



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00404**

(22) Data de depozit: **14/07/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2023 BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,
STR. ATOMIȘTILOR NR.405 A,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **R&D CONSULTANȚĂ ȘI SERVICII S.R.L.,
STR.MARIA GHICULEASA NR.45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **CRISAN OVIDIU ALEXANDRU,
STR.JEAN STERIADI, NR.4, BL.I18, SC.C,
AP.34, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRISAN ALINA DANIELA,
STR. JEAN STERIADI, NR.4, BL.I18, SC.C,
AP.34, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LECA AUREL, STR. PĂPUȘOIULUI NR. 9,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DAN IOAN, STR.BUZEȘTI NR.61, BL.A 6,
ET.8, AP.55, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **ALIAJ MAGNETIC CoZr CU FAZE L₁₀ ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material magnetic cu faze L₁₀ de tip aliaj nanostructurat având în compoziție Co și Zr și la un procedeu de obținere a acestuia, aliajul fiind utilizat pentru fabricarea magneților permanenți. Materialul magnetic conform invenției este un aliaj CoZr cu următoarea compoziție chimică exprimată în procente masice Co₈₂Zr₁₈ și prezintă faza structurală L₁₀ având magnetizarea la saturație de 35 emu/g, magnetizarea remanentă de 59% și coercitivitatea de 86, 4 kOe. Procedeu de obținere conform invenției constă în sinteza aliajului Co₈₂Zr₁₈ într-un cuptor de topire electric cu levitație magnetică cu creuzet rece în formă de cupă având volumul de 32 cm³, cu puterea

utilă de 25 kW, la o temperatură maximă de peste 2000°C, topirea materialului din creuzet are loc într-o incintă cu vid sau cu atmosferă controlată, iar un inductor, amplasat în jurul acestei incinte, generează un câmp magnetic variabil de intensitate mare inducând curenți de tip Foucault în material, care se încălzește prin efect Joule, câmpul magnetic intens menținând aliajul topit în levitație până la turnare și permite omogenizarea metalului lichid.

Revendicări: 2
Figuri: 3



DESCRIEREA INVENȚIEI

TITLU: Aliaj magnetic CoZr cu faze L1₀ și procedeu de obținere

Domeniul tehnic la care se refera invenția

Invenția se refera la un aliaj magnetic cu faze L1₀, având în compoziție Co și Zr și la procedeul de obținere a acestuia. Aliajul rezultat, sintetizat printr-un procedeu original, este destinat fabricării magneților permanenți.

Materialele magnetice reprezintă un amestec de ioni sau atomi magnetici, responsabili pentru proprietățile magnetice intrinseci, și, eventual, elemente nemagnetice, utilizate pentru a modifica microstructura materialului. Pornind de la nivelul atomic al materiei, originea magnetismului poate fi localizată la nivelul orbitalilor atomici, fiind legată de mișcarea spinilor electronilor și de modul în care interacționează electronii între ei.

Materialele magnetice au fost împărțite în funcție de forma ciclului lor de histerezis în materiale magnetice moi, dure sau semi-dure.

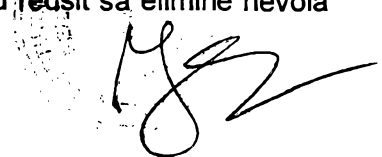
Materialele magnetice dure (destinate de obicei fabricării magneților permanenți) au proprietatea de a genera un câmp magnetic propriu, care este menținut de energia înmagazinată în magnet în decursul magnetizării sale inițiale. Ele au un ciclu de histerezis lat, o remanență ridicată și un produs energetic (maximul densității volumice a energiei pe care magnetul o poate furniza în exterior ca o sursă independentă) mare. Utilizarea tehnologică eficientă a magneților presupune stabilitatea termică a proprietăților lor magnetice până la temperaturi sensibil mai mari sau mai mici decât temperatura ambiantă, precum și o stabilitate rezonabilă în condiții de mediu adverse pe o perioadă de timp cât mai îndelungată. Este esențial ca magnetul să nu se demagnetizeze ușor în condiții de lucru în medii severe, adică să aibă un câmp coercitiv puternic; aceasta este, de altfel, caracteristica principală a materialelor magnetice dure.

Principalele materiale magnetice dure sunt: i) *aliajele Alnico*, se compun în principal din Fe, Co, Ni și Al, cu mici adaosuri metalice, ca de exemplu Cu sau Ti.; aceste materiale formează un aliaj fin amestecat, constituit dintr-o fază inițială (Fe-Co) puternic magnetică și o a doua fază (bogată în Ni-Al), mult mai slab magnetică; ii) *feritele dure* cunoscute și sub denumirea de magneți ceramici; iii) *aliajele intermetalice pământuri rare – metale de tranziție*, sunt cele mai des utilizate astăzi pentru producerea de magneți permanenți; au la bază interacțiunile ce apar între metalele de tranziție (MT) și elementele din grupa pământurilor rare (PR); iv) *aliajele samariu-cobalt*; v) *aliajele neodim-fier-bor*.

Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniul respectiv

Magneții și, în special, magneții permanenți (MP) sunt în zilele noastre utilizați pe scară largă în aproape toate tehnologiile industriale, de la gospodăriile casnice, mediile de înregistrare magnetică, industria automobilelor și cea aeronautică, generarea de energie regenerabilă (componente ale turbinelor eoliene) sau pentru aplicații biomedicale. În aplicațiile auto se pot număra mai mult de 25 de dispozitive diferite care utilizează magneți permanenți de la comenzi de blocare a ușii și a ferestrelor, controlul vitezei de croazieră, controlul poluării până la motoarele de căldură și aer condiționat. În majoritatea acestor aplicații este nevoie de materiale magnetice care să poată funcționa și să aibă un răspuns stabil la temperaturi ridicate și care să fie foarte rezistente la coroziune. Soluțiile actuale pentru aceste situații sunt magneții permanenți cu pământuri rare (Rare Earth - RE) Nd₂Fe₁₄B sau Sm₂Co₁₇. Pentru a funcționa la temperaturi ridicate, MP trebuie să aibă o temperatură Curie ridicată și o anizotropie magnetocristalină ridicată. Singurul candidat disponibil pentru aplicații la temperaturi ridicate este în prezent sistemul Sm₂Co₁₇ care funcționează la maximum 250 ° C.

Din punct de vedere economic, RE sunt o resursă greu de găsit și mai scumpă. Producția globală de oxizi RE, materiile prime pentru Nd și Sm, este concentrată în cea mai mare parte în China, care își folosește deja poziția dominantă ca instrument pentru strategiile geopolitice. Mai mult, RE sunt toxice și contaminate mediul. Mai mult de 80 % din oxidul de Nd din lume este produs în China. Numai în 2017, China a exploatat 105.000 de tone metrice de pământuri rare, în timp ce SUA a produs doar aproximativ 43.000 de tone metrice în ultimii 20 de ani (practic Europa nu este prezentă). Incertitudinea prețurilor și disponibilității au determinat companiile (în special cele japoneze) să creeze magneți permanenți și motoare electrice asociate cu mai puține metale din pământuri rare; cu toate acestea, până acum, nu au reușit să elimine nevoia



de Nd. Acesta este motivul pentru care cercetătorii caută soluții pentru a dezvolta materiale magnetice nanocompozite fără RE cu proprietăți magnetice bune.

Au fost efectuate cercetări în mai multe direcții privind obținerea de materiale magnetice performante utilizând metale de tranziție 3d, care vizează în principal modificarea structurii materialului magnetic.

Transformările de faza solid-solid sunt asociate de obicei cu formațiuni variate având aceeași structură de cristal, dar orientări diferite. Prin tratamente termice sub câmp magnetic, fazele dezordonate pot fi orientate, obținându-se astfel o structură a materialului care îi asigură proprietăți magnetice superioare. Tratamentele termice sunt specifice fiecărui tip de material, parametrii de proces (viteza de încălzire, temperatura maximă, timpul de menținere pe palier, viteza de răcire) precum și mediul în care trebuie efectuat tratamentul necesitând o selecție riguroasă. Proprietățile magnetice ale particulelor magnetice fine sunt net diferite de cele ale materiei în stare masivă. Acest fenomen este generat în principal de creșterea ariei suprafeței materialelor și, implicit, a reactivității acestora, de creșterea efectelor cuantice cu influențe asupra proprietăților magnetice, electrice și optice ale acestora. Rezultă ca, materialele magnetice obținute prin turnare, care prezintă după acest proces o structură grosieră, trebuie prelucrate termomecanic în vederea finisării structurii.

Pentru obținerea unor magneți cu proprietăți superioare, se impune cel puțin prelucrarea termomecanică a acestora prin procedee „clasice” (tratamente termice, laminare, presare), iar pentru îmbunătățirea semnificativă a proprietăților lor este necesară procesarea avansată, până la scara manometrică, prin deformare plastică severă (SPD), utilizând diferite metode.

Proprietățile magnetice ale aliajelor sunt puternic corelate cu proprietățile lor cristalografice și reflectă schimbările în prima vecinătate și în distanțele dintre atomii 3d.

În ultima perioadă, la nivel de laborator, au fost dezvoltate tehnici pentru obținerea de aliaje ordonate cu structuri stratificate bine definite la scara atomică, care prezintă proprietăți fizice noi, adică, magnetorezistență îmbunătățită, cuplaj de schimb oscilant, anizotropie perpendiculară mare, etc. Un exemplu tipic este structura ordonată $L1_0$, care constă în împachetarea alternativă a două planuri atomice alcătuite din atomi diferiți. Structura ordonată $L1_0$ este, în general, produsă prin tratarea termică a probelor de aliaj sub temperatura de transformare ordonare-dezordonare.

Au fost efectuate cercetări pentru diferite aliaje cu faze $L1_0$, printre care Mn-Al, Mn-Ga, Fe-Pt. Proprietățile magnetice intrinseci ale fazei $L1_0$ în aliaje binare Mn-Al și Mn-Ga sunt relativ promițătoare pentru aplicații ca magneți permanenți fără pământuri rare. Au fost produse aliaje binare Mn-Ga în intervalul de la 55 la 65 % Mn. Cele mai bune proprietăți magnetice intrinseci pentru aplicații magnetice permanente au fost găsite la aliajul cu compoziția $Mn_{55}Ga_{45}$. Deși natura stabilă termodinamică a fazei $L1_0$ în aliajele Mn-Ga este un avantaj, resursele reduse de Ga și costul său ridicat împiedică utilizarea aliajelor Mn-Ga în aplicații ca magneți permanenți. Studii ale aliajelor echiatomice Fe-Pt arată că acestea sunt capabile să formeze faza tetragonală $L1_0$ în urma unei transformări de faza structurală de tip dezordine – ordine de la faza structurală de tip cub cu fața centrată fcc la faza tetragonală $L1_0$. Faza tetragonală $L1_0$ este caracterizată printr-o anizotropie magnetocristalină ridicată ($K_u = 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$) și coercitivitate ridicată. Din acest motiv este de așteptat ca faza $L1_0$ -FePt să fie de interes în aplicații necesitând magneți permanenți. Recent, s-a constatat că benzile bogate în Fe ($Fe_{0,75}Pt_{0,25}$)-B cu 25-30 % B, obținute prin răcire rapidă, au o structură amorfă. În plus, o structură nanocompozită constând din fazele nanocristaline $L1_0$ -FePt, fcc-Fe și Fe_2B cu dimensiunea de aproximativ 15 nm poate fi obținută printr-un tratament de recoacerea a aliajului amorf. Aliajele nanocompozite prezintă un nivel ridicat de coercitivitate de 340-400 kA/m. Nu sunt raportate date privind formarea unei faze amorse la aliajele binare Fe-Pt. În consecință, se poate spune că aliajele ternare Fe-Pt-B au o abilitate de formare a fazei amorse mai mare, depășind-o în mod semnificativ pe cea a aliajului binar Fe-Pt.

Pentru a face acești magneți interesați din punct de vedere economic trebuie depășite mai multe bariere tehnologice și economice. Pentru a fi eligibili ca elemente de reținere magnetice, magneții ar trebui să dezvolte o forță de reținere de aproximativ 1 kgf. În ceea ce privește energia magnetică, aceasta se limitează la o magnetizare cu saturație ridicată și o coercitivitate ridicată și la obținerea unui produs energetic de aproximativ 20 kOe. Un dezavantaj al acestei soluții este utilizarea Pt, care este un metal extrem de costisitor. Pentru diminuarea costurilor, pot fi utilizate alte sisteme magnetice care formează $L1_0$.



In continuare se prezinta câteva date referitoare la unele patente din domeniu.

Patentul US 2002/0153066A1 se refera la un magnet cu dimensiuni mici, cu produs energetic $(BH)_{max}$ si coercivitate superioare si proprietăți anticorozive. Acest brevet descrie un magnet format dintr-un aliaj cu 35 - 55 % atomice Pt, 0,001 - 10 % atomice dintr-un al treilea element, care este unul sau mai multe elemente din grupele IVa, Va, IIIb sau IVb si, in rest, Fe și alte impurități inevitabile. Dimensiunea medie a cristalului acestui aliaj FePt este de 0,3 um. Prin amestecarea unui aliaj FePt cu un anumit element într-un raport determinat, a fost obținut un magnet FePt cu caracteristici superioare celor fabricate anterior.

Patentul US 7569115B2 descrie un asamblaj de particule ale unui aliaj magnetic destinat pentru înregistrarea magnetică, având formula $[T_xM_{1-x}]$ unde T și M reprezintă compoziția într-un anumit raport, iar X este cuprins în intervalul de la 0,3 - 0,7. T este unul sau doua elemente din grupului Fe - Co, iar M este unul sau doua elemente din grupul Pt - Pd precum și elemente metalice, altele decât T și M, care constituie cel mult 30 at. % (inclusiv 0 la.%) din (T + M) ca procent atomic, iar restul constă din impurități care sunt inevitabile din punct de vedere al producției. La acest aliaj fracția tetragonală cu fete centrate este de 10 - 100 %, media mărimii grăunților măsurată prin TEM (D_{TEM}) este în intervalul de la 5 - 30 nm, mărimea cristalului măsurată prin difracție cu raze X (D_x) nu este mai mică de 4 nm, particulele sunt dispersate unele fata de altele la distanță, iar dispersia in compoziția aliajului a particulelor individuale este menținută într-un interval stabilit.

Exista mai multe brevete privind obținerea materialelor magnetice pe baza de Co si Zr împreună cu alte materiale (elemente chimice) introduse in aliaje. Aceste brevete se refera la medii de înregistrare (USOO5176965A, USOO524276A, USOO5889640A, US007332792B2, USO08057689B2, USOO8652338B2, US2013 0334632A1). Nu au fost găsite brevete care sa se refere la obținerea aliajelor magnetice Co-Zr pentru magneti permanenți.

Astfel, patentul USOO524276A se refera la un mediu de înregistrare magnetica si la o metoda de manufacturare in care un film magnetizat vertical se depune printr-un strat intermediar (Permalloy) pe un substrat non-magnetic (sticla). Un strat adițional dintr-un material magnetic amorf Co-Zr-Nb sau Co-Zr cu o grosime adecvata (50 nm) se interpune între mediul magnetizat vertical si stratul de Permalloy îmbunătățind orientarea cristalina a filmului magnetizat vertical si a stratului de Permalloy. Stratul adițional se poate depune prin pulverizare la înaltă frecventa in timp ce se aplica un câmp magnetic ortogonal pe substrat.

Brevetul US 2013 0334632A1 prezinta un dispozitiv de memorie magnetica non-volatil care folosește ca unitate de stocare a datelor o joncțiune magnetica tunelată care include un strat magnetic fixat, un strat nemagnetic izolator și un strat magnetic liber care sunt stivuite secvențial. Stratul magnetic liber include cel puțin un strat de aliaj magnetic amorf moale în care se adaugă zirconiu (Zr) la un material magnetic moale format din cobalt (Co) sau un aliaj pe bază de Co.

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolva inventia

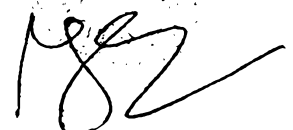
Noutatea in ceea ce privește aliajul magnetic $Co_{82}Zr_{18}$ % at. care face obiectul brevetului se refera la procedeul de sinteza a acestuia, care asigura obținerea unui magnet dur nanocompozit cu o structura conținând faze $L1_0$, care ii conferă proprietăți magnetice superioare.

Sinteza aliajului si dezvoltarea fazelor $L1_0$ se face plecând de la pulberea pre-aliată obținută din aliajul $Co_{82}Zr_{18}$ turnat, după amorfizarea (prin melt-spinning) si măcinarea sa într-o moara cu bile.

Pulberile pre-aliata sunt utilizate în principal pentru situații cu cerințe ale proprietatilor aliajelor mai mari decât cele obținute prin amestecul mecanic al elementelor pure componente.

Referitor la procedeul de obtinere al aliajului $Co_{82}Zr_{18}$ in stare turnata, problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in aceea ca sinteza acestuia se realizeaza in cuptor de topire cu creuzet rece (in levitatie), in atmosfera controlata, ceea ce impiedica impurificarea sa si ii asigura o omogenitate foarte ridicata.

In ceea ce privește pulberea pre-aliata, problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in dezvoltarea pulberii $L1_0 - Co_{82}Zr_{18}$ cu un grad ridicat de ordonare prin metoda alierii mecanice utilizând o tehnologie de sinteza de neechilibru. In mod concret, ordonarea aliajelor pe baza de CoZr in faze $L1_0$ se face doar la tratamente termice extrem de ridicate la care aglomerarea granulelor nanocristaline produce efecte de pinning de câmp coercitiv astfel încât



gradul deordonare nu mai este suficient pentru a se obține faza de supraretea L1₀, faza care este responsabilă de obținerea performanțelor hard magnetice. Pentru benzile solidificate ultrarapid Zr₁₈Co₇₉Cu₃ s-a obținut o comportare de magnet mai moale, adică o magnetizare la saturație de 101 emu/g, dar o valoare semnificativ mai mică a coercitivității, de 1500 Oe [Imtyaz et al. J. Alloys & Compd. 699 (2017) 657-661]. Aceste performanțe obținute prin tehnica de sinteza de solidificare din topitura nu sunt suficiente pentru a avea o potențială aplicabilitate ca magnet permanent a acestor aliaje. Benzile metalice solidificate ultrarapid descrise în articolele menționate mai sus au valori reduse ale coercitivității și remanenței, ceea ce le face nepotrivite pentru obținerea de magneți permanenți. Soluția la această problemă tehnică o reprezintă materialele realizate conform revendicărilor 1 și 2 ale invenției, care sunt alcătuite din pulberi măcinate într-un algoritm de sinteza inovativ, care constă din înglobarea pulberilor elementale pre-aliate în condiții de vid ultra-înalt realizat în vialurile de sinteza, respectiv efectuarea de măcinări ciclice la energii înalte, energii care permit obținerea de faze de neechilibru care nu ar fi posibil de obținut în condiții normale de sinteza.

Expunerea invenției

Obținerea de materiale magnetice performante necesită de cele mai multe ori satisfacerea simultană a unui set de condiții. Cerințele pentru un magnet permanent performant sunt: magnetizația de saturație (M_s) ridicată; remanență (M_r) ridicată; ciclul de histerezis rectangular, cu $M_r = M_s$ și $H_c \geq M_s/2$; energie de anizotropie magnetocristalină uni-axială (K_1) cât mai ridicată; coercitivitate (H_c) ridicată; un produs energetic maxim $(BH)_{max}$ ridicat; temperatură Curie ridicată; o bună stabilitate termică; rezistență ridicată la coroziune; duritate mecanică; să fie ieftin.

Proprietățile magneților sunt puternic influențate de mai mulți factori cum ar fi compoziția – inclusiv cantitatea de impurități, structura, metoda de elaborare.

O cantitate excesivă de impurități în elementele chimice utilizate pentru obținerea materialelor magnetice poate afecta negativ calitatea acestora; prin urmare, pentru a obține aliaje cu proprietăți magnetice mai bune este necesar să se utilizeze elemente de înaltă puritate cu contaminanți controlați riguros. Alegerea elementelor modificatoare ale microstructurii aliajului precum și cantitatea fiecărui element adăugată în compoziția aliajului este, de asemenea, foarte importantă, întrucât acestea pot influența caracteristicile magnetice ale materialului (atât în sens pozitiv cât și în sens negativ).

Două serii de elemente joacă un rol fundamental în magnetism: metale de tranziție (3d) și pământurile rare (4f). Pentru elementele din aceste serii de elemente nivelele incomplet ocupate cu electroni (3d respectiv 4f) nu sunt cele exterioare și pot rămâne incomplet ocupate și în solide, determinând apariția magnetismului.

Compoziția aliajului destinat obținerii pulberii pre-aliate, în procente atomice, este Co₈₂Zr₁₈; astfel compoziția aliajului este formată din Co și Zr, două metale de tranziție, deci nu conține pământuri rare sau elemente de microaliere pentru modificarea structurii.

Metoda pentru elaborarea aliajului magnetic este, de asemenea, un factor care poate diminua semnificativ proprietățile materialului. Omogenizarea chimică insuficientă, mediul necorespunzător la sinteza materialului - care poate duce la formarea de compuși nocivi pentru structură -, răcirea (care influențează și ea structura materialului) sunt factori care pot modifica sau chiar compromite proprietățile materialelor magnetice.

În ceea ce privește sinteza prin topire a aliajului magnetic precursor, pentru a evita aceste riscuri, este necesară utilizarea unor echipamente capabile să asigure: i) un mediu de topire cu atmosferă inertă; ii) temperaturi de topire suficient de ridicate pentru a topi complet elementele din compoziția aliajului; iii) o omogenizare a topiturii ridicată; iv) răcirea rapidă a aliajului turnat pentru a evita obținerea unui material de grăunți mari. *Pentru sinteza aliajului precursor Co₈₂Zr₁₈ se utilizează un cuptor de topire cu creuzet rece, cu atmosfera controlată, având temperatura de topire suficient de mare astfel încât să topească metalele din compoziția aliajului, care asigură o omogenitate chimică foarte ridicată pentru aliajul topit și care reduce la maximum eventualele contaminări.*

Este cunoscut faptul că proprietățile magnetice ale aliajelor și ale compușilor sunt puternic corelate cu proprietățile lor cristalografice și reflectă modificări în prima vecinătate și în distanțele dintre atomii 3d. Prin schimbarea stoichiometriei, putem schimba tipul de structură cristalină, dar chiar dacă structura cristalografică rămâne aceeași, variația parametrului de rețea

duce la modificări ale cuplării dintre momentele magnetice ale elementelor 3d și momentele lor magnetice. După cum s-a arătat mai sus, au fost dezvoltate tehnici pentru obținerea aliajelor ordonate cu structuri stratificate bine definite la scară atomică.

Realizarea invenției

Aliajul realizat conform revendicării 1 a invenției are compoziția $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ și prezintă proprietăți magnetice conform revendicării 2 a invenției, magnetizare la saturație de 35 emu/g, remanență de 59 % și coercitivitate de 86,4 KOe înregistrată la un ciclu de histerezis măsurat la temperatura ambiantă (20 °C) într-un câmp magnetic aplicat de până la 14 Tesla. Acest aliaj este realizat conform procedurii descris în revendicarea 1 a invenției, care constă în primă etapă în topirea metalelor constitutive, conform compozițiilor stoichiometrice dorite, în atmosferă de argon de puritate înaltă în cuptor cu creuzet rece urmată de retopirea în radiofrecvență și solidificarea ultrarapidă pe tambur rotitor de cupru cu diametru de 40 cm, răcit cu apă, care se rotește cu 2500 rotații/minut. Materialul pre-aliaj, topit în radiofrecvență a fost ejectat printr-un orificiu de 0.6 mm al tubului de cuarț aflat între spirele inductorului în care circulă curentul de radiofrecvență direct pe tamburul rotitor de cupru răcit cu apă prin aplicarea unei suprapresiuni de argon (puritate 99.9999%) de 0.4 atm.

Ulterior, s-a obținut pulberea din aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ prin măcinare în moara cu bile (mecanosinteza) urmată de efectuarea de tratamente termice adecvate (700 °C timp de 2h) în flux de argon. Măcinarea s-a efectuat în mediu umed de hexan, vialurile conținând pulberile și sferulele de inox fiind sigilate pentru asigurarea integrității mediului de măcinare în decursul procesului. S-au efectuat cicluri de măcinare de câte 10 min. urmate de 3 min. de repaus. A rezultat un timp total efectiv de măcinare de 8 ore, în condițiile în care frecvența de rotație aleasă a fost de 350 rpm. Pulberile au fost procesate într-un glove-box MBraun Labstar cu argon purificat (< 1 ppm O₂, < 1 ppm H₂O) atât la încărcarea vialurilor cu pulberile constitutive cât și la extragerea pulberilor măcinate. Precauții speciale au fost luate în timpul măcinării pentru a se evita aglomerarea particulelor, obținerea de granule de dimensiuni nanometrice, în condiții de neechilibru.

Caracterizarea invenției

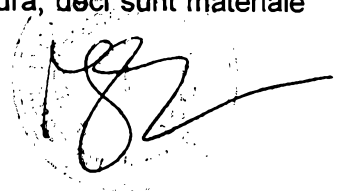
Pentru determinarea structurii de faze cristalografice au fost efectuate măsurători de difracție de raze X utilizând un difractometru Bruker D8 Advance. Măsurătorile de difracție de raze X pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ (fig. 2) au arătat prezența majoritară a fazei magnetice $L1_0$ având grupul spațial $Fm-3m$ cu un parametru de rețea $a = 3.256 \text{ \AA}$ și diametru de granula $D = 40 \text{ nm}$. Măsurătorile magnetice de histerezis magnetic la temperatura ambiantă (fig. 3) au fost efectuate cu un aparat MPMS Quantum Design și au arătat: magnetizare la saturație de 35 emu/g, remanență de 59 % și coercitivitate de 86,4 KOe măsurate la temperatura ambiantă (20 °C) în câmp aplicat de până la 14 Tesla.

Materialele realizate conform invenției au valori superioare ale coercitivității și remanenței (caracteristici de material magnetic dur utilizabil pentru producerea de magneți permanenți) în comparație cu cele descrise anterior datorită parametrilor tehnici specifici utilizați pentru procesul de solidificare ultrarapidă pe tambur rotitor. Astfel se obțin coercitivități de până la 86,4 KOe la temperatura ambiantă (20 °C – fig.3), în timp ce în literatura valoarea maximă a coercitivității a fost de ordinul a 2 - 3 mii de Oe. De asemenea, și valorile remanenței măsurate la temperatura ambiantă sunt ridicate (de până la 59 %). Un alt avantaj al materialelor realizate conform invenției este temperatura Curie ridicată (peste 400 °C) și duritatea ridicată, ceea ce conferă avantaje semnificative față de magneții permanenți actuali.

Avantaje fata de aliajele magnetice existente

Materialele realizate conform revendicării 1 ale invenției, alcătuite din pulberi obținute prin măcinarea benzilor metalice solidificate ultrarapid din aliajul pre-aliaj realizat conform exemplului a), prezintă avantaje evidente față de materialele prezentate în literatură și rezolvă problemele tehnice obiective propuse în prezenta descriere a invenției deoarece:

(i) Materialele ce fac obiectul revendicărilor invenției au valori mult îmbunătățite ale coercitivității și remanenței față de materialele Zr-Co similare din literatură, deci sunt materiale magnetice dure utilizabile pentru magneți permanenți;



(ii) Materialele care fac obiectul revendicărilor invenției au temperatură Curie și anizotropie magnetocristalina ridicată, ceea ce le face potrivite pentru aplicații în condiții extreme de temperatură și coroziune;

(iii) Procedul de obținere care face obiectul revendicării invenției este simplu, rapid și ieftin (spre deosebire de depunerea în vid sau metodele electrochimice);

(iv) Procedul ce face obiectul revendicării invenției permite obținerea unei cantități semnificative de material (spre deosebire de depunerea în vid și metodele electrochimice);

(v) Materialul care face obiectul revendicărilor invenției are rezistență la coroziune ridicată.

Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- obținerea unui aliaj magnetic dur, fără pamanturi rare (scumpe și greu de găsit), cu fază L1₀, cu proprietăți magnetice peste cele ale altor materiale similare;
- obținerea unui aliaj magnetic dur din elemente (Co, Zr) care nu sunt supuse niciunui control discreționar al unui producător, cu un pret de cost inferior celor fabricate din pamanturi rare;
- obținerea unui aliaj magnetic cu rezistență ridicată la coroziune, capabil să fie utilizat pentru obținerea unor magneti care să lucreze în medii ostile;
- procedul de topire în cuptor cu creuzet rece a aliajului precursor îi asigură în cel mai ridicat grad omogenitatea și necontaminarea cu impurități gazoase;
- utilizarea de pulberi pre-aliați asigură o omogenitate crescută a aliajului final sinterizat și, de asemenea, comparativ cu varianta unui amestec mecanic al elementelor componente, un grad mai ridicat de densificare (până la cca. 99 %), foarte apropiat de cel al aliajului turnat.

Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate

Se prezintă mai jos 1 exemplu de realizare a materialului de tip aliaj pre-turnat, sintetizat din pulberi, în legătură și cu fig. 1, 2, 3 care reprezintă:

- Fig. 1, procedeu tehnologic de realizare a aliajului pre-turnat, de compoziție specificată în revendicarea 2 a invenției și care conduce la obținerea materialului de tip pulberi, cu proprietăți descrise în revendicarea 2 a invenției;

- Fig. 2, spectrul de difracție de raze X pentru aliajul Co₈₂Zr₁₈ as-milled (astfel macinat conform procedurii descrise în exemplul b)). În acest caz, structura de fază este de tip cubic cu fața centrată de grup spațial Fm-3m, cu parametrul de rețea $a = 3.596$ și diametrul mediu de granula $D = 40$ nm, așa cum se obține din rafinarea structurală a difractogramului X aferente;

- Fig. 3, curbe de histerezis măsurate la temperatura ambianță pentru aliajul Co₈₂Zr₁₈ as-milled apoi tratat la 700 °C timp de 1 h, reprezentând materialul obținut conform procedurii descrise în revendicarea 1 a invenției; parametrii magnetici obținuți sunt precizați în revendicarea 2 a invenției.

a) Obținerea aliajului Co₈₂Zr₁₈ în stare turnată

Echipamente de lucru

Sinteza aliajului Co₈₂Zr₁₈ se realizează într-un cuptor de topire cu creuzet rece, în levitație (producător Fives Celes, Franța), având: i) puterea utilă: 25 kW; ii) temperatura maximă: peste 2000 °C; iii) volumul creuzetului de topire: 32 cc;

La topirea în cuptorul cu levitație magnetică, materialul supus topirii este încărcat într-un creuzet din cupru în formă de cupă, amplasat într-o încălzitoare cu vid sau atmosferă controlată. Creuzetul are un rol dublu, de a susține proba și de a canaliza liniile de câmp magnetic. Un inductor, care este amplasat în jurul acestei încălzitoare generează un câmp magnetic variabil de intensitate mare. Variația câmpului magnetic induce curenți de tip Foucault în material, care se încălzesc prin efect Joule. În plus, acest câmp magnetic intens menține aliajul topit în levitație până la turnare și permite omogenizarea metalului lichid. Obținerea parametrilor necesari topirii se realizează prin variația parametrilor de putere ai cuptorului.

Fluxul tehnologic

Fluxul tehnologic de sinteză a aliajului Co₈₂Zr₁₈ în cuptor de topire cu levitație, prezentat în figura nr. 1, cuprinde următoarele operații:

- pregătirea materiilor prime (Co, Zr), prin debitare la dimensiuni corespunzătoare;

- curățarea în baie cu ultrasunete;
- degresarea cu solvenți organici volatili (ex: acetona);
- dozarea prin cântărire a materiilor prime, conform calculului de șarjă;
- încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;
- vidarea instalației și realizarea atmosferei controlate (Ar) în incinta de topire;
- topirea șarjei, prin reglarea puterii electrice;
- turnarea;
- răcirea și evacuarea lingoului de prima topire din lingotiera;
- încărcarea lingoului de prima topire în creuzetul cuptorului, pentru retopire;
- vidarea instalației pentru eliminarea gazelor remanente din incinta de topire, urmata de realizarea atmosferei controlate (Ar) pentru topire;
- retopirea șarjei, prin reglarea puterii electrice;
- turnarea lingoului final;
- răcirea și evacuarea lingoului retopit din lingotiera;
- obținerea lingoului final prin strunjire.

Materiile prime

Având în vedere destinația, dar și restricțiile impuse de obținerea proprietăților vizate, este necesară respectarea riguroasă a calității elementelor metalice utilizate la sinteza acestui aliaj. Un conținut prea ridicat de impurități în elementele chimice utilizate pentru obținerea materialului magnetic poate afecta negativ calitatea acestuia; prin urmare pentru sinteza unui aliaj magnetic cu proprietăți superioare este necesară utilizarea unor elemente cu puritate ridicată, cu un conținut de impurități riguros controlat.

Pentru obținerea aliajului $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ în cuptorul cu creuzet rece se utilizează:

- *Cobalt metallic*, cu min. 99,30 % Co; max. 0,20 % Fe, max. 0,03 % Mn, max. 0,02 % Cu, max. 0,3 % Ni, max. 0,02 % C;
- *Zirconiu metallic*, 99,6% cu compoziția: 0,01% Fe; 0,035% Si; 0,03% Mo; 0,05% W; 0,01% Ti; 0,02% Ni; 0,02% O₂; 0,01% C; 0,0015 H₂; 0,01 N₂; 0,2% Nb; rest zirconiu.

Pregătirea materiilor prime

Pregătirea materiilor prime constă în debitarea metalelor în bucăți cu dimensiunile de maxim 10x5x5 mm. După debitare se execută degresarea în solvenți organici volatili pentru îndepărtarea eventualelor urme de grăsimi superficiale ce ar putea afecta calitatea atmosferei de protecție din incinta cuptorului și în același timp calitatea aliajului topit (în care s-ar putea dizolva gazele rezultate din descompunerea impurităților de pe suprafața metalelor componente ale aliajului).

Dozarea

Aliajul rezultat la topire trebuie să aibă compoziții chimică în limitele prestabilite. Pentru aceasta, este important să se efectueze calculul șarjei ținându-se seama de pierderile pe care le au elementele componente ale aliajului la topirea în cuptor. Performanțele cuptorului cu creuzet rece sunt foarte ridicate, pierderile fiind ne semnificative; din acest motiv, la calculul șarjei nu este necesară efectuarea unor corecții privind compensarea pierderilor dintr-un anumit element din componenta aliajului. Cobaltul și zirconiu debitat și degresat, sunt dozate prin cântărire cu o balanță electronică cu o precizie de 10^{-2} g, în cantitățile corespunzătoare compoziției de șarjă. De exemplu, pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ cu masa totală a șarjei de 100 g, compoziția este prezentată în tabelul nr. 1.

Tabel nr. 1 - Compoziția șarjei pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$

Elementul	Compoziția	
	% greutate	(% masa)
Cobalt	82,00	74,64
Zirconiu	18,00	25,36
Total	100,00	100,00

Încărcarea în creuzetul de topire

Materiile prime se introduc în creuzet în ordinea descrescătoare a punctului de topire; astfel, întâi se încarcă cobaltul, iar pe urma zirconiu.

Vidarea și realizarea atmosferei controlate

După încărcarea șarjei se închide instalația și se pune în funcțiune pompa de vid primar, realizându-se în incinta un vid de 10^{-2} mm Hg. În continuare, se pornește pompa de difuzie, pentru a realiza o evacuare avansată a gazelor din incinta. După aceasta, incinta este pușă sub

atmosfera controlata de argon (la un vid slab de - 0,2 ... - 0,3 bari). S-a optat pentru operare sub presiune de argon pentru a limita la minim evaporarea metalelor în stare lichidă la temperatura de topire ridicata din incinta cuptorului.

Topirea 1

Topirea se realizează prin creșterea progresiva a puterii cuptorului. Puterea maxima utilizată la topire este de cca. 22 kW cu o frecvență a câmpului magnetic de 106 kHz. Parametri instalației sunt ajustați in timpul topirii, in funcție de comportamentul băii topite.

Turnarea

După topire, aliajul se toarnă in lingotiera, prin deplasarea degetului de turnare. Debitul apei din circuitul de răcire se menține pana la răcirea completa a lingotierei.

După răcirea lingotierei (la cca. 15 minute de la turnare) aceasta se desprinde de cuptor si se scoate lingoul rezultat.

Răcirea si evacuarea lingoului de prima topire. Debitul apei din circuitul de răcire se menține pana la răcirea completa a lingotierei. După răcire, lingotiera se desprinde de cuptor si se scoate lingoul rezultat.

Încărcarea pentru retopire, retopirea, turnarea, răcirea si evacuarea lingoului final

Operațiile de mai sus se efectuează in condiții similare cu cele prezentate la obținerea aliajului de prima topire.

Compoziția rezultata pentru aliajul topit se determina cu ajutorul unui spectrometru cu fluorescanta de raze X, tip XEPOS 03, cu program specializat pentru analiza materialelor metalice.

Tabelul nr. 2 - Analiza chimica a aliajului turnat $Co_{82}Zr_{18}$

	Compoziția aliajului $Co_{82}Zr_{18}$	
	Co	Zr
Compoziția de calcul (% masa)	74,64	25,36
Compoziția măsurată (% masa)	74,56	25,15

Experimentările efectuate pentru sinteza aliajului $Co_{82}Zr_{18}$ confirma alegerea corespunzătoare a tehnologiei, aliajul rezultat având compoziția chimica foarte apropiata de compoziția de calcul.

b) Obținerea pulberilor

Pentru obținerea pulberilor, aliajul turnat, obținut conform metodei descrisa la litera a), s-a retopit in creuzetul cuptorului în radiofrecvență, in vid ultra-înalt, dupa care a urmat operațiunea de purjare a topiturii astfel realizate pe suprafața unei roti de Cu de 40 cm diametru, purjare ce produce o solidificare ultrarapida a topiturii si obținerea pe suprafața rotii de Cu a unor benzi nanocristaline de grosimi micrometrice, lățimi de cca 2 - 3 mm si lungimi de ordinul centimetrilor. Aceste benzi solidificate ultrarapid din topitura sunt ulterior transformate in pulberi prin mojarare, iar pulberile sunt supuse procedurilor de mecosinteza.

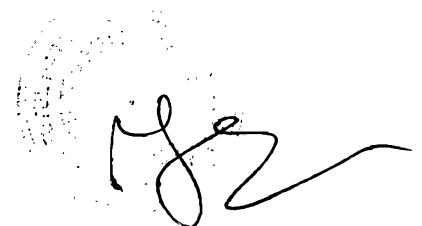
Ca metoda de sinteza de neechilibru, mecosinteza oferă mai multe avantaje tehnologice, atât din punct de vedere morfo-structural dar si din punct de vedere al proprietăților magnetice. In afara de faptul ca măcinarea mecanica urmata de tratamente termice in atmosfera controlata permite ajustarea fina a compoziției de faze si obținerea de aranjamente nanogranulare convenabile, cu dispunere alternativa de regiuni soft magnetice in care sunt, de pilda, înglobate granule hard magnetice, cantitatea de faza magnetic dura obținută prin măcinare mecanica la o preparare este de câteva grame, semnificativa tehnologic pentru orice alte întrebunțări ulterioare. S-a experimentat prepararea aliajului având compoziția din revendicarea 2, prin mecosinteza. Sistemul de baza are capacitatea de a produce faza tetragonala L_{10} prin transformare de faza ordine-dezordine a unei faze precursora cubica $CoZr$ care este soft magnetica. Astfel, s-a realizat aliajul $Co_{82}Zr_{18}$ prin măcinare in moara cu bile (mecanosinteza) urmata de efectuarea de tratamente termice adecvate (700 °C timp de 2 h) in flux de argon. Măcinarea s-a efectuat in mediu umed de hexan, vialurile conținând pulberile si sferile de inox fiind sigilate pentru asigurarea integrității mediului de măcinare. S-au efectuat cicluri de măcinare de cate 10 min. urmate de 3 min. de repaus. A rezultat un timp total efectiv de măcinare de 8 ore, in condițiile in care frecventa de rotație aleasa a fost de 350 rpm. Pulberile au fost procesate intr-un glove-box MBraun Labstar cu argon purificat (< 1 ppm O_2 , < 1 ppm H_2O) atât la încărcarea vialurilor cu pulberile pre-aliate cat si la extragerea pulberilor măcinate. Precauții speciale au fost luate in timpul măcinării pentru a se evita aglomerarea particulelor, obținerea de granule de dimensiuni nanometrice, in condiții de neechilibru.

Legenda Figuri

Fig. 1, procedeu tehnologic de realizare a aliajului pre-turnat, de compoziție specificată în revendicarea 1 a invenției și care conduce la obținerea materialului de tip pulberi, cu proprietăți descrise în revendicarea 2 a invenției.

Fig. 2, spectrul de difracție de raze X pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ as-milled (astfel măcinat conform procedurii descris în exemplul b). În acest caz, structura de fază este de tip cubic cu față centrată de grup spațial Fm-3m, cu parametrul de rețea $a = 3.596$ și diametrul mediu de granula de $D = 40$ nm, așa cum se obține din rafinarea structurală a difractogramei X aferente.


Fig. 3, curbe de histerezis măsurate la temperatura ambiantă pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ as-milled apoi tratat la 700°C timp de 1h, reprezentând materialul descris în revendicarea 1 a invenției; parametri magnetici obținuți sunt descriși în revendicarea 2 a invenției.



REVENDICĂRI:

1. Procedeu de obținere de material magnetic de tip aliaj nanostructurat, **caracterizat prin aceea că** este constituit din etape succesive de preparare constând în pre-alierea elementelor componente ale aliajului în cuptor cu creuzet rece, retopirea aliajului și solidificarea ultrarapidă din topitura și măcinarea benzilor amorfe rezultate în moara cu bile în condiții de neechilibru.

2. Material magnetic nanostructurat de tip aliaj realizat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are compoziția (în procente masice) $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ și este obținut prin proceduri succesive constând în pre-alierea elementelor componente ale aliajului în cuptor cu creuzet rece, retopirea aliajului și solidificarea ultrarapidă din topitura și măcinarea benzilor amorfe rezultate în moara cu bile în condiții de neechilibru, iar aliajul prezintă faza structurală L1_0 și parametrii magnetici precum magnetizare la saturație de 35 emu/g, magnetizare remanentă de 59%, coercitivitate de 86,4 kOe.



FIGURI

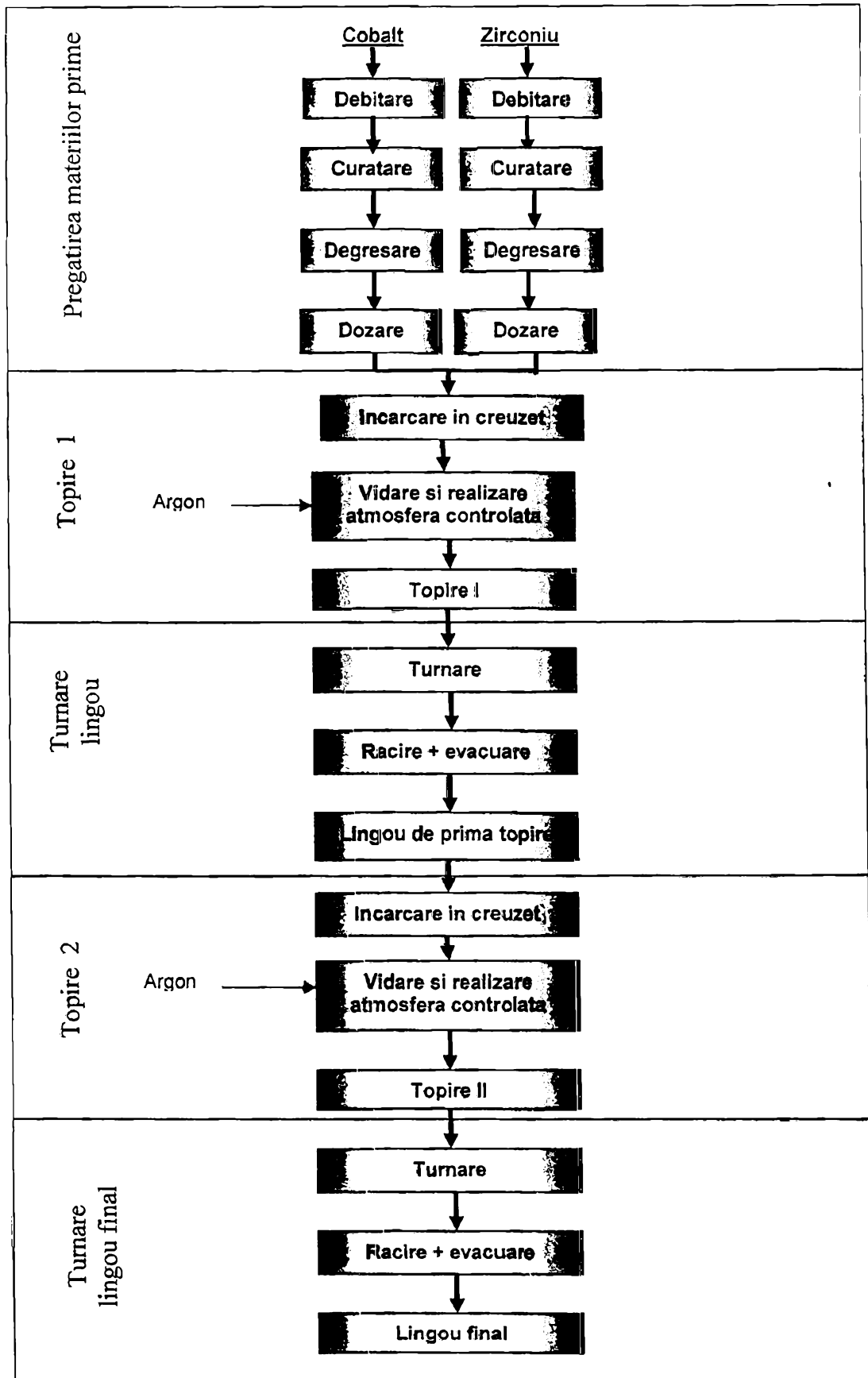
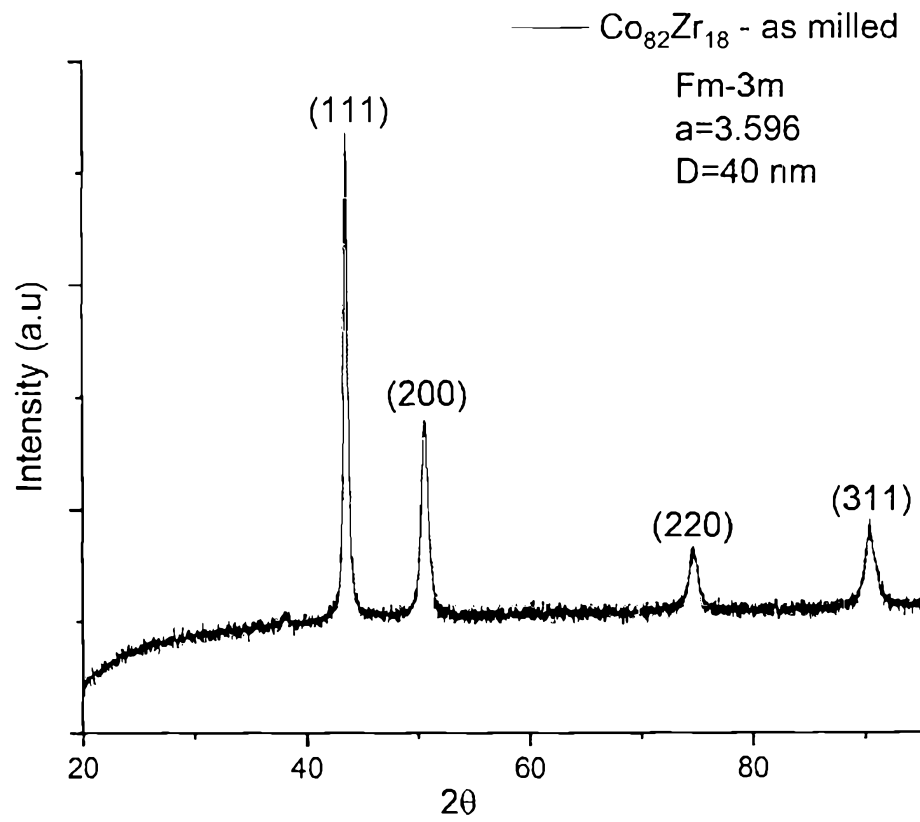
Figura 1: Flux tehnologic de sinteza a aliajului $Co_{82}Zr_{18}$ 

Figura 2: Spectrul de difracție de raze X pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ as-milledFigura 3: Curbe de histerzis măsurate la temperatura ambianta pentru aliajul $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ as-milled apoi tratat la 700°C timp de 1h