

MATERIALE COMPOZITE UTILIZATE ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI NAVALE

Dr. ing. fiz. Eros Alexandru PĂTROI¹, Ș.L. dr.ing. Adelina BORDIANU²,
Prof. univ.dr.ing. Gheorghe SAMOILESCU³, Prof. dr. fiz. Wilhelm KAPPEL¹,
Dr. ing. Eugen MANTA¹, Dr. ing. Gabriela GEORGESCU¹, Dr. ing. Teodora MALAERU¹,
Dr. ing. Mirela CODESCU¹, Dr. ing. Delia PĂTROI¹, Dr. ing. Georgeta, ALECU¹,
Dr. ing. Alexandru, IORGA¹, Dr. ing. Florina Emilia CIULEI¹, Ing. Nicolae STANCU¹,
Dr. ing. Elena CHITANU¹, Dr. Ing. Alexandru LIXANDRU¹

¹ INCDIE ICPE-CA – București, ²Universitatea Politehnica București,
³Academia Navală „Mircea cel Bătrân” – Constanța

REZUMAT. Lucrarea prezintă importanța studiului proprietăților magnetice ale materialelor compozite, tehnologia de obținere a nanoparticulelor de fier-cobalt, a celor de aliaj fier-nichel și a particulelor de α Fe, cu etapele de obținere a lor și prezintă aplicațiile acestor materiale în practică. O parte din materialele descrise au fost realizate în urma cercetărilor efectuate în cadrul INCDIE ICPE-CA în colaborare cu Academia Navală din Constanța și cu Universitatea Politehnica București. Se prezintă realizarea bobinelor de excitație și de măsură și a circuitelor de alimentare, de măsură și de achiziție a datelor experimentale pentru un echipament naval experimental

Cuvinte cheie: materiale compozite, nanoparticule, tehnologie, aliaj, fier, cobalt, bobine de excitație și măsură, circuit de alimentare, miez magnetic.

ABSTRACT. The paper presents the importance of studying the magnetic properties of composite materials, the technology for obtaining cobalt-iron nanoparticles, those of iron-nickel alloys and α -Fe particles, with the steps of obtaining them and presents the applications of these materials in practice. Some of the described materials were made following the researches carried out within the INCDIE ICPE-CA in collaboration with the Naval Academy in Constanța and with the Polytechnic University of Bucharest. Presentation of the excitation and measurement coils and the supply, measurement and acquisition circuits of the experimental data for experimental naval equipment is presented

Keywords: composite materials, nanoparticles, technology, alloy, iron, cobalt, excitation and measurement coils, power supply circuit, magnetic core.

1. INTRODUCERE

Materialele compozite au avantaje și dezavantaje. Ca avantaje, acestea au: greutate scăzută; rezistență mare la uzură și oboseală; rezistență mare la coroziune; calitate superioară; mărirea fiabilității; mentenanță ieftină; consum scăzut de energie; proprietăți fizice, chimice, magnetice, mecanice și electrice care sunt influențate de compatibilitatea și modul de dispunere a elementelor componente; rezistență mare raportată la densitate; proprietăți deosebite la temperaturi ridicate; viteză scăzută de propagare a fisurii; coeficient redus de dilatare termică; rezistență bună la umiditate; rigiditate ridicată raportată la densitate. Ca dezavantaje, acestea au: cost mai ridicat; tehnologie de fabricație complicată-complexă.

Ca aplicații în domeniul naval, materialele compozite se folosesc: în construcții navale-panouri,

plafoane, cofraje, obiecte sanitare, decorațiuni, mobilier; în transporturi navale-cargotancuri, rezervoare de apă și combustibil, containere, ambarcațiuni, hidroavioane, instalații de răcire, recipiente, consolidare structuri. Compozitele au deschis o breșă majoră în industria navală, oferind caracteristici de înaltă rezistență, siguranță, greutate redusă, durabilitate, fiabilitate, rezistență la coroziune și costuri reduse de întreținere. Utilizarea compozitelor s-a extins în construcția de corpuri de bărci și nave, nervuri, punți, suprastructuri de punți, capace de bocaport, arbori, brațe și nenumărate alte componente

Kevlar este prima fibră polimerică organică utilizată, un polimer înalt cristalin care datorită formei de legătură a moleculelor și are: greutate redusă, alungire mică la rupere, rezistență la întindere și modul de elasticitate mari, rezistență chimică mare, conductivitate electric mică, rezistență mare la foc, stabilitate dimensională. Ca aplicabilitate se folosește

ca: veste antiglonț, blindaj arme, compartimente rezistente la explozii, mănuși de protecție, ambarcațiuni, anvelope, cabluri electrice, garnituri, produse de fricțiune, țesături cu fibre de carbon pentru a furniza rezistență la deteriorare, șoc, deformări.

Studiul proprietăților magnetice ale nanomaterialelor este foarte important pentru progresul nanoștiinței și nanotehnologiei. Datorită dezvoltării unor tehnici noi de preparare, nanoparticulele magnetice cu dimensiuni mai mici de 10nm, cu distribuții înguste de mărimi și diferite compoziții pot fi fabricate printr-o varietate de metode [1,2].

Particulele magnetice cu dimensiuni nanometrice prezintă noi proprietăți interesante care pot fi atribuite fie proprietăților extrinseci ale particulelor individuale, precum dimensiunea finită, fie efectelor de suprafață și cuplării între particule. Nanoparticulele magnetice reprezintă o clasă specifică de nanomateriale, compuse din cel puțin un element magnetic.

2. TEHNOLOGIE ÎN OBȚINEREA NANOPARTICULELOR DE FIER, A CELOR DE ALIAJ FIER-COBALT, A CELOR DE ALIAJ FIER-NICHEL ȘI A PARTICULELOR DE α FE

Se utilizează patru etape pentru obținerea nanoparticulelor.

Pentru nanoparticulele de fier, acestea sunt:

– Etapa I. Sinteza nanoparticulelor de fier cuprinde: Dozarea reactivilor; Prepararea soluțiilor de: clorură de fier hexahidrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și borohidru de sodiu NaBH_4 ; Reducerea sării de fier $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la Fe; Separarea nanoparticulelor de fier din soluție; Purificarea.

– Etapa II. Încapsularea nanoparticulelor de fier în copolimer acrilic cuprinde: Dozarea reactivilor (nanoparticule de fier purificate și copolimer acrilic); Prepararea soluției de copolimer acrilic; Încapsularea nanoparticulelor de fier în copolimer acrilic; Uscarea.

– Etapa III. Compactarea nanoparticulelor de fier încapsulate în copolimer acrilic.

– Etapa IV. Tratamentul termic al pieselor realizate prin compactarea nanoparticulelor de fier încapsulate în copolimer.

Pentru nanoparticule de aliaj fier-cobalt, acestea sunt:

– Etapa I. Sinteza nanoparticulelor de aliaj fier-cobalt-figura 1, cuprinde: Dozarea reactivilor; Prepararea soluțiilor de: clorură de fier hexahidrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, azotat de cobalt hexahidrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și borohidru de sodiu NaBH_4 ; Reducerea sărurilor de fier ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) și de

cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) la Fe și respectiv Co; Separarea nanoparticulelor de fier-cobalt din soluție; Purificarea.

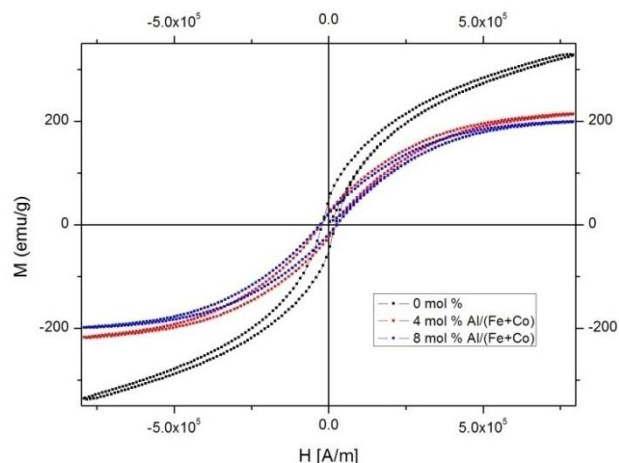


Figura 1. Curbe de histerezis ale nanopulberilor $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cu diferite rapoarte molare $\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Co})$.

– Etapa II. Încapsularea nanoparticulelor de aliaj fier-cobalt în copolimer acrilic cuprinde: Dozarea reactivilor (nanoparticule de aliaj fier-cobalt purificate și copolimer acrilic); Prepararea soluției de copolimer acrilic; Încapsularea nanoparticulelor de aliaj fier-cobalt, purificate, în copolimer acrilic; Uscarea.

– Etapa III. Compactarea nanoparticulelor de aliaj fier-cobalt încapsulate în copolimer acrilic. Etapa IV. Tratamentul termic al pieselor realizate prin compactarea nanoparticulelor de aliaj fier-cobalt încapsulate în copolimer acrilic.

Pentru nanoparticulele de aliaj fier-nichel, acestea sunt:

– Etapa I. Sinteza nanoparticulelor de aliaj fier-nichel cuprinde: Dozarea reactivilor; Prepararea soluțiilor de: sulfat de fier heptahidrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfat de nichel hexahidrat $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și borohidru de sodiu NaBH_4 ; Reducerea sărurilor de fier ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) și de nichel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) la Fe și respectiv Ni; Separarea nanoparticulelor de fier-nichel din soluție; Purificarea.

– Etapa II. Încapsularea nanoparticulelor de aliaj fier-nichel în copolimer acrilic cuprinde: Dozarea reactivilor (nanoparticule de aliaj fier-nichel purificate și copolimer acrilic); Prepararea soluției de copolimer acrilic; Încapsularea nanoparticulelor de aliaj fier-nichel, purificate, în copolimer acrilic; Uscarea.

– Etapa III. Compactarea nanoparticulelor de aliaj fier-nichel încapsulate în copolimer acrilic. Etapa IV. Tratamentul termic al pieselor realizate prin compactarea nanoparticulelor de aliaj fier-nichel încapsulate în copolimer acrilic.

Pentru particulele de α Fe, etapele pentru obținerea nanoparticulelor sunt:

– Etapa I. Pregătirea microparticulelor de α fier în vederea încapsulării în copolimer acrilic, cuprinde: Sortarea granulometrică a pulberii de α Fe pentru obținerea unor dimensiuni cuprinse în intervalul 1 până la 40 μm ; Degresarea microparticulelor de α Fe în solvent (alcool etilic) în cuva cu ultrasunete; Uscarea în etuva cu circulație forțată

– Etapa II. Încapsularea microparticulelor de α fier în copolimer acrilic, cuprinde: Dozarea reactivilor (microparticule de α fier și copolimer acrilic); Prepararea soluției de copolimer acrilic; Încapsularea nanoparticulelor de α fier în copolimer acrilic; Uscarea.

– Etapa III. Compactarea microparticulelor de α fier încapsulate în copolimer acrilic.

Pentru sistemul de inducere a câmpului și pentru măsurarea valorii câmpului magnetic au fost folosite sârma de Cu emailat de 0,6 mm pentru inducerea câmpului și de 0,06 mm pentru bobine fluxmetrice folosite ca senzori de câmp.

3.REALIZAREA BOBINELOR DE EXCITAȚIE ȘI DE MĂSURĂ ȘI A CIRCUITELOR DE ALIMENTARE, DE MĂSURĂ ȘI DE ACCIZIȚIE A DATELOR EXPERIMENTALE

Pentru execuția miezurilor feromagnetice, realizate din materialul magnetic moale (Fe, FeNi, FeCo), este necesară proiectarea și realizarea unei matrițe cu un cuib având dimensiunile de 60 x 10 x 10 mm- figurile 2,3, 4.

Matrița facilitează execuția miezurilor și realizarea presărilor în câmp magnetic sau fără câmp magnetic. Corpul matriței este realizat din material C120 sau alt oțel magnetic, este prevăzut cu o degajare ce permite introducerea piesei polare, are 6 găuri pentru suruburi M8 necesare strângerii părților componente. Matrița este concepută astfel încât să fie montată pe o presa MP 250 Mpa existentă în Stația pilot de materiale magnetice, la INCDIE ICPE ca.

Piesa trapezoidală este executată din material nemagnetic (otel inox nemagnetic, VT8), are rolul de a întrerupe liniile de câmp și a le face să se orienteze spre piesele polare și trebuie ca la prelucrare să aibă un unghi de 51,63° pentru a se realiza o bună strângere a matriței.

Poansonul se poate realiza din oțel nemagnetic sau VT8 și permite presarea pulberii în cavitatea realizată în matrița de presare prin aplicarea unei presiuni de aproximativ 60 Mpa. Piesa polară este executată dintr-un oțel magnetic

Prelucrarea pieselor se poate face prin: rectificare (pentru realizarea unor suprafețe cu rugozitate redusă), prin electroeroziune sau prin frezare și debitare.

Circuitul magnetic de măsură este alcătuit din două miezuri tip U realizate din OL magnetic, un miez I realizat tot din OL magnetic și patru bobine.

Miezul magnetic de tip U se poate realiza din OL magnetic sau din Fe armco prin următoarele operații: frezare, debitare prin electroeroziune și rectificare-figura 5.

În vederea evitării oxidării jugului magnetic, acesta se acoperă cu un strat de lac.

Miezul magnetic de tip I este realizat din material feromagnetic (Fe, FeCo sau FeNi) și este obținut prin presarea pulberilor într-o matriță ce permite presarea în câmp magnetic. Presarea se execută cu ajutorul unei prese de 25 Mpa. Finisarea miezului magnetic se realizează prin frezare sau rectificare.

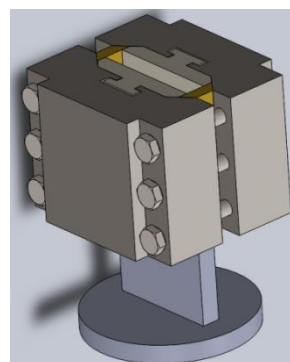


Figura.2. Ansamblu matriță presare miezuri magnetice cu dimensiuni

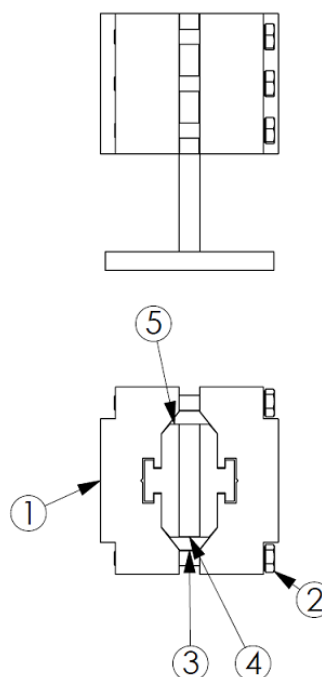


Figura. 3. Ansamblu matriță presare miezuri magnetice: 1. Corp matriță; 2. Șurub strângere; 3. Piesă trapezoidală; 4. Poanson; 5. Piesă polară.

Miezul magnetic de tip U se poate realiza din OL magnetic sau din Fe armco prin urmatoarele operatii: frezare, debitare prin electroeroziune și rectificare. În vederea evitarii oxidarii jugului magnetic, acesta se acoperă cu un strat de lac. Miezul magnetic de tip I este realizat din material feromagnetic (Fe, FeCo sau FeNi) și este obținut prin presarea pulberilor într-o matriță ce permite presarea în câmp magnetic. Presarea se execută cu ajutorul unei prese de 25 Mpa. Finisarea miezului magnetic se realizează prin frezare sau rectificare.

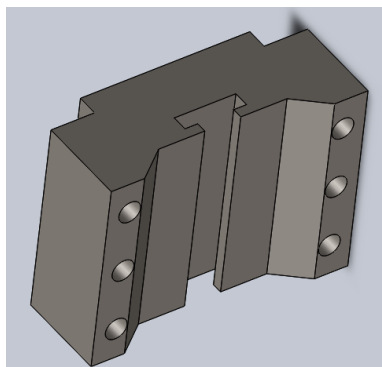


Figura.4. Corp matrița.

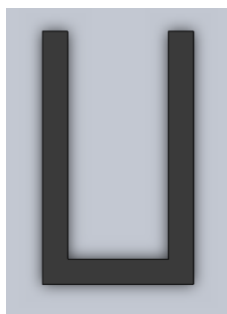


Figura.5. Miez magnetic tip U .

Pentru realizarea dispozitivului de măsură, pe lângă miezul magnetic sunt necesare 4 bobine realizate din sârmă de cupru de $\Phi 0.6$ mm, figurile 6,7. Carcasa de bobină a fost realizată din textolit cu grosimi de 1.2 -2 mm. Prelucrarea carcasei a fost efectuată prin frezare urmărindu-se realizarea bobinării firului de cupru cât mai uniform pe carcasă, ceea ce duce la o citire cât mai uniformă a semnalului electric.

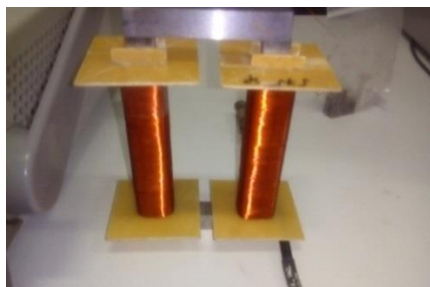


Figura 6. Sistemul de jug cu bobinele montate.



Figura 7. Ansamblul de măsură.

4. CONCLUZII

- A fost realizată o analiză a soluțiilor identificate și a fost definitivat un model conceptual
- A fost realizat proiectul de execuție a sub-ansamblelor
 - Au fost realizate structurile mecanice, bobinele de excitație, a bobinei de măsură și a circuitelor de alimentare, măsură și achiziție a datelor experimentale
 - A fost realizat un studiu amplu cu privire la identificarea cerințelor tehnologice și de materiale pentru fabricație
 - Au fost sintetizate două tipuri de nanoparticule metalice magnetice de Fe și Fe-Co prin metoda de reducere a sărurilor metalice;

BIBLIOGRAFIE

- [1] Hadjipanayis. G. C., Nanophase hard magnets, Magnetism and Magnetic Materials, 200, pp. 373-391, 1999
- [2] Mehdi Zamanpour, Cobalt-based Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis and Characterization, Dissertation Northeastern University, Boston, 2014
- [3] Willard M. A., L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin and V. G. Harris, Chemically prepared magnetic nanoparticles, International materials reviews, 49, pp. 125- 170, 2004
- [4] Sun S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices, Science, 287, pp. 1989-1992, 2000
- [5] B. Chaudret, K. Philippot, Organometallic Nanoparticles of Metals or Metal Oxides, Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, Vol.62, No.6, pp. 799-817, 2007
- [6] H. Bonnemant, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldofner, N. Palina, H. Modrow, A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles, Inorganica Chimica Acta 350, pp. 617-624, 2003
- [7] Chakroune N., G. Viau, C. Ricolleau, F. Fievet-Vincent and F. Fievet, Cobalt based anisotropic particles prepared by the polyol process, Materials Chemistry, 13, pp. 312-318, 2003

- [8] Merie.V-“Cercetări asupra unor materiale compozite de frițiune cu baza fier "Universitatea Tehnică Cluj,2012, pp15-34.
- [9] W. F. Egelhoff Jr., P. J. Chen , C. J. Powell , M. D. Stiles , R. D. McMichael ,C.-L. Lin , J. M. Sivertsen , J. H. Judy , K. Takano and A. E. Berkowitz, The trade off between large GMR and small GMR and small coercivity in symmetric spin valves, *Journal of Applied Physics*, 79, pp.2491, 1996
- [10] M. M. Miller, G. A. Prinz, S. F. Cheng and S. Bounnak, Detection of a micron sized magnetic sphere using a ring-shaped anisotropic magnetoresistance-based sensor: A model for a magnetoresistance-based, *Applied Physics Letter*, 81, pp. 2211-2214, 2002
- [11] Chen J. and D. E. Nikles, Preparation of acicular α -Fe nanoparticles in a lamellar liquid crystalline phase, *IEEE Transactions on Magnetics*, 32, pp. 4478– 4480, 1996
- [12] Cavalli G, Banu S, Ranasinghe T, Broder GR, Martins HFP, Neylon C, Morgan H, Bradley M, Roach PL, Multistep synthesis on SU-8: combining microfabrication and solid-phase chemistry on a single material, *Journal of Combined Chemistry*, 9, 462–472, 2007
- [13] Mihajlović G., K. Aledealat, P. Xiong, S. Molnár, M. Field and G. J. Sullivan, Magnetic characterization of a single superparamagnetic bead by phase-sensitive micro-Hall magnetometry, *Applied Physics Letter*, 91, pp. 172518-172521, 2007
- [14] M. Mikhaylova, Y.S. Jo, D.K. Kim, N. Bobrysheva, Y. Andersson, T. Eriksson, M. Osmolowsky, V. Semenov, M. Muhammed, The effect of biocompatible coating layers on magnetic properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Hyperfine Interactions*, 156, pp. 257–263, 2004
- [15] Glover P, Mansfield P. Limits to magnetic resonance microscopy. *Reports on Progress in Physics* 65, pp. 1489–1511, 2001
- [16] R.A. Trivedi, J.M. U-King-Im, M.J. Graves, J.J. Cross, J. Horsley, M.J. Goddard, J.N. Skepper, G. Quartey, E.Warburton, I. Joubert, L.Q.Wang, P.J. Kirkpatrick, J. Brown, J.H. Gillard, In vivo detection of macrophages in human carotid atheroma — temporal dependence of ultrasmall superparamagnetic particles of iron oxideenhanced MRI, *Stroke*, 35, pp 1631–1635, 2004
- [17] K. Schulze, A. Koch, B. Schopf, A. Petri, B. Steitz, M. Chastellain, M. Hofmann, H. Hofmann, B. von Rechenberg, Intraarticular application of superparamagnetic nanoparticles and their uptake by synovial membrane — an experimental study in sheep, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, pp 419–432, 2004
- [18] Carroll K, Core-shell Nanoparticles: Synthesis, Design, and Characterization, Ph.D. Dissertation, Virginia Commonwealth University, 2007

Despre autori

Dr.ing.fiz. **Eros Alexandru PĂTROI**
INCDIE ICPE-CA

Absolvent a Universității București, Facultatea de Fizică și cercetător științific I la INCDIE ICPE-CA, șef laborator Materiale Magnetice în Departamentul de Materiale Avansate. Este doctor în Inginerie Electrică, titlu obținut la Universitatea Politehnică București. A efectuat stagii de pregătire pentru redactarea tezei în Italia la L' Instituto Nazionele di Ricerca Metrologico, Torino. Este master în Magnetism Tehnic și Aplicat. A obținut medalii și premii, a scris 22 de articole în reviste ISI și a obținut 10 brevete de invenție.. A scris 2 cărți de specialitate și este membru în proiecte de cercetare.

Sef Lucrări dr. Ing. **Adelina BORDIANU**
Universitatea Politehnică București

Absolventă a Universității Politehnică București din 2009 și cadru didactic la această instituție.. Este doctor în Inginerie Electrică, titlu obținut la Universitatea Politehnică București în anul 2012. A efectuat stagii de pregătire pentru redactarea tezei în Italia și Franța. Este master în Magnetism Tehnic și Aplicat. A scris 50 articole-15 în volumele unor manifestări științifice internaționale recunoscute și indexate, 15 la reviste ISI și BDI, 7 în reviste recunoscute internațional și CNCSIS, 11 în volumele unor manifestări științifice internaționale și 2 la conferințe naționale. A scris o carte de specialitate și este membru în 5 proiecte de cercetare .Este membru IEEE și membru AGIR

Prof. dr. ing. **Gheorghe SAMOILESCU**
Academia Navală „Mircea cel Bătrân”, Constanța

Este absolvent al Institutului de Marină- Academia Navală „Mircea cel Bătrân”, Constanța și este cadru didactic la această instituție din 1991, iar din anul 2007 este profesor universitar, ocupând de-a lungul anilor diverse funcții de conducere în managementul învățământului universitar și a cercetării. Deține o invenție, 6 premii pentru cărți în domeniul știință și Tehnică, a scris 4 tratate și 27 cărți și peste 200 articole publicate în reviste științifice sau comunicate la conferințe și simpozioane naționale și internaționale. Membru AGIR și vicepreședinte al Filialei AGIR Constanța, precum și membru al următoarelor asociații: Membru IEEE, SRPRNI, Asociația Internațională a Inginerilor din Construcția de Mașini, Asociația de Compatibilitate Electromagnetică din România etc.