



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00635

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

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

(71) Solicitant:  
• 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, AP.51, LUPENI, HD, RO

(54) PROCEDU DE OBȚINERE NANOCOMPOZIT MAGNETIC  
FLUORESCENT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit magnetic fluorescent pentru aplicații în controlul defectoscopic nedistructiv. Procedeu conform invenției constă în dispersia oxidului de fier într-o soluție apoasă de oxalat de fier și polivinilpirolidonă în apă deionizată, refluxarea la temperatura de 55...58°C, cu agitare timp de 1...2 h, adăugarea în picătură a unei soluții de acid oxalic, pentru modificarea pH-ului la 2...3, fierberea în reflux la temperatura de 100°C timp de 3...6 h, în atmosferă de argon, rezultând o suspensie

apoasă de nanoparticule de magnetită, în care se adaugă o soluție apoasă de acetat de nichel la temperatura de 50...65°C, suspensia rezultată este refluxată timp de 2..6 h cu agitare cu o viteză de 1000...1200 rpm din care se obține nanocompozit magnetic fluorescent de tip Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-colorant fluorescent.

Revendicări: 1  
Figuri: 2



## Procedeu de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent.

Inventia se refera la un procedeu de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent bazat pe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -colorant fluorescent pentru aplicatii in controlul defectoscopic nedistructiv (in diverse etape: control de receptie, control final, control interfazic, control de intretinere si revizii), pentru depistarea discontinuitatilor foarte fine de la suprafata sau din imediata apropiere a suprafetei pieselor feromagnetice si la un procedeu de obtinere a acestuia.

In scopul testarii defectelor rezultate in urma procesului de fabricatie a pieselor feromagnetice, este cunoscuta utilizarea pulberilor magnetice fluorescente care se dispun de-a lungul discontinuitatilor existente, permitand stabilirea defectelor cu ajutorul unui echipament de magnetizare prevazut cu o sursa de lumina UV de 125 W (care sa asigure o intensitate a luminii UV pe suprafata piesei feromagnetice de minim  $800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

Dezavantajul utilizarii acestor procedee pentru obtinerea acestor compozite magnetice fluorescente este ca sunt scurpe si sunt laborioase, presupun operatii suplimentare de filtrare, uscare, calcinare, conditionare.

Sunt cunoscute procedee de obtinere a unor nanocompozite magnetice (utilizate in controlul defectoscopic nedistructiv) de tip  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -colorant fluorescent care prezinta dezavantajul ca nu prezinta proprietati superparamagnetice (pentru a obtine insa un contrast bun care sa permita o vizualizare clara a discontinuitatilor foarte fine de pe suprafata sau in imediata apropiere a suprafetei pieselor feromagnetice este necesara utilizarea de nanoparticule de contrast, superparamagnetice fluorescente).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in optimizarea etapelor de procedeu si imbunatatirea caracteristicilor pentru obtinerea unui material nanogranular compozit de tipul  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -colorant fluorescent care prezinta proprietati superparamagnetice, cu utilizare în controlul defectoscopic nedistructiv prin faptul ca, sinteza se realizeaza in situ printr-un procedeu eficient.

Procedeu de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent de tip  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -colorant fluorescent, conform inventiei, inlatura dezavantajele de mai sus prin aceea ca nanoparticulele magnetice fluorescente sunt sintetizate in situ, intr-un sistem de tipul:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{PVP} - \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{A} - \text{H}_2\text{O}$  (unde A = oxina); 0,30 - 0,58 g oxid de fier  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  este dispersat intr-o solutie apoasa obtinuta din 0,20 - 0,33 g oxalat de fier (II)  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  si 0,09 - 0,25 g polivinilpirolidona PVP in 100 - 200 ml apa deionizata. Dispersia obtinuta se refluxeaza la temperatura de 55 - 58°C, cu agitare cu o viteza de 1000 - 1200 RPM, timp de 1 - 2 ore. Modificarea pH-ului suspensiei apoase la valoarea 2 - 3, in scopul obtinerii nanoparticulelor de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se face prin adaugarea în picatura a unei solutii de acid oxalic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  5 - 7%, urmata de fierberea în reflux la temperatura de 100°C timp de 3 - 6 ore in atmosfera de argon. In suspensia apoasa, de nanoparticule de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtinuta si racita la 50 - 65°C, este adaugata o solutie apoasa de acetat de nichel  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  realizata din 0,15 - 0,33 g acetat de nichel dizolvat in 15 - 25 ml apa deionizata la temperatura de 50 - 65°C si o solutie alcoolica de oxina realizata din 0,12 - 0,26

g oxina in 15 - 30 ml alcool etilic. Suspensia rezultata este apoi refluxata timp de 2 - 6 ore, la temperatura de 50 - 65°C, cu agitare cu o viteză de 1000 - 1200 RPM in scopul obtinerii de nanocompozit magnetic fluorescent de tip Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-colorant fluorescent.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- inlatura dezavantajele unor metode de sinteza care presupun operatii suplimentare de filtrare, uscare, calcinare, conditionare;
- materialul nanogranular compozit de tipul Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-colorant fluorescent, conform procedului mentionat este sintetizat in situ;
- consum redus de reactivi;
- obtinerea unor dimensiuni ale particulelor nanocompozitului magnetic mai mici de 25 nm pentru a depista cele mai fine defecte dupa aplicare pe suprafata pieselor feromagnetice;
- realizarea unei distributii perfect omogene la scara moleculara, ceea ce ofera posibilitatea de obtinere a unor produse mai omogeni, mai puri, in conditii bine controlate;
- obtinerea unui nanocompozit magnetic fluorescent superparamagnetic la temperatura camerei (pentru a obtine un contrast bun care sa permita o vizualizare clara a discontinuitatilor foarte fine de pe suprafata sau in imediata apropiere a suprafetei pieselor feromagnetice este necesara utilizarea de nanoparticule de contrast, superparamagnetice fluorescente).
- usor si rapid de realizat;
- consum energetic redus: este eliminata etapa de calcinare (sinterizare) a precursorilor de material magnetic, deoarece descompunerea precursorului din mediul de reactie este concomitenta sau urmata imediat de formarea oxidului magnetic;
- preturi de cost reduse;
- controlul eficient al compozitiei;
- temperaturi de procesare scazute;

Se prezinta in continuare un exemplu de realizare a inventiei, procedeu de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent, in legatura cu figurile 1si 2 care reprezinta:

- Fig. 1 - Spectrul de difractie pentru nanocompozit magnetic fluorescent;
- Fig. 2 - Magnetizarea functie de campul magnetic pentru nanocompozit magnetic fluorescent (la temperatura camerei).

Procedeu de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent, conform inventiei, se realizeaza astfel: 0,52 g oxid de fier  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este dispersat intr-o solutie apoasa obtinuta din 0,29 g oxalat de fier (II) Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> si 0,11 g polivinilpirolidona PVP in 100 ml apa deionizata. Dispersia obtinuta se refluxeaza la temperatura de 58°C, cu agitare cu o viteză de 1000 RPM, timp de 1 ora. Modificarea pH-ului suspensiei apoase la valoarea 2,5 in scopul obtinerii nanoparticulelor de magnetită Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se face prin adăugarea în picătură a unei soluții de acid oxalic H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 7%, urmata de fierberea în reflux la temperatura de 100°C timp de 5 ore in atmosfera de argon. In suspensia apoasa, de nanoparticule de magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtinuta si racita la 60°C, este adaugata o solutie apoasa de acetat de nichel Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O realizata din 0,23 g acetat

de nichel dizolvat in 25 ml apa deionizata la temperatura de 60°C si o solutie alcoolica de oxina realizata din 0,2 g oxina in 20 ml alcool etilic. Suspensia rezultata este apoi refluxata timp de 5 ore, la temperatura de 60°C, cu agitare cu o viteză de 1200 RPM in scopul obtinerii de nanocompozit magnetic fluorescent de tip Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-colorant fluorescent.

In tabelul 1 sunt prezentate urmatoarele caracteristici:

Tabelul 1

Nr. Crt.	Natura probei	Dimensiunea medie a particulei (nm)	Culoare - in ultraviolet	Analiza cristalografica (structura)	Determinari magnetice temp. camerei (301 K)		
					M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> (emu/g)	H <sub>c</sub> (A/m)
1	Nanocompozit magnetic fluorescent	< 25	galben - verde	Magnetita (cubica)	< 10	> 40	500 - 2000

Procedeul conform inventiei prevede folosirea ca materii prime:  $\gamma$ -oxid de fier, oxalat de fier (II), polivinilpirolidona, acid oxalic, acetat de nichel, oxina, apa deionizata, alcool etilic.

Nanocompozitul magnetic fluorescent este caracterizat pe baza determinarilor de raze X (XRD) (Fig. 1), a expunerii la lumina UV si a determinarilor magnetice.

Procedeul de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent, conform inventiei a condus la nanoparticule de magnetită stabilă fluorescentă, cu dimensiunea medie a particulei < 25 nm.

Magnetizarea la temperatura camerei (Fig. 2) prezinta o comportare de tip superparamagnetic, cu o valoare a magnetizarii remanente M<sub>r</sub> sub 5.77 emu/g. La 301 K curba de magnetizare nu prezinta histerezis si nu atinge saturatia pana la 46,54 emu/g.

## Revendicare

Procedeu de obtinere nanocompozit magnetic fluorescent, caracterizat prin aceea ca este realizat din urmatoarele etape: 0,30 - 0,58 g oxid de fier  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  este dispersat intr-o solutie apoasa obtinuta din 0,20 - 0,33 g oxalat de fier (II)  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  si 0,09 - 0,25 g polivinilpirolidona PVP in 100 - 200 ml apa deionizata. Dispersia obtinuta se refluxeaza la temperatura de 55 - 58°C, cu agitare cu o viteză de 1000 - 1200 RPM, timp de 1 - 2 ore. Modificarea pH-ului suspensiei apoase la valoarea 2 - 3, in scopul obtinerii nanoparticulelor de magnetită  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se face prin adăugarea în picătură a unei soluții de acid oxalic  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  5 - 7%, urmata de fierberea în reflux la temperatura de 100°C timp de 3 - 6 ore in atmosfera de argon. In suspensia apoasa, de nanoparticule de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtinuta si racita la 50 - 65°C, este adaugata o solutie apoasa de acetat de nichel  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  realizata din 0,15 - 0,33 g acetat de nichel dizolvat in 15 - 25 ml apa deionizata la temperatura de 50 - 65°C si o solutie alcoolica de oxina realizata din 0,12 - 0,26 g oxina in 15 - 30 ml alcool etilic. Suspensia rezultata este apoi refluxata timp de 2-6 ore, la temperatura de 50 - 65°C, cu agitare cu o viteză de 1000 - 1200 RPM in scopul obtinerii de nanocompozit magnetic fluorescent de tip  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -colorant fluorescent.

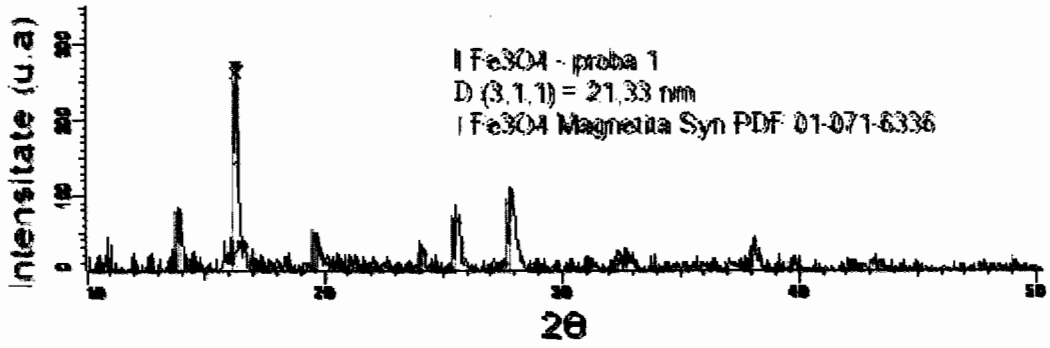


Fig. 1. Spectrul de difracție pentru nanocompozit magnetic fluorescent

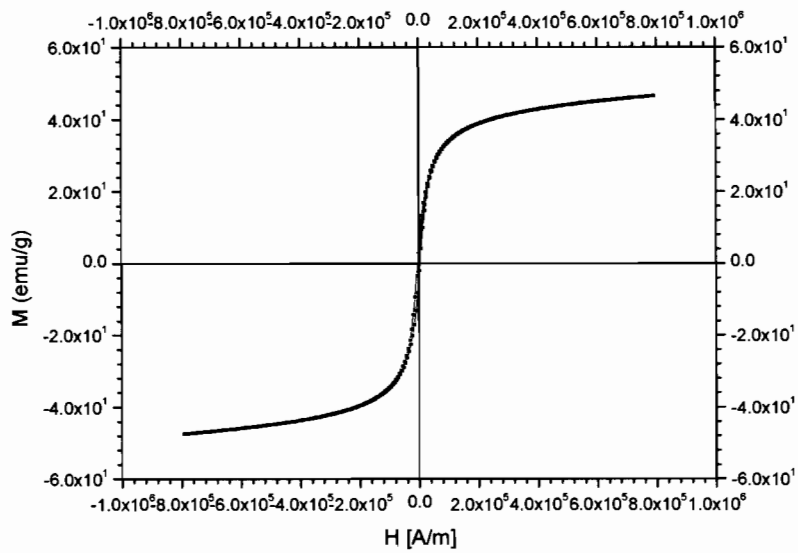


Fig. 2. Magnetizarea functie de campul magnetic pentru nanocompozit magnetic fluorescent (la temperatura camerei)