

Contractor: INCDIE ICPE-CA Bucuresti

Cod fiscal : RO13827850

(anexa la procesul verbal de avizare interna nr.)

De acord,

DIRECTOR GENERAL

Dr. Ing. Sergiu NICOLAIE

Avizat,

DIRECTOR DE PROGRAM

Dr. Ing. Georgeta ALECU

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 35N/2018

Proiectul: 18240301 - Senzori si dispozitive electronice de actiune realizate pe baza de noi materiale active

Faza: 2/2018

- Experimentari privind obtinerea de microfire cu temperatura Curie scazuta, cu utilizare pentru senzori de temperatura in medii agresive chimic si/sau corozive. Elaborare model conceptual de senzor de temperatura in medii agresive chimic si/sau corozive.
- Analiza proprietatilor semnificative ale materialelor HTS in curent alternativ. Elaborare model conceptual limitator de curent.
- Experimentari de obtinere a materialelor multiferoice si studiu privind aplicatiile acestora.

Termen: 15.06.2018

Responsabil proiect

Dr. Ing. PISLARU-DANESCU Lucian

1. Obiectivul proiectului:

Obiectivul general al proiectului consta in:

- Obținerea de microfire cu temperatura Curie scăzută, cu utilizare pentru senzori de temperatura in medii agresive chimic si/sau corozive;
- Senzor de temperatura in medii agresive chimic si/sau corozive;
- Realizarea si testarea unui limitator supraconductor de curent, model experimental;
- Senzor pentru detectia campurilor magnetice intense pe baza de ceramica multiferica tip PZT modificat.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

- Microfire cu temperatura Curie scăzută, cu utilizare pentru senzori de temperatura in medii agresive chimic si/sau corozive;
- Un model experimental de senzor de temperatura in medii agresive chimic si/sau corozive;
- Un model experimental de limitator supraconductor de curent;
- Un material pe baza de ceramica multiferica tip PZT modificat pentru realizarea senzorului pentru detectia campurilor magnetice intense. Acest material trebuie sa satisfaca urmatoarele conditii :
 - sa fie un izolator bun: prin urmare sa aibe o permitivitate dielectrica de min 200, pierderi dielectrice relativ mici (<1) ;
 - din punct de vedere feroelectric trebuie sa prezinte o polarizatie de min $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ la un camp electric aplicat de $300\text{kV}/\text{cm}$;
 - trebuie sa prezinte proprietati magnetice, si anume un moment magnetic de cel putin $0,1 \text{ emu}/\text{gram}$ la un camp magnetic aplicat de 10000Oe .
- Un senzor pentru detectia campurilor magnetice intense.

3. Obiectivele fazei:

Obiectivele specifice pentru aceasta faza sunt:

- Crearea de noi tehnologii pentru fabricarea aliajelor si obtinerea de microfire cu proprietati controlate; se pune accentul pe reproductibilitatea dimensiunii, microstructurii si proprietățile microfiredor, astfel încât acestea sa prezinte proprietăți structurale și magnetice optimizate pentru scopul propus;
- Proiectarea, fabricarea și studierea microstructurii și a proprietăților magnetice ale microfiredor feromagnetice din aliaje cu temperatură Curie scăzută;
- Efectuarea de variante experimentale ale microfiredor magnetice cu diferite compoziții în condiții de laborator în domeniul de temperatură de interes;
- Dezvoltarea tehnologiilor pentru microfire metalice (2000) a devenit o tema revoluționară de înaltă tehnologie pe piață, deschizând cai pentru o varietate de avantaje tehnologice pentru aplicațiile existente, permițând în același timp noi aplicații. La nivel mondial, există un număr relativ mic de grupuri de cercetare care se ocupă de pregătirea, studierea si aplicatii cu microfire: Academia de Științe din Chișinău (cea mai avansată), Institutul de Magnetism Aplicat și Știința Materialelor din Madrid și în România, INCDIE- ICPE-CA București și Iași INCDFT;
- Microfirele învelite în sticlă ce prezintă un nivel scăzut al T_C , realizate printr-o serie de probe studiate, ne permit să proiectăm un senzor magnetic de temperatură bazat pe această schimbare drastică a efectului GMI sau a magnetizatiei la temperatura;

- Elaborarea unui model conceptual de limitator supraconductor de current;
- Analiza proprietatilor semnificative ale materialelor HTS in curent alternativ;
- Obținerea de material feroic/multiferic;
- Elaborarea unui flux tehnologic in vederea obtinerii de material feroic/multiferic.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

- Realizarea de microfire metalice izolate in sticla pornind de la 2 dintre aliajele turnate. Cele doua aliaje sub forma de microfire se vor utiliza in etapa urmatoare pentru realizarea unui model experimental de senzor de temperatura cu utilizare in medii agresive chimic;
- Realizarea unui model conceptual de senzor pentru medii agresive;
- Un model conceptual de limitator supraconductor de curent ;
- Un studiu asupra proprietatilor semnificative ale materialelor HTS in curent alternativ;
- Experimentari de obtinere a materialelor multiferice;
- Caracterizari ale materialelor multiferice;
- Studiu privind aplicatiile materialelor multiferice;
- Diseminarea rezultatelor.

5. Rezumatul fazei:

5.1 Senzor de temperatura cu utilizare pentru medii agresive chimic si/sau corozive, pe baza de microfire feromagnetice cu temperatura Curie joasa

Progresele semnificative recente în conceperea microfirelor permit îmbunătățirea semnificativă a proprietăților magnetice și a raportului GMI (până la aproximativ 600%) după tratament termic special sau prin selectarea adecvată a compoziției. Una dintre posibilele aplicații ale acestor microfire subțiri se bazează pe tranziția feromagnetic-paramagnetic la temperatura Curie, T_C , când magnetizația și permeabilitatea magnetică scad. Temperatura Curie a Feși a microfirelor amorfe bogate în Co este de aproximativ 300-400°C. Adăugarea de Cși Ni are ca rezultat o scădere a T_C până la temperatura camerei. În acest fel, se poate obține o mare varietate de microfire cu T_C care variază între temperatura camerei și 400°C. În cadrul acestei faze, s-au turnat prin succiune 5 aliaje pe baza de FeCrNi și FeCo sub forma de baghete in cuptorul cu inductie Heraeus (tabel 1). Esantioane din baghetele realizate au fost caracterizate (XRF) cu privire la compozitia calitativa si cantitativa, s-a determinat temperatura Curie (T_C) pentru fiecare dintre ele cu ajutorul sistemului de masura a proprietatilor fizice la temperaturi joase (PPMS) si s-au realizat masuratori magnetice pentru determinarea magnetizatiei si campului coercitiv al celor 5 aliaje studiate.

Tabel 1. Compozitii aliaje

Aliaj	Fe %masice	Cr %masice	Ni %masice	Co %masice	B %masice	Si %masice	Mn %masice
IA 1	62.25	3.4	33.5	-	-	0.45	0.4
IA 2	51.8	11	34	-	-	0.2	3
IA 3	53.8	11	35	-	-	0.2	-
IA 4	6.71	3.72	0.04	79.45	3.61	6.47	-
IA 5	35.1	13.1	43	-	2.9	5.9	-

Din aliajele elaborate s-au obtinut sfere (prin retopirea unor bucati din baghetele obtinute) pentru caracterizarea aliajelor din punct de vedere magnetic; astfel pentru fiecare dintre acestea s-au trasat curbele de histerezis la temperatura camerei cu ajutorul magnetometrului cu proba vibranta (VSM Lake Shore 7300).

Tabel 2. Date obtinute in urma masuratorilor magnetice

Nr crt.	Proba	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
1	IA 1	7.22	102.55	277.9
2	IA 2	7.97	39.15	276.9
3	IA 3	10	71.15	275.2
4	IA 4	7.86	44.29	307.6
5	IA 5	8.31	50.42	310.7

Pentru determinarea temperaturii Curiei s-a efectuat masuratori $M(T)$ pe probe cilindrice ($\varnothing$ 5mm si $h = 11$ mm), cu ajutorul instalației MPMS (Magnetically Properties Measurement System) SQUID; câmpul în care au fost efectuate determinările a fost de 100 Oe. Rezultatele au indicat valori ale T_c între 42 si 100°C. Din aceste baghete, cu ajutorul instalatiei de tras microfibre, s-au realizat microfibre metalice cu un invelis de sticla. Din cele 5 aliaje, doar 2 au putut fi trase sub forma de microfibre. Microfibrele obtinute au fost supuse unor caracterizari complexe: din punct de vedere morfostructural cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM), în scopul determinării grosimii miezului metalic și a învelisului de sticlă), respectiv cu ajutorul spectrometriei dispersivă după energie EDS, pentru a determina compoziția chimică calitativă și cantitativă; caracterizări magnetice pentru evaluarea principalelor proprietăți magnetice și prin tehnica difracției de raze X (XRD) în vederea determinării fazelor cristalografice. În cazul celor doua microfibre din aliaj IA 4 si IA 5, analiza chimică s-a realizat pe o suprafata a miezului metalic. Ca remarcă globală, în ambele cazuri se poate observa distribuția uniformă a compoziției chimice. Retopirea baghetei în vid, în instalatia de tras microfibre, a dus la o omogenizare a aliajului astfel ca, compozițiile înregistrare se încadrează în valorile compoziționale ale aliajelor stabilite în etapa de elaborare a lor. Întrucât fazele cristalografice sunt nanometrice, așa cum reiese și din cartografierea chimică realizată cu ajutorul SEM-EDS, în scopul studiului aprofundat din punct de vedere morfostructural, prezența fazelor minoritare și topologia acestora sunt necesar a fi confirmate si printr-o altă tehnică experimentală complementară, microscopie electronică de transmisie TEM cuplată cu difracția de electroni pe o arie selectată SAED. Având în vedere că fazele cristalografice majoritare sunt cubice, este de așteptat ca din punct de vedere magnetic contribuția la anizotropia microfivelor să fie minimă, i.e. microfibrele să nu prezinte anizotropie magnetocristalină la temperatura camerei. Măsurătorile magnetice au evidențiat diferențele între cele două compoziții ale aliajelor din care s-au obținut baghetele respectiv microfibrele. Difractogramele de raze X evidențiază diferența în compoziție a celor doua tipuri de material IA4 si IA5 și acest lucru este subliniat și de cele două temperaturi Curie obtinute (Figurile 1 si 2). Proba IA5 sub formă de microfir prezintă o anizotropie magnetică pe care noi o atribuim gurilor formate la interfața cu sticla. Prezența Co în proporție mai ridicată în proba IA4 conduce la obținerea de valori mai ridicate ale saturației.



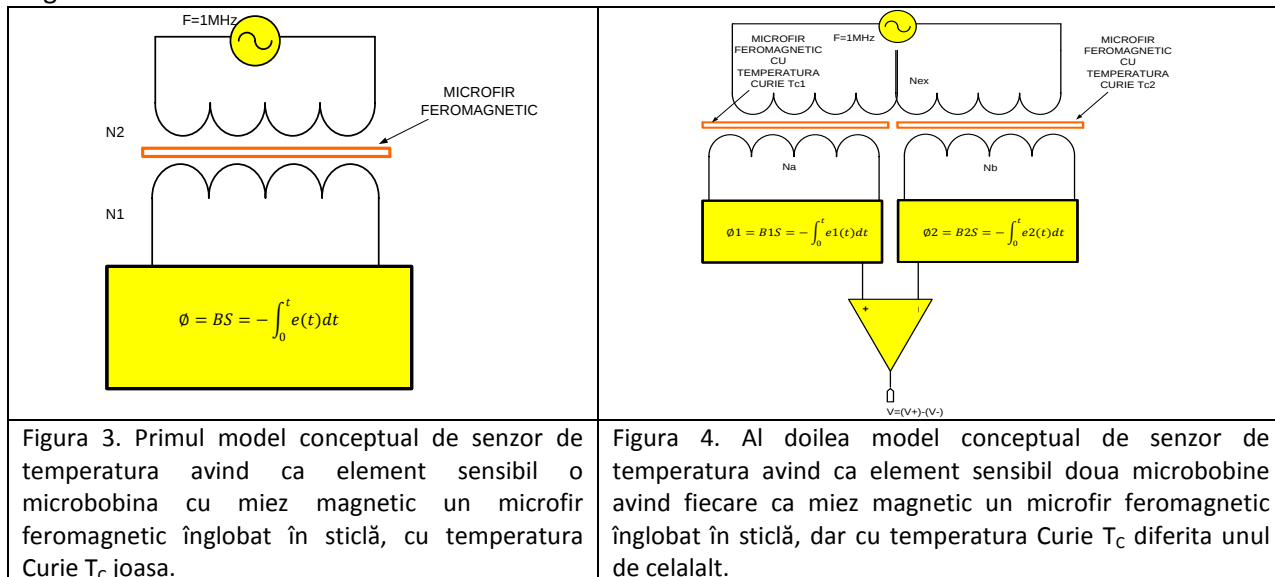
Figura 1. Curba pentru determinarea T_c aliajul IA4, $M=f(T)$. $T_c=92$ °C.



Figura 2. Curba pentru determinarea T_c aliajul IA5, $M=f(T)$. $T_c=100$ °C.

S-au realizat doua modele conceptuale de senzor de temperatura (Figura 3 si 4) cu utilizare în medii agresive chimic. Primul model utilizeaza ca element sensibil o microbobina avind ca miez magnetic

un microfir feromagnetic înglobat în sticlă, cu temperatura Curie T_c joasa. Pentru cel de-al doilea model, elementul sensibil este reprezentat de doua microbobine avind fiecare ca miez magnetic un microfir feromagnetic înglobat în sticlă, dar cu temperatura Curie T_c diferita unul de celalalt. In ambele cazuri, microbobinele sint activate de catre o bobina de activare care creaza un flux magnetic ce variaza dupa o lege cosinusoidala.



Un bloc electronic analogic realizeaza diferenta dintre tensiunile V_+ si V_- , ca tensiuni de mod comun, culese la bornele celor doua integratoare analogice. Prelucrarea semnalului util necesita un bloc electronic de memorare, care permite determinarea valorii temperaturii între T_{c1} si T_{c2} . In cazul nostru, intervalul de valori este: $92^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$. Deoarece intervalul de discreditate se micsoreaza, acest fapt are drept consecinta cresterea preciziei de masurare. Luind in considerare destinatia senzorului, de a functiona in medii agresive, prezentam in final un concept de carcasa care poate realiza etansarea necesara.

5.2. Analiza proprietatilor semnificative ale materialelor HTS in curent alternativ. Elaborare model conceptual limitator de curent.

5.2.1. Analiza proprietatilor semnificative ale LSC in curent alternativ. Principalele tipuri de pierderi ale supraconductorilor HTS in curent alternativ.

a) Pierderile prin histerezis (P_h)

Pierderile prin histerezis pot fi calculate cu ajutorul ecuatiei lui Norris pentru benzi supraconductoare:

$$P_h \approx I_c W_n B f \quad (1)$$

unde W_n este latimea benzii, I_c este curentul critic, B este valoarea maxima a campului alternativ, iar f este frecventa de lucru.

b) Pierderile prin curenti turbionari (P_{ed})

Pierderile prin curenti turbionari pot fi evaluate cu ajutorul ecuatiei :

$$P_{ed} \approx \frac{\pi^2}{6} \frac{d \cdot W^3}{\rho} (Bf)^2 \quad (2)$$

unde d este grosimea benzii metalice, W este latimea acesteia, iar ρ este rezistivitatea.

c) Pierderile prin cuplajul filamentelor (P_c)

Prin analogie cu ec. (2) se poate gasi o expresie fenomenologica a pierderilor prin cuplaj, si anume:

$$P_c \approx \frac{\pi^2}{6} \frac{L^2 W}{R_{eff}} (Bf)^2 \quad (3)$$

unde L este lungimea benzii, W este latimea acesteia, iar R_{eff} este rezistenta efectiva.

5.2.2. Elaborare model conceptual de LSC

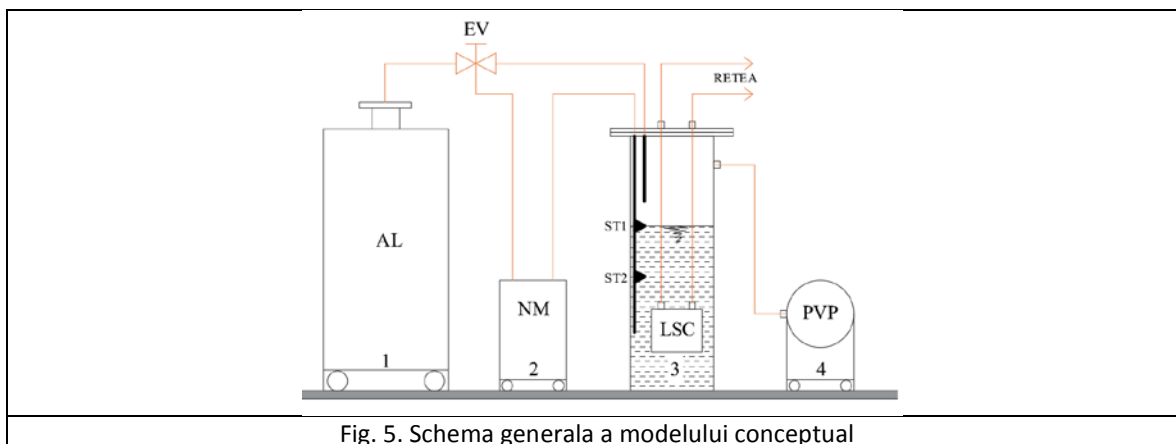


Fig. 5. Schema generala a modelului conceptual

Limitatorul supraconductor de curent are urmatoarea structura: 1. Dewar azot lichid (AL); 2. Nivelmetru azot lichid; 3. Criostatul limitatorului de curent (LSC); 4. Pompa de vid preliminar (PVP); LSC – limitator supraconductor de curent; ST 1,2 – senzori de temperatura superior/inferior; EV- electrovalva

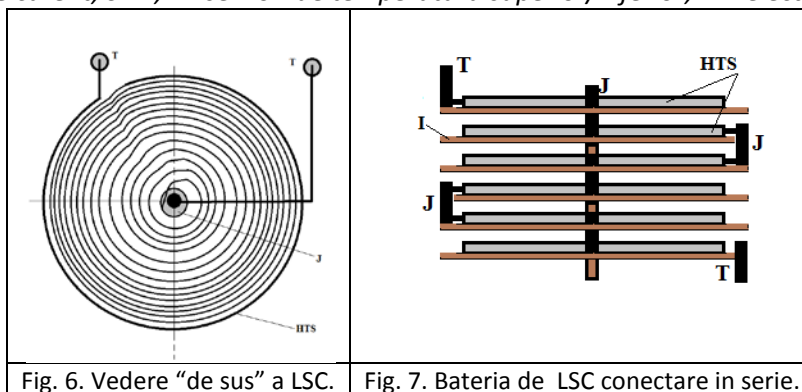


Fig. 6. Vedere "de sus" a LSC.

Fig. 7. Bateria de LSC conectare in serie.

T- terminalele de cuplare la retea a LSC; HTS – materialul supraconductor al limitatorului; J- jonctiune supraconductor - conductor normal. Materialul supraconductor HTS al LSC , este dispus sub forma de spirala pentru mentinerea unei raciri corespunzatoare cu agent criogenic. Acest element poate fi de tip galet simplu sau galet dublu. In cazul dimensionarii acestui limitator pentru valori ridicate ale puterii/ curentului, se pot cupla mai multe elemente de limitator in serie si in paralel.

Pentru modelul conceptual propus, conditiile de functionare impuse: $P_n=600W$; $U_n =6V$; $I_n =80A$; $I_c=100A$; $R_{sunt} = R_{supraconductor}/10$. Pentru modelul experimental din etapele viitoare va fi folosita o singura banda supraconductoare cu lungimea L de 30m ce va avea o rezistenta de 0.6Ω si un curent critic de 100A. Rezistenta acesteia va avea valoarea de 60Ω , motiv pentru care tensiunea de alimentare trebuie scazuta pana la valoarea de 6V.

5.3. Experimentari de obtinere a materialelor multiferoice si studiu privind aplicatiile acestora

Se prezinta realizarea de experimentari de obtinere a unui material multiferoic pe baza de PZT modificat, in care sa apara atat curba de histerezis magnetic cat si curba de histerezis feroelectric. In acest sens s-a pornit de la un material piezoelectric cunoscut in care raportul Zr:Ti a fost de 57/43 si in care s-au adaugat atat agenti acceptori cat si agenti donori. Ca acceptor s-a folosit fierul Fe^{3+} cunoscut in literatura ca agent acceptor si folosit initial pentru a obtine un PZT hard. Dar introducerea de Fe^{3+} in PZT a facut sa creasca conductivitatea electrica, astfel ca nu s-a putut vorbi despre un izolator, cerinta obligatorie pentru un material piezoelectric hard. De asemenea, introducerea de Fe^{3+} a dus la o ceramica piezoelectrica cu grad ridicat de imbatranire si greu de polarizat datorita fixarii peretilor de domenii, ceea ce facut ca acest material sa nu aibe aplicatii in ceea ce priveste proprietatile piezoelectrice. Pentru a imbunatati mobilitatea peretilor de domenii, s-a facut o codopare cu agenti donori atat cu lantan La^{3+}

cat si cu Nb^{5+} . La^{3+} poate inlocui ionii de Pb^{2+} in structura perovskita rezultand un exces de sarcini care sunt compensate de vacantele distribuite in principal pe pozitiile cationice A, pe cand introducerea de niobiu Nb^{5+} , substituie zirconiu si titanu. Aceste substitutii sunt posibile, datorita razelor ionice asemanatoare ($r_{\text{Pb}}=1,20$, $r_{\text{La}}=1,14$; $r_{\text{Zr}}=0,79$, $r_{\text{Ti}}=0,68$; $r_{\text{Nb}}=0,69$) si asemanarii electronegativitatilor cationilor ($\text{Pb}^{2+}=1,55$, $\text{La}^{3+}=1,08$; $\text{Zr}^{4+}=1,22$, $\text{Ti}^{4+}=1,32$; $\text{Nb}^{5+}=1,23$). Fiecare substitutie cauzeaza un dezechilibru electric al structurii date de diferenta de valenta a (Pb^{2+} , La^{3+})(Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}) si acest dezechilibru este egalizat de aparitia vacantelor localizate la marginea granulelor, limitand cresterea granulelor si facilitand sinterizarea materialului. Prin co-doparea simultana cu acceptori si donori, se pot obtine compusi PZT care au caracteristici piezoelectrice bune si totodata si multiferoici. Termenul „multiferoic” este folosit pentru a descrie materialele in care feroelectricitatea si feromagnetismul apar in aceeasi faza. Aceasta inseamna ca, aceste materiale au control al magnetizarii spontane prin campul magnetic aplicat si polarizarea spontana controlata prin campul electric aplicat. Denumirea de „feroici” este in general un termen care include materiale feroelectrice, feromagnetice si feroelastice. In general, cristalele feroice au trei caracteristici: **1.** parametru spontan (magnetizatie, polarizatie electrica sau deformare elastica); **2.** aparitia multiplelor stari de domenii cu parametru uniform si care se deplaseaza la aplicarea unui camp extern; **3.** histerezisul este cauzat de miscarea domeniilor indusa de campul aplicat, in timp ce parametrul este comutat. Curba de histerezis pentru trei feroici primari si importanta acestor parametri este ilustrata in fig 8.

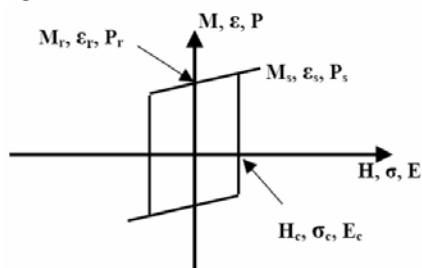


Fig.8. Ilustrarea schematica a curbei de histerezis ce arata camp coercitiv, deformare, polarizatie si magnetizatie remanenta si de saturatie.

„Multiferoicii” sunt caracterizati de co-existenta a mai mult de un parametru spontan. Astfel, aceste materiale au simultan: **1.** doua tipuri de curbe de histerezis; **2.** doua tipuri de structuri de domenii si **3.** schimb intre parametri spontani. In materialele feroice, un anumit parametru apare sub temperatura de transformare a simetriei critice si starea domeniilor poate sa fie comutata numai printr-un camp care este conectat la un anumit parametru de stare. In contrast, temperatura Curie a materialelor multiferoice este dependenta de campurile de stare multiple. (camp magnetic, camp electric sau stres). De aceea, in materialele multiferoice, starile de domenii pot fi comutate de mai multe tipuri de camp. De exemplu, materialele multiferoice magnetoelectrice (ME) sunt caracterizate de comutarea polarizatiei electrice la aplicarea unui camp magnetic sau electric si invers. S-au facut experimentari de obtinere de material multiferoic pe baza de PZT modificat cu fier Fe^{3+} , Fe^{3+} si La^{3+} precum si Fe^{3+} si Nb^{5+} , la mai multe temperaturi (1140°C pentru PZT -Fe,Nb, 1230°C , pentru PZT- Fe^{3+} si PZT-Fe,La, precum si 1230°C in pat de PbZrO_3 pentru compozitiile PZT- Fe^{3+} si PZT-Fe,La), si s-au stabilit etapele de obtinere. S-au efectuat caracterizarile fizice de material: densitate, porozitate, precum si caracterizarile dielectrice, feroelectrice si feromagnetice. Rezultatele obtinute demonstreaza ca s-a obtinut doua materiale multiferoice PZT-Fe si PZT-Fe,La sinterizat la 1230°C , dar PZT-Fe,La a dat rezultate mai bune in pat de PbZrO_3 . Caracterizarile efectuate ne arata ca: **1.** $\tan \delta < 1$; **2.** permitivitatea dielectrica relativa > 200 ; **3.** din punct de vedere feroelectric s-a obtinut o polarizatie mai mare de $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (valoarea impusa) si anume de $0,200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pentru materialul PZT-Fe si $0,33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pentru materialul PZT -Fe,La; **4.** din punct de vedere feromagnetic s-a obtinut o valoare de moment magnetic de $0,13 \text{emu}/\text{gram}$ pentru PZT-Fe si $0,11$ pentru PZT-La,Fe. Pentru obtinerea de material multiferoic, s-au efectuat

experimentari de obtinere a unui PZT modificat cu adaosuri acceptoare ca Fe^{3+} , apoi prin co-dopare cu adaosuri atat acceptoare cat si donoare respective Fe^{3+} , cat si La^{3+} sau Nb^{5+} . Aceste materiale au fost notate cu PFZT si PFLZT respective PZT-NF. In elaborarea acestor variante compoziționale s-a folosit metoda reactiei in stare solida, urmarind in permanenta corelarea dintre gradul de puritate si finete al materiilor prime utilizate, conditiile specifice fiecărei etape tehnologice si proprietatile fizico - electrice finale. In elaborarea acestor materiale s-a tinut seama de o serie de factori ca: 1. puritatea materiilor prime; 2. respectarea stoechiometriei compozițiilor; 3. densificarea pe crud a materialelor; 4. parametrii specifici procesului de sinterizare. Aceste materiale au fost sinterizate la temperaturi de 1140°C (PZT-Fe, Nb), 1200°C si 1230°C (PZT-Fe, PZT Fe,La), dar si la 1230°C in pat de PbZrO_3 (PZT-Fe, PZT Fe,La) Pentru obtinerea materialelor s-au stabilit etapele de obtinere ca fiind: 1. Dozarea materiilor prime; 2. Omogenizarea materiilor prime; 3. Uscarea; 4. Brichetarea; 5. Presinterizarea; 6. Macinarea; 7. Uscarea; 8. Brichetarea; 9. Granularea; 10. Presarea; 11. Sinterizarea; 12. Prelucrarea mecanica; 13. Argintarea. Dupa sinterizare, epruvetele au fost caracterizate din punct de vedere al densitatii aparente, porozitatii. S-a constatat ca temperatura de sinterizare a probelor pentru obtinerea unei densitati optime difera de la un material la altul astfel ca pentru PZT-Fe sinterizat la 1200°C , s-a obtinut o densitate optima de $7,35\text{g}/\text{cm}^3$; la temperatura de 1230°C nu s-a putut calcula, pentru ca la 1230°C in pat de PbZrO_3 , densitatea materialului sa fie de $7,3\text{g}/\text{cm}^3$. Pentru PZT-La, Fe, densitatea la 1200°C a fost de $7,07\text{g}/\text{cm}^3$, la 1230°C a fost de $6,74\text{g}/\text{cm}^3$ iar pentru compozitia sinterizata in pat de PbZrO_3 a fost de $6,97\text{g}/\text{cm}^3$. Pentru compozitia PZT-Fe, Nb sinterizata la 1140°C , densitatea obtinuta a fost de $7,1\text{g}/\text{cm}^3$. Caracterizarile XRD efectuate pe toate compozitiile au aratat formarea PZT dar si o faza de ZrO_2 nereactionat.

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului (se vor preciza stadiul de implementare a proiectului, gradul de indeplinire a obiectivului cu referire la tintele stabilite si indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare).

6.1 Rezultate

- S-au elaborat si turnat 5 aliaje cu temperatura Curie scazuta;
- S-au realizat microfibre metalice izolate in sticla pornind de la 2 dintre aliajele turnate. Cele doua aliaje sub forma de microfibre se vor utiliza in etapa urmatoare pentru realizarea unui model experimental de senzor de temperatura cu utilizare in medii agresive chimic;
- S-a realizat un model conceptual de senzor pentru medii agresive;
- Diseminarea rezultatelor - prezentarea orala a lucrarii "Ferromagnetic microwires with low curie temperature for sensor applications" Alexandru IORGA, Eugen MANTA, Florina Emilia CIULEI, Eros-Alexandru PATROI la 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, July 10-13, 2018, Constanta, Romania;
- Diseminarea rezultatelor - "Ferromagnetic microwires with low curie temperature for sensor applications", A. IORGA, M.M. CODESCU, E. MANTA, E. PATROI, G. DUMITRU, D. PATROI, V. MARINESCU, articol trimis spre publicare la Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications;
- S-a realizat un model conceptual de limitator supraconductor de curent ;
- S-a realizat un studiu asupra proprietatilor semnificative ale materialelor HTS in curent alternativ;
- S-au realizat experimentari de obtinere a materialelor multiferoice;
- S-au efectuat urmatoarele caracterizari:
 - Caracterizare feroelectrică (obținerea curbelor de histerezis $P = f(E)$) si o polarizatie de min $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ la un camp electric aplicat de $300\text{kV}/\text{cm}$;

- Caracterizare feromagnetică (obținerea curbelor de histerezis Moment magnetic = (H)) și obținerea unui moment magnetic de cel puțin 0,1 emu/gram la un câmp magnetic aplicat de 10000 Oe.
- S-a realizat un studiu privind aplicațiile materialelor multiferice.

6.2 Stadiul realizării obiectivului fazei

Obiectivele specifice ale etapei corespund cu obiectivele impuse în proiect și sunt realizate integral.

6.3 Concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului

6.3.1 Concluzii generale

1. S-au obținut 5 aliaje cu temperatura Curie scăzută în domeniul de interes scopului propus. Cele 5 aliaje prezintă T_c între 42 și 103 °C.
2. Metoda folosită în prezent de turnarea a aliajelor sub formă de baghete trebuie îmbunătățită deoarece caracterizarile compoziționale releva faptul că baghetele obținute prezintă diferențe considerabile la capetele acestora. În prezent se lucrează la un sistem de tragere în vid, controlat și pentru 3 baghete simultan.
3. Nu toate aliajele obținute s-au putut trage sub formă de microfibre. Dintre cele 5 aliaje studiate, doar din două (la 4 și la 5) s-au putut obține microfibre.
4. Microfibrele obținute își păstrează diametrul constant și la fel și miezul feromagnetic moale.
5. Valoarea temperaturii Curie depinde în mod esențial de compoziția chimică compoziția și practic nu depinde de structura materialului.
6. Proba IA 5 sub formă de microfibră prezintă o anizotropie magnetică pe care noi o atribuim golurilor formate la interfața cu sticla.
7. Prezența Co în proporție mai ridicată în proba IA 4 conduce la obținerea de valori mai ridicate ale saturației
8. Primul model conceptual de senzor de temperatură, utilizează ca element sensibil o microbobina având ca miez magnetic un microfibră feromagnetic înglobat în sticlă, cu temperatura Curie T_c joasă. Microbobina este activată de către o bobină de activare care creează un flux magnetic ce variază după o lege cosinusoidală. Amplitudinea vîrf la vîrf a semnalului util, este de aproximativ 200 mV, deci detectabil, pentru o bobină cu un număr de spire $N=100$ spire. Dacă memorăm valorile $M=f(T)$, prin intermediul unui bloc electronic de memorare, se poate determina valoarea temperaturii între $T=0^\circ\text{C}-T_c$.
9. Cel de-al doilea model conceptual de senzor de temperatură utilizează ca element sensibil două microbobine având fiecare ca miez magnetic un microfibră feromagnetic înglobat în sticlă, dar cu temperatura Curie T_c diferită unul de celălalt. Microbobinele sînt activate de către o bobină de activare care creează un flux magnetic ce variază după o lege cosinusoidală. Prelucrarea semnalului util necesită un bloc electronic de memorare, care permite determinarea valorii temperaturii între T_{c1} și T_{c2} . În cazul nostru, intervalul de valori este: 92 °C–100 °C.
10. S-a realizat un studiu asupra proprietăților semnificative ale materialelor HTS în curent alternativ, cu punerea în evidență a pierderilor în c.a. a benzilor supraconductoare HTS de tip YBCO. În cadrul studiului au fost puse în evidență pierderile de tip: histerezis, curenți turbionari și cuplaj interfilar.
11. Au fost puse în evidență că aceste pierderi sînt neglijabile pentru frecvențe de lucru din domeniul 0-100 Hz și că sînt cu atât mai mici cît temperatura este mai scăzută (4.2K).
12. Pentru orice dispozitiv supraconductor HTS trebuie evaluate pierderile globale în c.a.

13. A fost elaborat un model conceptual de Limitator Supraconductor de Curent (LSC) de tip rezistiv, care funcționează pe baza caracteristicii neliniare de variație a rezistenței materialului HTS de tip YBCO, cu temperatura.
- o Modelul conceptual de LSC constă în principal într-o spirală tip galet realizată din banda HTS (YBCO) imersată în azot lichid într-un criostat și pusă în paralel cu o rezistență dimensionată corespunzător.
 - o Modelul experimental va avea următoarele caracteristici:
 - Curent nominal: 80A c.a.
 - Tensiune lucru c.a.: 6V
 - Putere protejată: 600W.
 - Lungime bandă HTS: 30m
14. S-au realizat experimentări proprii de obținere a materialelor multiferoice pe baza de PZT cu raportul $Zr/Ti = 57/43$ cu adăugare de Fe^{3+} , respectiv Fe^{3+} și La^{3+}/Nb^{5+} notate în lucrare PFZT, PLFZT și PZT-NF în care raportul $Zr/Ti = 43/57$. Conținutul de fier a fost de 4,5 at% respectiv Fe^{3+} : $La^{3+}/Nb^{5+} = 1 : 1(at\%)$. În acest sens s-au experimentat 3 variante compoziționale. Variantele compoziționale au fost obținute plecând de la oxizi de înaltă puritate, prin tehnica omogenizării în mediul umed. În această etapă, sinterizarea s-a realizat la temperatura de 1200°C; 1230°C și 1230°C în pat de $PbZrO_3$ pentru compozițiile de PFZT și PLFZT și 1140°C pentru PZT-NF1. Tehnologia de elaborare a acestora a avut la bază reacții în stare solidă în care s-a ținut seama de o serie de factori ca:
- puritatea materiilor prime
 - respectarea stoechiometriei compozițiilor
 - densificarea pe crud a materialelor
 - parametrii specifici procesului de sinterizare.
15. Compozițiile obținute au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților electrice și dielectrice. Din aceste caracterizări s-a constatat că:
- temperatura de sinterizare diferă de la un material la altul;
 - permitivitatea dielectrică pentru toate compozițiile măsurate este mai mare de 200, valoare impusă în proiect;
 - pierderile dielectrice pentru toate compozițiile obținute și măsurate de PLFZT și PFZT mai puțin cea sinterizată la 1230°C în pat de $PbZrO_3$ sunt < 1 , valoare impusă în proiect.
 - din caracterizarea feromagnetică (curbele de histerezis $M(H)$) s-a constatat că probele PFZT sinterizate la 1230°C în pat de $PbZrO_3$ nu prezintă feromagnetism, pe când cele sinterizate la 1200°C și 1230°C prezintă feromagnetism;
 - din caracterizarea feromagnetică (curbele de histerezis $M(H)$) s-a constatat că probele PLFZT sinterizate la 1230°C în pat de $PbZrO_3$ prezintă un feromagnetism ($M_r = 0,11 \text{ emu/g}$) pe când cele sinterizate la 1200°C și 1230°C nu prezintă feromagnetism;
 - probele PZT –NF sinterizate la 1140°C, nu prezintă feromagnetism;
 - din caracterizarea feroelectrică (curbele de histerezis $P(E)$) s-a constatat că toate probele sunt feroelectrice;
 - deși toate probele sunt feroelectrice, condiția de a avea histerezis atât feroelectric cât și feromagnetic este îndeplinit doar de PFZT sinterizat la 1230°C și PLFZT sinterizat la 1230°C în pat de $PbZrO_3$; prin urmare, doar aceste două compoziții sunt multiferoice.

6.3.2 Astfel, s-au indeplinit obiectivul cu referire la tintele stabilite in cadrul proiectului.

Propunem continuarea proiectului cu urmatoarele obiective:

- 1. Model experimental de microfire. Proiectare model experimental senzor de temperatura cu utilizare pentru medii agresive chimic si/sau corozive, pe baza de microfire feromagnetice cu temperatura Curie joasa. Realizare model experimental senzor de temperatura cu utilizare pentru medii agresive chimic si/sau corozive, pe baza de microfire feromagnetice cu temperatura Curie joasa.**
- 2. Sintetizarea nanofluidelor magnetice cu magnetizatia la saturatie de pina la 100 Gs. Caracterizarea complexa a nanofluidelor magnetice sintetizate. Proiectarea modelului experimental functional al sistemului inovativ de pompare pentru nanofluide magnetice. Realizarea modelului experimental functional al sistemului inovativ de pompare pentru nanofluide magnetice. Testari preliminare efectuate cu nanofluide magnetice cu diferite magnetizatii la saturatie.**

Responsabil proiect

Dr. Ing. PISLARU-DANESCU Lucian