflux la 100°C , timp 9
de $3\text{...}6$ h, în atmosferă de argon, se adaugă soluție de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la o temperatură 9
de $50\text{...}65^\circ\text{C}$, timp de $2\text{...}6$ h, cu agitare, obținându-se nanocompozit magnetic fluorescent de 11
tip Fe_3O_4 - colorant fluorescent. 11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția de 13
 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se obține din acetat de nichel dizolvat în apă deionizată și o soluție 13
alcoolică de oxină.

(51) Int.Cl.

B82B 1/00 (2006.01),

B82B 3/00 (2006.01),

H01F 1/04 (2006.01)

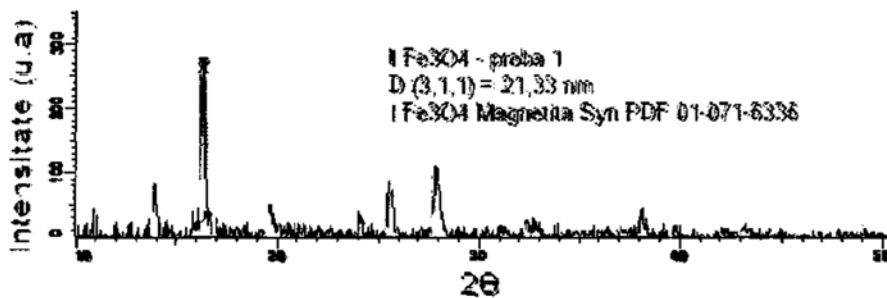


Fig. 1

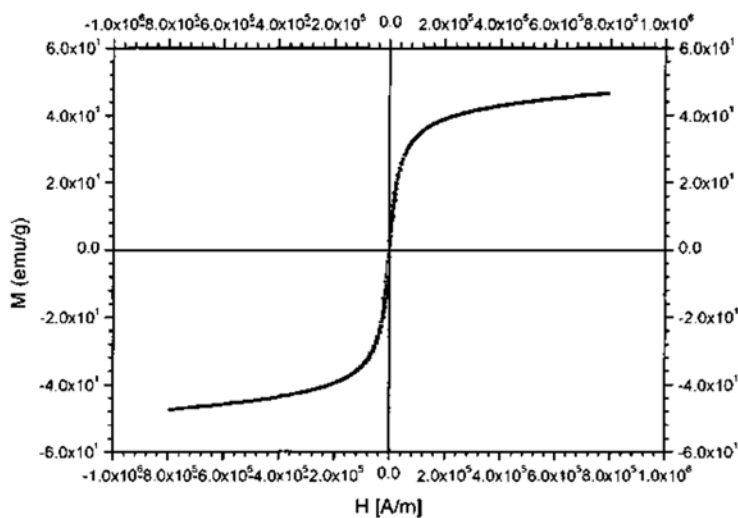


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 495/2018