

CERCETĂRI PRIVIND ELABORAREA MAGNEȚILOR CERAMICI PERMANENȚI PRIN SINTERIZARE CU MICROUNDDE

REZUMAT

Un număr important de domenii tehnice avansate cum sunt telecomunicațiile, mecatronica și robotica, electronica, produsele miniaturizate ș.a. conțin materiale magnetice moi sau dure respectiv produsele lor, magneții.

Se poate afirma că la ora actuală aproape nici un produs al industriei electronice sau electrotehnice nu poate fi conceput fără prezența magneților. Una dintre ramurile industriale vizate și anume sistemele micro electromecanice (MEMS – Micro ElectroMechanical Systems) implică utilizarea pe o scară largă a materialelor magnetice moi sau dure pentru produse de bază cum sunt: micromotoare, actuatori, etc.

În domeniul magneților permanenți coexistă două tendințe: realizarea de magneți cât mai performanți și asigurarea unui raport preț/performanță cât mai redus.

În primul capitol intitulat **Stadiul actual al cercetărilor privind elaborarea magneților ceramici permanenți** sunt prezentate aspecte cu privire la:

- Magneții permanenți;
- Materiale magnetice și procese de magnetizare;
- Tehnologii de fabricare a magneților permanenți;
- Caracteristici ale magneților ceramici permanenți;
- Aplicații ale magneților ceramici permanenți;
- Analiza comparativă a proprietăților magneților permanenți.

Scopul cercetărilor propuse în cadrul tezei de doctorat a vizat, pe de o parte, elaborarea unor nanopulberi de ferită de Ba tip M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (FB-M) prin măcinare mecanică de mare energie în vario moară planetară iar pe de altă parte, stabilirea parametrilor de elaborare a magneților ceramici din pulbere nanometrică de FB-M de bariu folosind ca procedeu de sinterizare încălzirea cu microundde.

Pentru atingerea scopului propus s-au urmărit următoarele obiective:

- Stabilirea parametrilor optimi de elaborare a pulberilor nanometrice din ferită de bariu prin măcinare în vario-moară Pulverisette 4;
- Studii privind aditivarea lichidului de măcinare umedă în scopul fluidizării șlamului folosit la presarea umedă anizotropă;

- Studii privind efectul de aditivare a lichidului de măcinare asupra timpului de măcinare și a parametrilor morfologici și magnetici ai nanopulberilor de ferită;
- Studiul efectelor la încălzirea cu microunde asupra parametrilor structurali și magnetici ai magneților nanostructurați din ferită de bariu;
- Optimizarea parametrilor de sinterizare la încălzirea cu microunde în scopul reducerii temperaturii și timpului de sinterizare.

Capitolul al II-lea intitulat **Conceperea și realizarea instalațiilor experimentale** prezintă aspecte cu privire la conceperea aparaturii utilizată pentru presarea umedă anizotropă respectiv pentru sinterizarea cu încălzire cu microunde.

Astfel, pentru orientarea la presare a nanopulberii de FB-M s-a calculat și s-a confecționat o bobină astfel încât să înfășoare matrița de presare și care a avut următorii parametri:

- intensitatea câmpului magnetic: $H = 5000 \text{ Oe} = 400 \text{ kA/m}$;
- intensitatea curentului electric: $I_n = 6 \text{ A}$;
- tensiunea electrică de alimentare: $U_n = 220 \text{ V c.c.}$, reglabil prin autotransformator;
- diametru conductor cupru utilizat: $d = 1 \text{ mm}$;
- număr spire pe strat: 74 spire;
- număr straturi: 11 straturi.

Sensul liniilor câmpului magnetic este paralel cu axa bobinei și implicit a matriței.

Măsurarea forței de presare s-a realizat cu un sistem de măsurare alcătuit din: traductor tensometric 100kN și un aparat indicator digital tip DDAD 06/A MOM-Ungaria. Incertitudinea de măsurare a sistemului de măsurare este 0,5%.

Pentru sinterizarea cu încălzire cu microunde (MWS) au fost utilizate două sisteme și anume: un sistem care are cameră mono mode și unul care are cameră multi mode.

Caracteristicile tehnice ale instalației MWS mono-mode sunt:

- Putere maximă 1250 W, reglabilă în domeniul 10-100%;
- Frecvența câmpului electromagnetic 2450 MHz \pm 10Hz;
- Tensiune anodică 3,5 KV;
- Sursă de alimentare magnetron răcită cu aer 0,4 KV, 5 A;
- Magnetron răcit cu apă sub presiune;
- Sistem de monitorizare a temperaturii și reglare automată a puterii;
- Sistem automat de acordare a impedanței sarcinii pentru minimizarea puterii undei reflectate;
- Sursă de alimentare reglabilă a sistemului automat de acordare a impedanței sarcinii 0-30 V c.c., 2 A;

- Software pentru achiziție și analiză a puterii undei incidente, puterii absorbite și puterii undei reflectate, calculare și afișare a părții reale și imaginare a impedanței sarcinii;
- Software pentru achiziție și memorare date privind temperatura măsurată de pirometru cu infraroșu și pentru reglarea puterii funcție de parametrii ciclogramei de obținut.

Caracteristicile tehnice ale instalației MWS multi-mode sunt:

- Putere maximă 1350 W, reglabilă continuu;
- Frecvența câmpului electromagnetic 2450 MHz \pm 10Hz;
- Tensiune anodică 4 KV;
- Sursă de microunde – magnetron răcit cu aer;
- Sistem de monitorizare a temperaturii și reglare automată a puterii;
- Software pentru achiziție și memorare date privind temperatura măsurată de pirometru cu infraroșu și pentru reglarea puterii funcție de parametrii ciclogramei de obținut.

Instalația mono-mode se folosește atunci când volumul probei este mic, de ordinul câtorva cm^3 , iar cea de a doua atunci când probele au volum mare de ordinul zecilor de cm^3 .

A fost realizat un dispozitiv de rotire al piesei supusă microundelor, similar sistemului de rotire de la cuptoarele cu microunde casnice care să îmbunătățească procesul de încălzire. Deoarece puterea de încălzire este dependentă de puterea injectată și de alte elemente cum ar fi volumul sau suprafața probei, problema încălzirii se poate considera rezolvată prin modificarea puterii generatorului prin creșterea sau scăderea tensiunii de alimentare a magnetronului.

În capitolul al III-lea intitulat **Cercetări privind elaborarea nanopulberilor de FB-M prin măcinare umedă** este prezentat procesul de elaborare al nanopulberilor de FB-M prin măcinare mecanică de mare energie.

Pentru experimentări s-a folosit hexaferita de bariu de proveniență industrială, achiziționată de la S.C. ROPEF S.A. Urziceni.

Materiile prime utilizate curent în fabricarea hexaferitei de bariu prin procedeul calcinării (pirosinteză) sunt carbonatul de bariu și oxidul de fier (hematita).

Pentru elaborarea nanopulberilor de FB-M s-a utilizat o vario moară planetară Pulverisette 4 cu următorii parametrii:

- bolul de măcinare de 2x225 ml din oțel inoxidabil;
- bile de măcinare de $\phi=10\text{mm}$ din oțel inoxidabil;
- timpii de măcinare: 10h, 20h, 30h, 40h.

Pentru măcinare s-au folosit următoarele încărcări ale bolurilor morii de măcinare:

a) Măcinare uscată:

- 100 g pulbere de ferită FB-M;

- 50 bile din oțel inoxidabil cu $\phi=10\text{mm}$;
- b) Măcinare umedă în apă distilată:
 - 100g pulbere FB-M;
 - 60 ml apă distilată;
 - 50 bile din oțel inoxidabil cu $\phi=10\text{mm}$;
- c) Măcinare în mediu umed aditivat
 - 100g pulbere FB-M;
 - 50 bile din oțel inoxidabil cu $\phi=10\text{mm}$;
 - 40 ml apă distilată;
 - 3% DAXAD raportat la cantitatea de solid din amestecul pentru măcinare (100 g pulbere de ferită FB-M).

Pulberile obținute după procesul de măcinare au fost caracterizate din punct de vedere morfologic prin microscopie electronică SEM respectiv prin determinarea distribuției granulometrice. De asemenea au fost studiate caracteristicile magnetice ale pulberilor obținute prin măcinare.

Pe baza rezultatelor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

- Forma granulelor de pulbere este plată dat fiind faptul că sistemul de cristalizare a feritelor de Ba este cel hexagonal.
- Mărimea granulelor se diminuează, cum este normal, pe măsura creșterii timpului de măcinare. Astfel, după 10 ore de măcinare, granulele au dimensiuni mai mari de $1\ \mu\text{m}$ iar pe măsură ce timpul de măcinare crește granulele devin nanometrice. În orice caz, după 20 de ore de măcinare uscată încep să se identifice granule nanometrice.
- După 10 ore de măcinare uscată, particulele de pulbere se situează în intervalele granulometrice $[0,07 - 1,0]\ \mu\text{m}$ și $[1,0 - 100,0]\ \mu\text{m}$, având diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 16,02\ \mu\text{m}$.
- După 20 de ore de măcinare uscată se evidențiază două grupuri de particule ce se situează în intervalele granulometrice $[0,1 - 1,0]\ \mu\text{m}$ și $[1,0 - 20,0]\ \mu\text{m}$, având diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 4,74\ \mu\text{m}$.
- După 30 de ore de măcinare uscată particule se situează în intervalele granulometrice $[0,1 - 1,0]\ \mu\text{m}$ și $[1,0 - 20,0]\ \mu\text{m}$, având diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 3,28\ \mu\text{m}$.
- În cazul măcinării umede se constată că, după 20 de ore de măcinare, dimensiunea particulelor se situează în intervalele $[0,05 - 1,0]\ \mu\text{m}$ și $[1,0 - 10,0]\ \mu\text{m}$; având diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 3,66\ \mu\text{m}$.
- După 30 de ore de măcinare umedă se regăsesc grupuri de particule ce se situează în intervalele $[0,1 - 1,0]\ \mu\text{m}$ și $[1,0 - 10,0]\ \mu\text{m}$; observăm îngustarea intervalului final de la

100 μm (pentru cea macinată 10h) la 10 μm (pentru cea măcinată 30h); având diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 1,93 \mu\text{m}$.

- După 10 ore de măcinare cu lichid aditivat întâlnim două grupuri de particule ce se situează în intervalele $[0,1 - 1,0] \mu\text{m}$ și $[1,0 - 100,0] \mu\text{m}$; având diametrul mediu echivalent al volumului de $D[4,N] = 16,03 \mu\text{m}$.
- Curba de frecvență corespunzătoare distribuției granulometrice pentru pulberile măcinate timp de 20 de ore cu lichid aditivat cuprinde două grupuri de particule ce se situează în intervalele $[0,1 - 1,0] \mu\text{m}$ și $[1,0 - 50,0] \mu\text{m}$ având diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 6,47 \mu\text{m}$.
- Diametrul mediu echivalent $D[4,N] = 3,46 \mu\text{m}$ pentru pulberile obținute după 30 de ore de măcinare cu lichid aditivat, observându-se o înjumătățire a acestuia cu creșterea timpului de măcinare.
- Divizarea fină a FB-M este bine să se realizeze în primele 20 de ore de măcinare în mediu uscat iar în continuare să se practice măcinarea umedă;
- Gradul de cristalinitate al pulberilor rezultate prin măcinare folosind ca mediu apa este întotdeauna mai scăzut în medie cu (6-10%) față de cel al pulberilor măcinate în soluție aditivată cu 3% DAXAD;
- Întrucât proprietățile magnetice (câmpul coercitiv și remanența) sunt dependente de dimensiunile granulelor de pulbere cunoscând compoziția dimensională a pulberii funcție de timpul de măcinare se pot separa fracții din primul sau cel de-al doilea interval granulometric funcție de necesități.
- În cazul magneților ceramici permanenți obișnuiți sau nanostructurați situația ideală este atinsă atunci când granulele de pulbere folosite pentru fabricarea lor au toate dimensiunea corespunzătoare monodomeniului magnetic (cca. $0,8 \mu\text{m}$). În realitate în cel mai bun caz se va folosi o fracție granulometrică din intervalul dimensional $0,6-0,9\mu\text{m}$, având maximul de frecvență la $0,8 \mu\text{m}$.
- Se constată faptul că adoptarea procedurii de măcinare mixtă și anume: 20 de ore uscat + 20 de ore în mediu umed conduce la un grad de cristalinitate mai scăzut, descrescător mai mult în perioada de măcinare uscată și mai puțin în perioada de măcinare umedă.
- Parametrii magnetici ai pulberilor măcinate scad odată cu timpul de măcinare și depind de tipul de lichid folosit.
- Probele măcinate cu lichid aditivat au caracteristici magnetice superioare celor măcinate în apă.
- Remanența este ridicată pentru probele măcinate 10 respectiv 20 de ore și descrește odată cu creșterea timpului de măcinare.

- Rezultatele sunt normale având în vedere interdependența remanenței și a câmpului coercitiv de dimensiunile cristalitelor și anume, remanența crește odată cu creșterea grăunților iar câmpul coercitiv crește odată cu reducerea volumului grăunților.

În capitolul al IV-lea intitulat **Cercetări privind elaborarea magneților ceramici prin încălzire cu microunde** sunt prezentate rezultatele experimentale obținute la sinterizarea cu încălzire cu microunde a magneților ceramici permanenți nanostructurați.

Regimurile termice la încălzirea cu microunde au fost următoarele:

- temperatura de încălzire $t_{inc} = 950^0$ C, timp de menținere $\tau_1 = 10$ minute, $\tau_2 = 20$ minute, $\tau_3 = 30$ minute;
- $t_{inc} = 1050^0$ C, timp de menținere $\tau_1 = 10$ minute, $\tau_2 = 20$ minute, $\tau_3 = 30$ minute;
- $t_{inc} = 1200^0$ C, timp de menținere $\tau_1 = 10$ minute, $\tau_2 = 20$ minute, $\tau_3 = 30$ minute;

Pe baza cercetărilor experimentale se pot contura următoarele concluzii parțiale:

- Se constată faptul că pe curbele experimentale TG și D.T.G, în intervalul de temperatură 600-1000 °C formarea monoferitei este însoțită de o intensă pierdere de greutate datorită eliminării CO₂.
- După 10 minute de menținere se constată că la încălzirea la 950 °C, sinterizarea se află abia la început și acest lucru rezultă din lipsa aproape în totalitate a punților de sinterizare;
- După 10 minute de menținere la temperatura de 1200⁰ C, respectiv 1050⁰C se constată creșterea numărului punților de sinterizare;
- După 20 minute de menținere, punțile de sinterizare se înmulțesc la temperatura de 950⁰ C iar la celelalte două temperaturi, probele sunt sinterizate, iar grăunții cristalini au structură nanometrică
- După 30 minute de menținere la temperatura de 950⁰ C proba este în stare sinterizată nanostructurată, iar probele menținute la 1200⁰ C, respectiv 1050⁰ C sunt în stare de creștere a grăunților cristalini, dovadă fiind și faptul că numărul cristalelor hexagonale cu dimensiuni micrometrice crește.
- În cazul pulberilor nanometrice gradul de anizotropie K se menține în jurul lui 70 % pentru C_s = 80 %;
- Evoluția valorilor parametrilor magnetici confirmă faptul că B_r crește odată cu creșterea grăunților cristalini, în schimb corelarea cu evoluția valorii câmpului coercitiv mai trebuie analizată;
- Temperatura și timpul de sinterizare prin MWS influențează așa cum era de așteptat proprietățile magnetice și din acest punct de vedere se pot alege următoarele variante:

- încălzirea la $t = 1200^0$ C cu menținerea timp de 20 minute asigură obținerea magneților nanostructurați cu energii $(BH)_{\max} \leq 27$ KJ;
- încălzirea la $t = 1050^0$ C și menținerea timp de 20 minute asigură obținerea magneților nanostructurați cu energii $(BH)_{\max} \leq 25$ KJ;
- încălzirea la $t = 950^0$ C și menținerea timp de 30 minute asigură obținerea magneților nanostructurați cu energii $(BH)_{\max} \leq 25$ KJ;

Capitolul al V-lea, **Concluzii și contribuții originale** sintetizează concluziile generale respectiv contribuțiile originale ale autorului.

Analizând rezultatele obținute în urma cercetărilor bibliografice și experimentale, autorul contribuie cu următoarele elemente de originalitate:

1. Utilizarea unui aditiv lichid (DAXAD) ca mediu de măcinare la elaborarea nanopulberilor de FB-M, care a produs următoarele efecte:
 - A redus forțele de atracție între particulele de pulbere;
 - A condus la creșterea fluidității șlamului;
 - A contribuit la reducerea timpului de măcinare.
2. Proiectarea și realizarea unui solenoid pentru presarea anizotropă în câmp magnetic de intensitate 5000 Oe.
3. Sinterizarea magneților ceramici permanenți nanostructurați printr-un procedeu de încălzire neconvențional respectiv prin încălzire cu microunde.
4. Proiectarea și realizarea unui dispozitiv de avans și rotire al probei pentru incinta mono mode a cuptorului de sinterizare cu microunde, pentru creșterea uniformității încălzirii în volumul probei.
5. Adaptarea cuptorului multi mode pe un derivatograf MOM pentru realizarea analizelor termogravimetrice a feritelor de Ba.
6. Realizarea reglajului continuu a puterii undei incidente a cuptorului multimode.
7. Sinterizarea magneților ceramici permanenți nanostructurați prin încălzire cu microunde la temperaturi semnificativ mai mici decât cele necesare la sinterizarea clasică și într-un timp mult mai scurt, obținându-se un randament și o eficiență energetică foarte mare comparativ cu încălzirea clasică.