

RAPORTARE STIINTIFICA

Titlul proiectului: Npo directii de dezvoltare tehnologica si de utilizare a materialelor nanocompozite avansate (AdvanceNano), cod PN-III-P1.2-PCCDI-2017-0871, 47PCCDI

Rezumatul etapei I:

Proiectul propune dezvoltarea de materiale de nanocompozite complexe, constand in diverse matrice (polimerice, oxidice, intermetalice, lichide) functionalizate cu diverse adaosuri nanostructurate (forme alotrope ale carbonului, nanoparticule magnetice cu diverse grade de organizare, nanostructuri semiconductoare, etc.), combinatia de faze oferind materialului nanocompozit hibrid o serie de proprietati unice, de inalt interes aplicativ.

Proiect1: Elaborarea strategiilor de fabricatie , caracterizare si testare de nanocompozite polimerice functionalizate pentru aplicatii inovative.

A fost stabilită tehnologia de sinteză a nanocompozitelor polimerice NCP (ranforsate cu nanotuburi de carbon) la nivel de laborator (**fisa de tehnologie/schema flux tehnologic**). Soluția tehnică oferita in cadrul proiectului constă dintr-un sistem bicomponent de tip poliuree pe bază de componente aromatice, sub formă de elastomer, ce a conține ca agent de ranforsare MWNT funcționalizat cu grupări de tip hidroxil (MWCNT–OH). Sistemul este format din (i) *Componenta A* (prepolimer de tip diizocianat – MDI) si *Componenta B* (Polieteramine (60-90%); Dietil-toluen-diamina (7-20%); Aditivi (stabilizatori UV, antioxidanți și pigmenți); MWCNT-OH).

Dispozitivele de tip nanogenerator triboelectric au la baza efectul de incarcare electrostatica prin contact mecanic intre doua materiale diferite. Predispozitia materialelor de a ceda sau a primi sarcini astfel poate fi masurata experimental, obtinandu-se o serie triboelectrica. Pentru a obtine un efect triboelectric puternic si, implicit, o eficienta crescuta a nanogeneratorului, este necesar ca cele doua materiale sa aiba pozitii relative cat mai departate in acea serie, adica unul sa fie cat mai electronegativ, iar celalalt cat mai electropozitiv. Pentru a crea nanogeneratoare pe baza de fibre polimerice electrofilate, pe langa considerentele legate de procesul de electrofilare pe cadru (solubilitatea polimerului, rezistenta mecanica) si de biocompatibilitate, alegerea materialelor trebuie sa tina cont si de acest aspect. Ca urmare a studiului de literatura si a experimentelor, materialele alese au fost Nylon 6,6 si PMMA (**2 fise de material/retete si o tehnologie de electrofilare**).

Eficienta unui dispozitiv de generare de sarcina prin triboelectricitate depinde de tipurile de material folosite in constructia sa, dar si de suprafata de contact dintre acestea. Asigurarea unei suprafete de contact cat mai mare duce la generarea unei densitati de sarcina mai mari, astfel incat mai multa energie poate fi colectata. Straturile de fibre polimerice electrofilate prezinta implicit o suprafata specifica foarte mare, dar este necesara determinarea suprafetei de contact disponibile in functie de alti parametri ai stratului. Aceasta poate fi corelata cu rugozitatea de suprafata a stratului, o caracteristica de material masurata de obicei prin metode de contact, care nu sunt compatibile cu morfologia si proprietatile mecanice ale fibrelor electrofilate. In cadrul proiectului a fost realizat **un model numeric pentru estimarea rugozitatii de suprafata a straturilor electrofilate**, in functie de transmisia optica si diametrul fibrelor.

S-a evidentiat faptul ca se pot prepara produse inovative de tipul elastomeri magnetoreologici (MREs) pe baza de cauciuc siliconic si suspensii magnetoreologice (MRSs), cu proprietati rezistive respectiv magnetodielectrice comandabile in camp magnetic, destinate realizarii de elemente pasive de circuit electric si absorbanti de unde electromagnetice, sau realizarii de senzori de presiune, temperatura si camp magnetic. Au fost elaborate 2 produse MRE (**cu 2 fise de produs/retete asociate**): (i) elastomer magnetoreologic din cauciuc siliconic si suspensie magnetoreologica, pe baza de microparticule de nanocarbonil de fier in amestec cu ulei siliconic, absorbita in burete spongios si (ii) elastomer magnetoreologic din cauciuc siliconic si suspensie magnetoreologica pe baza de microparticule de nanocarbonil de fier in amestec cu nanoparticule de grafen si ulei siliconic, absorbita in laveta pe baza din microfibre.

De asemenea au fost realizate 3 produse (**cu raportarea tehnologiilor/retetelor asociate**) tip tesaturi magnetic active (TMA), constand in introducerea de nano-microparticule in firul textil, in care proprietatile fizice pot fi controlate in camp magnetic. In cercetarea prezenta manufacturarea TMA s-a realizat prin imbibarea testurii de

bumbac si microfibre, cu suspensie magnetoreologica. Pentru ca suspensia sa nu se spele de pe tesatura, TMA astfel obtnuta este acoperita cu cauciuc siliconic, obtinandu-se astfel TMA cu elasticitate ridicata.

Proiect2: Elaborarea strategiilor de fabricatie , caracterizare si testare de nanocompozite oxidice functionlizate pentru aplicatii inovative.

Au fost preparate diverse sticle fosfotelurice, cu continut variabil de Te. Sticlele au fost preparate prin metoda neconventionala pe cale umeda si apoi au fost supuse unor investigatii complexe (optice, structurale, magnetice si magneto-optice) in vederea stabilirii performantelor cerute de aplicatiile magneto-optice si investigarii mecanismelor electronice raspunzatoare de acestea. **Au fost elaborate 2 baze de date (documentare si retete de preparare utilizate), o fisa de flux tehnologic si o fisa de produs.**

Au fost preparate filme continand nanocristale (NC) de Ge imersate in matrice de SiO_2 si de TiO_2 . Structurile au fost depuse prin pulverizare cu magnetron, pe substrat de Si oxidat uscat (SiO_2/Si), obtinandu-se un strat tampon (buffer) de SiO_2 dens, urmat de tratament termic rapid ulterior, pentru nanostructurarea Ge. Filmele de NC Ge- SiO_2 contin NC Ge cu dimensiuni de 5-8 nm imersate in matricea amorfa de SiO_2 . Investigarea proprietatilor electrice la intuneric (curbele $I-V$ si $I-T$) arata ca filmele au comportament redresor si mecanismul de conductie este de activare termica pe stari extinse cu energie de activare de ~ 0.34 eV la temperatura ridicata, sugerand ca transportul se realizeaza pe sistemul de NC Ge. Caracteristicile $I-V$ masurate sub iluminare cu lumina alba si respectiv cu lumina monocromatica arata ca aceste filme depuse la temperatura camerei sunt putin sensible, pe cand cele depuse pe substrat incalzit la 400°C sunt fotosensibile cu sensitivitate ridicata, astfel diferenta dintre fotocurent I_f si curentul de intuneric I_{int} este de 1 ordin de marime. Concluzia principala a fost ca incalzirea substratului in timpul depunerii este o solutie pentru imbunatatirea fotoconductiei filmelor. Curbele spectrale de fotocurent masurate pe filmele de NC Ge- TiO_2 au limita de la lungimi de unda mari la ~ 1250 nm pentru tensiunea de polarizare de 1,5 V, sugerand (ca si in cazul filmelor de NC Ge- SiO_2) contributia NC Ge. Curbele prezinta 2 maxime pozitionate la lungimile de unda $\lambda=1100$ si 930 nm in NIR, pe care le atribuim contributiei substratului de Si prin efect de cuplaj, si anume efect fotovoltaic de suprafata si efect de poarta, si respectiv fotoefectelor in filmul de NC Ge- TiO_2 . S-au obtinute **produse test** pentru matrici de fotodetectori pe baza de NC de Ge in oxizi de tipul SiO_2 si TiO_2 (**2 fise de produs**) si s-a elaborat un flux de proiectare masti fotolitografice.

Au fost preparate **probe multistrat** de tipul $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3/0,7\text{BaTiO}_3-0,3\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/ \text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3(20\text{nm})/\text{SrTiO}_3(100)$ in care $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3$ (PZT) este materialul dielectric iar nanostructurile de tip core-shell $0,7\text{BaTiO}_3-0,3\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BT@CZFO) au proprietati feromagnetice, fiind elaborata si reteta schema de flux tehnologic/**reteta de obtinere** a lor. Depunerea straturilor s-a facut prin metoda PLD-MAPLE. Sistemele au fost caracterizate din punct de vedere morfo-structural prin AFM si XRD, urmand ca in urmatoarea etapa sa fie investigate din punct de vedere magneto-electric.

S-au efectuat testari privind metodele cele mai convenabile de preparare a structurilor oxidice nanocompozite tip oxid magnetic diluat (ZnO sau TiO_2) cu nanoincluziuni magnetice pentru aplicatii de senzori magnetici, aratandu-se avantajul metodei de descompunere termica a propionatului de Zn in obtinerea pulberii de ZnO. Pulberea obtinuta prin descompunerea termica a propionatului de Zn a fost tratata termic timp de aproximativ 20 min la 400°C (temperatura maxima la care se mai poate obtine dimensiunea de particola sub 30 nm). Nanoparticulele de ZnO formate au prezentat structura de wurtzit (dovedita prin XRD) si dimensiuni intre 20 si 30 nm, depinzand de viteza de incalzire (s-au obtinut **2 probe** produse in conditii diferite).

Proprietatile pulberilor nedopate astfel obtinute au fost investigate prin masuratori de fotoluminescenta si respect si magnetice. In plus, pulberile au fost testate in raport cu aceste proprietati si in urma doparii cu ioni ai metalelor de tranzitie (MT). In acest scop au fost raportate **procedee de obtinere** si caracteristici de luminescenta si magnetice pe nanopulberi de ZnO dopate cu diverse cantitati de Ni si respectiv Fe (**5 probe**).

Proiect 3: Elaborarea strategiilor de fabricatie, caracterizare si testare a nanocompozitelor pentru magneti permanenti cu continut redus sau fara pamanturi rare.

S-a gasit o tehnologie pentru obtinerea unei cantitati mari de faza magnetica dura L10 de tip FePt necesara pentru obtinerea de magneti permanenti fara pamanturi rare care functioneaza eficient la temperaturi ridicate si in mediu coroziv. Aceasta tehnologie (**fisa tehnologie**) este bazata pe obtinerea de compozite macinate si tratamente

tratamente succesive in flux de argon. Prin ajustarea parametrilor de macinare (timp, frecventa, raport pulbere/sfere), temperaturilor si duratei tratamentului termic si a compozitiilor de pornire s-a obtinut o puritate ridicata de faza cu proprietati hard magnetice foarte bune. S-au obtinut prin topire in arc electric **aliaje de tip $Zr_{18}Co_{77}Cr_3X_2$ ($X = C, B, Mo$)** in care s-a urmarit stabilizarea fazei Zr_2Co_{11} cu structura ne-cubica ce prezinta anizotropie magnetica ridicata prin substitutia de pana la 5% elemente de aliere: C, B, Mo. Substitutia cu Mo, elementul cu cea mai mare raza atomica din cele alese, duce la aparitia fazei romboedrale Zr_2Co_{11} , cu proprietati magnetice dure (**fisa produs**). Deformarea severa a esantioanelor topite in arc electric duce la diminuarea fazei dure si cresterea fazei magnetice moi Zr_6Co_{23} cu structura cubica in $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$, in timp ce in aliajul fara substitutii $Zr_{13}Co_{87}$ deformarea severa duce la aparitia fazei cu proprietati magnetice dure. Aceste aliaje sunt foarte promitatoare privind obtinerea de magneti permanenti fara pamanturi rare. S-au stabilit setup-ul experimental (**procedura**) si parametrii necesari deformarii severe a esantioanelor Zr-Co-X in vederea imbunatatirii proprietatilor magnetice dure. Cheia procesului de deformare plastica severa de torsiune la presiune inalta cu viteza mare (**HSHT**), este deformarea plastica simultana prin torsiune si presiune a materialului. Acest lucru se desfasoara la o temperatura suficient de mare pentru ca deformarea plastica sa se produca. Procesul de deformare are loc intre un poanson superior in miscare de rotatie si un poanson inferior care nu se roteste dar care se deplaseaza pe verticala sub actiunea unei forte care sa determine in esantioane o presiune de ordinul GPa. In urma testelor s-a ajuns la urmatoarele concluzii: forta aplicata pe poansonul inferior sa fie in jur de 40kN, viteza de rotatie a poansonului superior sa fie in jur de 1800 rpm. Aplicarea fortei se va face pe cel putin trei paliere intermediare, respectiv 10, 20 si 30 kN, pentru ca incalzirea sa se faca mai lent si sa se evite fragilizarea avansata in timpul procedurii. Pentru aliajul $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ forta nu va depasi 20 kN.

O alta metoda de preparare a fazei magnetice dure Zr_2Co_{11} a presupus-o macinarea in moara planetara cu bile a pulberilor constituate in vederea alierii Zr si Co urmata de tratamente termice in vid. In urma tratamentelor termice, pe langa faza ortorombica $Co_{11}Zr_2$, favorizata in probele cu exces de Co, sunt prezente si alte faze din sistemul Co-Zr. In urma tratamentului termic coercivitatea probelor creste putin, in timp ce magnetizarea la saturatie scade. Pe de alta parte, datorita cresterii coercivitatii se observa o usoara crestere a magnetizarii remanente, fapt ce poate fi atribuit formarii fazei magnetice $Co_{11}Zr_2$ in urma tratamentului termic. Totusi, coercivitatea si magnetizarea remanenta au valori mici, stabilizarea structurii $Co_{11}Zr_2$ fiind cheia in imbunatatirea proprietatilor magnetice.

Un alt sistem de interes pentru obtinerea de magneti permanenti fara pamanturi rare l-a reprezentat sistemul Mn-Bi avand compozitia aproape echiatomica fiind reprezentat de faza cristalina de temperaturi joase (LPT) cu structura hexagonala de tip NiAs ce prezinta o anizotropie cristalina mare si o valoare pozitiva a coeficientului de temperatura a coercivitatii. Aceasta faza s-a obtinut prin topire in arc electric urmata de solidificare ultrarapida pe tambur rotitor (**fisa tehnologie**). Grosimea si latimea benzilor se poate regla prin dimensiunea duzei de evacuare si prin valoarea presiunii de evacuare in instalatia de solidificare ultrarapida. Benzile cu structura amorfa sau partial amorfa au fost supuse unui tratament termic in vederea transformarii controlate in faza LPT cu structura cristalina si procentaj cat mai mare. Tratamentul termic optim (20 h la 300 °C) al benzilor de Mn-Bi a dus la o crestere semnificativa a valorii magnetizarii de saturatie de la 3 la 69.4 emu/g pentru benzi $Mn_{51}Bi_{49}$ prezentand o distributie uniforma a fazei α -MnBi si o granulatie de aproximativ 10 nm. In total pentru proiectul component 3 **au fost elaborate aproximativ 20 compozitii test, s-au elaborat 2 fise tehnologie pentru compozite magnetice L10 Fe-Pt si benzi Mn-Bi, 1 fisa produs pentru Zr-Co cu substitutie de Mo precum si proceduri de deformare severa pentru imbunatatirea proprietatilor de magnet dur si rețete si proceduri de preparare**

Proiect 4: Stabilirea compozitiilor si a strategiilor de obtinere a nanoparticulelor magnetice dispersate pentru actuatori si senzori magnetici. Preparari preliminare de nanoparticule de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , aliaje Fe-(Au,Ag) nanogranulare si nanocompozite bazate pe nanotuburi de carbon si Fe_2O_3 si de nanofluide cu magnetizare ridicata.

In vederea prepararii preliminare a compozitelor bazate pe Fe_2O_3 si DWNTs au fost adoptate doua metode de sinteza si anume sinteza hidrotermala si interactia mecano-chimica a celor doua entitati. Materialele compozite obtinute (**5 probe si rețeta de obtinere**) au fost caracterizate prin spectroscopie Raman, microscopie electronica de baleiaj (SEM), difractie de raze X si magnetometrie SQUID. S-a aratat ca atat metoda hidrotermala cat si interactia mecano-

chimica a Fe_2O_3 cu DWNT conduce la compozite de Fe_2O_3 /DWNT caracterizate printr-o stare de dezordine ridicata care este indusa retelei grafitice a nanotuburilor de carbon ca o consecinta a asamblarii particulelor de Fe_2O_3 pe suprafata DWNTs. Gradul de asamblare a nanoparticulelor magnetice depinde de metoda de preparare si concentratia de nanoparticule si influenteaza proprietatile optice si magnetice ale nanocompozitului.

in urma selectiei precursorilor metalici si a optimizarii parametrilor de sinteza (**fisa de produs/reteta de obtinere**), s-au efectuat sinteze de nanoparticule metalice FePt. S-au obtinut pe cale chimica **2 tipuri de nanoparticule bimetalice de FePt**, cu stoichiometrii quasi-echiatomice, cu forme relativ diferite. Sistemele au fost caracterizate din punct de vedere morfo-structural si magnetic. S-a aratat ca varierea unui parametru compozitional, in speta cantitatea de acid oleic, poate conduce la forme si dimensiuni relativ diferite ale nanoparticulelor individuale, sistemele prezentand in acest stadiu caractere soft-magnetice.

Au fost preparate filme subtiri intermetalice de Fe-Au (**2 probe**) si respectiv FeCo-Ag (**4 probe**), pe substrat de Si (001) prin magneton sputtering folosind o instalatia de depunere cu 4 tinte (**fisa de produs/reteta obtinere**). Filmele, de compozitii si grosimi diferite, au fost analizat morfo-structural, din punct de vedere magnetic (SQUID si MOKE vectorial) si in raport cu fenomene specifice de magneto-conductie. In cazul probelor de Fe-Au (de aceeasi grosime de $\sim 80\text{nm}$, compozitii diferite) s-a demonstrat formarea de clusteri de Fe ($\sim 3\text{nm}$) in matricea nanocristalina de Au, dispusi fie aleator, fie in formatiuni lamelare, perpendiculare pe substrat. Gradul de organizare a impus specificitati ale comportamentului magnetic si de magneto-conductie. In cazul filmelor de FeCo-Ag, clusterii de FeCo au o mai mare tendinta de autoorganizare decat in Fe-Au.

Au fost preparate 5 tipuri de nanofluide magnetice pe baza de apa cu stabilizare sterica cu acid oleic (OA), acid miristic (MA) si acid lauric (LA), printr-un procedeu in doua etape. In cazul stabilizarii cu OA s-a reusit dispersarea de nanoparticule magnetice la concentratie moderata (MF3, 123Gs) precum si la concentratie inalta, MF1 si MF2 cu magnetizari de saturatie de 723Gs si 584Gs respectiv. Au fost studiate proprietatile magnetice, reologice si magneto-reologice ale nanofluidelor. Curbele de magnetizare au fost prelucrate prin magneto-granulometrie si astfel au fost determinate distributiile dimensionale ale diametrului magnetic al nanoparticulelor din cele 5 probe de lichid magnetic. Efectul magnetovascos (MV) manifestat de probele MF1 si MF2 prezinta o saturatie la valori mari ale inductiei campului magnetic. In cazul probei MF1 dependenta efectului MV de viteza de forfecare este nesemnificativa, in schimb pentru proba MF2 efectul scade la intensificarea forfecarii. Diferentele observate atat in ce priveste efectul magnetovascos cat si efectul shear thinning la cele doua probe cu magnetizatie de saturatie ridicata (MF1 si MF2) semnifica rolul deosebit al unor aglomerate preexistente.

Descrierea stiintifica si tehnica

Proiectul are ca obiectiv dezvoltarea unor noi materiale nanocompozite pe baza unor tehnologii inovative de procesare care sa permita o structurare dirijata in scopul oferirii de proprietati noi sau imbunatatite in raport cu anumite aplicatii. Caracteristica sistemelor materiale heterogene este posibilitatea de a combina si inter-influenta proprietati electronice specifice mai multor faze in interactiune, lucru care poate oferi materialului hibrid o serie de proprietati unice. Daca cel putin una din componente este si nanodimensionala, atunci plaja de control a proprietatilor creste semnificativ, in legatura cu specificitatile introduse de dimensiunea finita si aria specifica de interactie, mult crescuta fata de volum. Acest obiectiv este atins prin intermediul a patru proiecte componente: **Proiect 1: Nanocompozite polimerice functionalizate pentru aplicatii inovative; Proiect 2: Nanocompozite oxidice functionalizate pentru aplicatii de senzori**, avand ca parteneri INCDFM, INFLPR, IMT si UNITBV, **Proiect 3: Intermetalici nanocompoziti pentru magneti permanenti**, avand ca parteneri INCDFM, INCDFM, UBB si UDJG si **Proiect 4: Nanocompozite pe baza de nanoparticule magnetice dispersate pentru actuatori si senzori magnetici**, avand ca parteneri INCDFM si ARFT). Scopul final este de a dezvolta, pe baza experientei anterioare a grupurilor de cercetare implicate, noi tipuri de nanocompozite optimizate, care in final sa fie incluse in demonstratori sau produse finale transferabile catre operatorii economici.

In cadrul proiectului 1, implicand partenerii INCDFM, CCSACBRNE si UVT, prima etapa s-a focalizat pe elaborarea strategiilor de fabricatie, caracterizare si testare de nanocompozite polimerice functionalizate pentru aplicatii inovative. Exceptand activitatea manageriala privind stabilirea sistemului de management/comunicare si a traseelor de interconectivitate intre activitatile partenerilor cu evidentierea riscurilor si a masurilor de eliminare a acestora (**A1.1.**), la care s-au adus contributiile toti partenerii, urmatoarele 2 activitati (INCDFM+CCSACBRN) au

vizat Realizarea schemei de flux pentru tehnologia de sinteza a nanocompozitelor polimerice pe baza de carbon (A1.2) și respective, Sinteza, la scală de 100 g, de material nanocompozit pe baza de carbon, din doua componente: A (pe bază de diizocianat) și B (preamestec format din componenta poliamică și nanotuburi de carbon), (A.1.3). Nanotuburile de carbon (CNT- de la Carbon NanoTubes) sunt cilindrii nesudați, obtinuti prin infasurarea straturilor de grafena (modul de infasurare fiind legat de stabilirea proprietatilor electronice ale nanotuburilor). În mod curent, nanotuburile de carbon se găsesc sub una din următoarele două forme: (1) mănunchiuri de nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT), un nanocristal constând în ~10-100 SWCNT; respectiv (2) nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWNT) constând din constituenți de tip SWCNT așezați coaxial și concentric, separați la o distanță de aproximativ 0,36 nm, distanța dintre straturile de grafit. Caracteristicile lor (dimensiunile, organizarea, forma sau cantitatea de nanotuburi individuale), depind de metoda de sinteză folosită. Suprafața CNTs este în mod normal nereactivă, iar pentru a le utiliza ca agent de ranforsare în diferite compozite, trebuie asigurată compatibilitatea prin introducerea de diferite grupări funcționale în structura CNT. Funcționalizarea CNT are rolul nu numai de a îmbunătăți dispersia lor în matricea polimerică, ci și în vederea dezvoltării de interacții chimice între cele două componente pentru îmbunătățirea transferului de sarcină de la matrice la agentul de armare. În vederea atingerii unei compatibilități avansate cu matricea polimerică a fost selectată funcționalizarea MWNT prin introducerea grupărilor de tip hidroxil (OH), ce reprezintă o opțiune viabilă datorită posibilității de implementare a acestor metode la scară industrială.

Poliureea (PU) este un elastomer cu proprietăți mecanice excelente. Poliureea este creată prin reacția chimică (poliaditție) dintre un diizocianat (NCO-R-NCO) și poliamină (NH₂-R'-NH₂) fără a necesita prezența unui catalizator:



Reacția de obținere a poliureei este rapidă chiar și la temperatură scăzută, iar acest lucru permite fabricarea de PU în aer liber cu ușurință.

În literatura au existat mai multe studii privind funcționalizarea CNT cu poliuree. În testele efectuate pentru înglobarea în poliuree s-a constatat că nanotuburile de carbon funcționalizate se dispersează mult mai bine în solvenți organici, comparativ cu MWNT pur. Solubilitatea depinde și de polaritatea solventului, astfel că dispersia are loc foarte bine în solvenți precum DMF și DMSO. În același studiu, s-au obținut compozite pe bază de MWNT-PU/poliuretă, îmbunătățind considerabil proprietățile mecanice ale MWNT-PU. Într-un alt raport, s-a studiat comportamentul mecanic al nanocompozitelor pe bază de poliuree dopată cu nanoparticule, printre acestea fiind și compozitele cu nanotuburi de carbon. Nanocompozitele au fost obținute prin adăugarea unui procent masic de nanotuburi de carbon raportat la masa de poliuree, în prezența unui solvent, în cazul acesta, tetrahidrofuran. În final s-a demonstrat că performanțele mecanice ale poliureei au crescut în urma adăugării agentului de ranforsare. Casalini și colaboratorii au studiat diferiți nanoagenți de umplură pentru poliuree, printre care și MWNT. Studiul a demonstrat că în urma dispersării MWNT temperatura de tranziție sticloasă a poliureei a crescut cu aproximativ 7 K, modulul de elasticitate a înregistrat o valoare mai ridicată, însă în ceea ce privește rezistența PU, nu s-au înregistrat schimbări.

Exploatarea deplină a potențialului acestor noi materiale în materialele compozite are loc când polaritatea suprafeței lor este modificată și exercitarea forțelor de atracție de tip van der Waals este împiedicată. Atașarea grupelor funcționale sau lanțurilor alifatiche de pereții nanotuburilor crește solubilitatea acestora în solvenți organici și le compatibilizează cu diverse matrici polimerice ducând la o

Formarea unor legături covalente între agentul de armare și matricea polimerică conduce la transferul eficient al forțelor ce apar în cadrul stresului dinamic la care sunt supuse materialele compozite. În concluzie, dispersarea nanotuburilor de carbon funcționalizate în poliuree duce la îmbunătățirea proprietăților acestora. Reacția de obținere a poliureei oferă o mare versatilitate deoarece există sute de izocianați diferiți și amine disponibile. Exemple pentru grupuri de izocianați sunt izocianații alifatici și izocianații aromatici, dintre care metilen-difenil-4,4'-diizocianat (MDI) este cel mai uzual. Componentele cu amine pot fi rășini alifatiche sau aromatice cu amine.

Soluția tehnică oferită în cadrul proiectului constă dintr-un sistem bicomponent de tip poliuree pe bază de componente aromatice, sub formă de elastomer, ce conține ca agent de ranforsare MWNT funcționalizat cu grupări de tip hidroxil (MWCNT–OH). Sistemul este format din (i) **Componenta A** (prepolimer de tip diizocianat – MDI) și **Componenta B** (Polieteramine (60-90%); Dietil-toluen-diamina (7-20%); Aditivi (stabilizatori UV, antioxidanți și pigmenți); MWCNT-OH).

Tehnologia de obținere a nanocompozitelor polimerice (NCP) cuprinde ansamblul echipamentelor, aparatelor și instrumentarului de laborator, precum și a materiilor prime utilizate. A fost stabilită tehnologia de sinteză a NCP la nivel de laborator, ce permite obținerea unor cantități suficiente de *masterbatch* și implicit de NCP. Detalii asupra schemei de flux tehnologic sunt prezentate într-o fișă separată. Sinteza NCP, la scala de 100g, s-a realizat în următorii pași. În vasul de reacție cu capacitatea de 250 cm³, s-a cântărit o cantitate de 90 g de *Componentă B*. S-a început adăugarea cantității de 10 g de MWCNT-OH în porții de aproximativ 0,2 g și s-a utilizat procesorul ultrasonic la parametrii funcționali ce au fost determinați ca fiind optimi pentru procesul de înglobare a elementelor de ranforsare în *Componenta B*: ciclu operare de 0,5 și amplitudine 70%. Adăugarea de MWCNT-OH în porții de aproximativ 0,2 g s-a realizat succesiv, la un interval de aproximativ 5 minute, numai după ce s-a constatat că dispersarea a avut loc corespunzător, amestecul are o culoare omogenă și nu prezintă zone cu aglomerări. Temperatura amestecului în timpul utilizării procesorului ultrasonic a fost menținută în intervalul 25-40 °C cu ajutorul unei băi cu gheață. Culoarea *masterbatch-ului* a variat de la alb (culoarea *Componentei B*) la gri din ce în ce mai închis. Gradul de dispersare a fost verificat cu ajutorul grindometrului cu domeniul de măsurare 0-100 μm.

Activitatea **A1.4** a constat în Determinarea combinației optime de polimeri funcționali pentru generare de sarcini prin efect triboelectric. Primul pas spre realizarea obiectivului de dezvoltare a unei tehnologii de realizarea

de dispozitive de tip nanogenerator pe baza de materiale nanostructurate este acela de identificare a unor polimeri care în combinație pot fi folosiți pentru generarea de sarcini prin efect triboelectric. Fenomenul de triboelectricitate este producerea de sarcini electrice în urma contactului mecanic dintre două suprafețe, de obicei prin frecare. Când două materiale diferite sunt presate sau frecate împreună, suprafața unui material va fura în general unii electroni de pe suprafața celuilalt material. Materialul care fura electroni are afinitatea mai puternică pentru sarcina negativă și această suprafață va fi încărcată negativ după separare. Desigur, celălalt material va avea o cantitate egală de sarcină pozitivă. Poziția relativă a materialelor pe seria

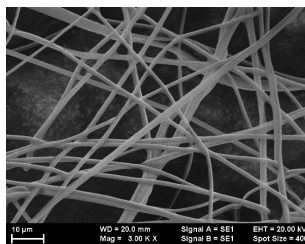
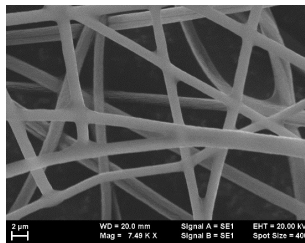


Fig.1.1. Nanofibre de PMMA

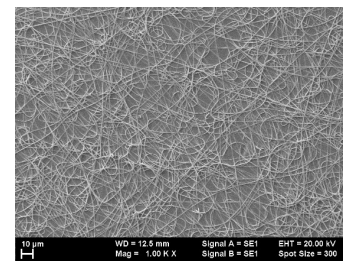
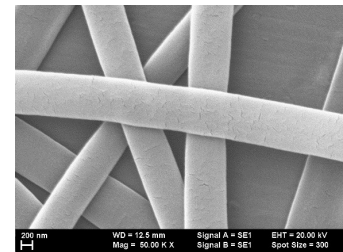


Fig.1.2. Panglici de nylon electrofilat.

triboelectrică definește care material câștigă electroni și care pierde electroni. Cu cât cele două materiale sunt mai departe unul de celălalt, cu atât este mai mare încărcătura transferată. Comportamentul triboelectric al materialelor depinde de compoziția lor chimică, dar și de dimensiunea și structura suprafeței de contact. Creșterea suprafeței de contact se poate realiza prin folosirea de materiale nanofibrilare. Acestea pot fi obținute prin electrofilare care este o tehnică simplă, ușor de scalat, dar și extrem de versatilă. Prin această tehnică pot fi foarte ușor controlate proprietățile morfologice ale materialelor prin parametrii de proces. Panzele obținute prin electrofilare sunt flexibile, au suprafețe specifice foarte mari și pot fi create din diverse tipuri de polimeri inclusiv biopolimeri sau polimeri biocompatibili. Pentru scopul propus au fost aleși polimeri poziționați la distanță în seria tribologică care să îndeplinească condițiile de generare de sarcină dar care să fie și electrofilabili pe cadre metalice, având în vedere că materialele obținute trebuie transferate pe substraturi flexibile. O altă cerință a acestor polimeri este aceea de biocompatibilitate ținând cont că scopul este acela de a realiza nanogeneratori care să poată fi integrați în produse portabile. Astfel au fost obținute materiale nanofibrilare din poli(metacrilat de metil) (PMMA), Figura 1, și nylon, Figura 2, cunoscuți fiind ca polimeri biocompatibili (detalii în fișe separate de produs). În urma experimentelor

realizate a fost elaborata o tehnologie de obtinere prin electrofilare de material nanofibrilar generator de sarcini, descrisa intr-o fisa separata.

In privinta studiului eficientei dispozitivului de generare de sarcina pe baza de nanocompozit polimeric folosind modele adecvate (A.1.5), a fost elaborat un model numeric pentru estimarea rugozitatii de suprafata a straturilor electrofilate, in functie de transmisia optica si diametrul fibrelor. In afara unor constante de material, efectul triboelectric care sta la baza generarii de sarcini in dispozitive de tip nanocompozit polimeric este puternic influentat de suprafata de contact disponibila intre cele doua materiale care se incarca electrostatic, acesta fiind si motivul pentru care generatoarele triboelectrice necesita materiale nanostructurate, care au suprafete specifice foarte mari. Datorita diametrului submicronic al fibrelor, straturile electrofilate au o suprafata specifica mult mai mare decat straturile obtinute prin tehnici clasice, insa este important de determinat cat din aceasta suprafata poate fi pusa in contact cu un alt material, respectiv cum putem modula aceasta prin parametrii procesului de electrofilare. Un mod de a masura suprafata disponibila pentru contact a unui material este prin determinarea rugozitatii sale. Deoarece rugozitatea influenteaza direct procesul de triboelectricitate, determinarea ei permite evaluarea eficientei potentiale a unui dispozitiv de generare de sarcina bazat pe fibre electrofilate.

Din cauza proprietatilor mecanice si a morfologiei specifice, metodele uzuale de caracterizare a rugozitatii, precum profilometria de contact, nu sunt adecvate pentru masurarea straturilor electrofilate, fiind necesare tehnici

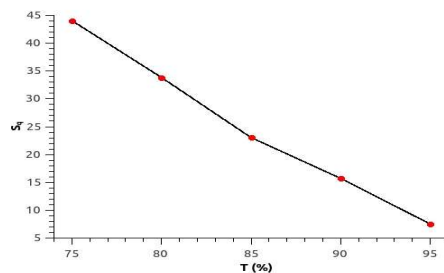


Fig.1.3. Dependenta rugozitatii de transparenta optica a straturilor de fibre electrofilate.

mai complexe si costisitoare (e.g. AFM, profilometrie cu lumina alba, etc.). Pentru a intampina aceasta dificultate, a fost dezvoltat un model numeric prin care se pot estima unii parametri de rugozitate ai straturilor de fibre electrofilate, folosind tehnici de tip Monte Carlo. Algoritmul se bazeaza pe generarea aleatoare a unui numar de segmente de linie intr-o arie data, urmata de inregistrarea intersectiilor dintre acestea. Numarul de segmente generat este calculat in functie de aria geometrica ocupata de acestea, definita ca $(1 - T)$, unde T este transmisia optica dorita. Morfologia particulara a straturilor electrofilate permite utilizarea acestor date pentru calculul aproximativ al mediei patratice a inaltimii pe suprafata S_q . Modelul numeric a fost folosit pentru a observa dependenta dintre transmisia optica - invers proportionala cu grosimea stratului - si rugozitatea de suprafata (Figura 3). Folosind o valoare arbitrara, dar apropiata de realitate, a diametrului mediu al fibrelor, s-a constatat ca rugozitatea medie creste liniar odata cu grosimea stratului, astfel ca putem, teoretic, creste eficienta dispozitivelor de generare de sarcini pe baza de fibre electrofilate prin folosirea unor straturi groase de fibre.

In cadrul activitatii de concepere si proiectare de elastomeri magnetoreologici pe baza de cauciuc silionic si suspensii magneto-reologice pentru aplicatii inovatoare (A1.6), s-a demonstrat ca pot fi preparati astfel de compusi cu proprietati rezistive respectiv magnetodielectrice comandabile in camp magnetic, destinate realizarii de elemente pasive de circuit electric si absorbanti de unde electromagnetice, sau realizarii de senzori de presiune, temperatura si camp magnetic (UVT si INCDFM). Elastomerii magnetoreologici sunt asemanatori ca proprietati cu suspensiile magneto-reologice (MRSs), deosebirea dintre cele doua materiale constand in tipul matricii de dispersie a componentelor magnetice. In MRSs matricea este lichida, iar in MREs, matricea este un solid cu proprietati elastice, microparticulele fiind legate de lanturile de polimeri, eliminandu-se astfel sedimentarea lor. Pentru realizarea de elastomeri magnetoreologici utilizati ca elemente pasive de circuit electric si absorbanti de radiatii electromagnetice sunt utilizate proprietatile fizice ale MRSs in combinatie cu cele ale MREs. Au fost obtinute astfel urmatoarele 2 produse:

1) „Produs A”: este un elastomer magnetoreologic din cauciuc silionic si suspensie magnetoreologica, pe baza de microparticule de nanocarbonil de fier in amestec cu ulei silionic, absorbita in burete spongios.

2) „Produs B”: este un elastomer magnetoreologic din cauciuc silionic si suspensie magnetoreologica pe baza de microparticule de nanocarbonil de fier in amestec cu nanoparticule de grafen si ulei silionic, absorbita in laveta pe baza din microfibre.

Proprietati: „Produce A” prezinta proprietati electrice dependente de densitatea de flux a campului magnetic aplicat. „Produce B” are conductivitatea electrica comandabila in camp magnetic, iar componentele electrice echivalente ale acestuia sunt influentate de campul magnetic static si de frecventa campului electric alternativ.

In fig. 4 sunt aratate probele A si B si instalatia experimentală utilizata pentru testari experimentale.

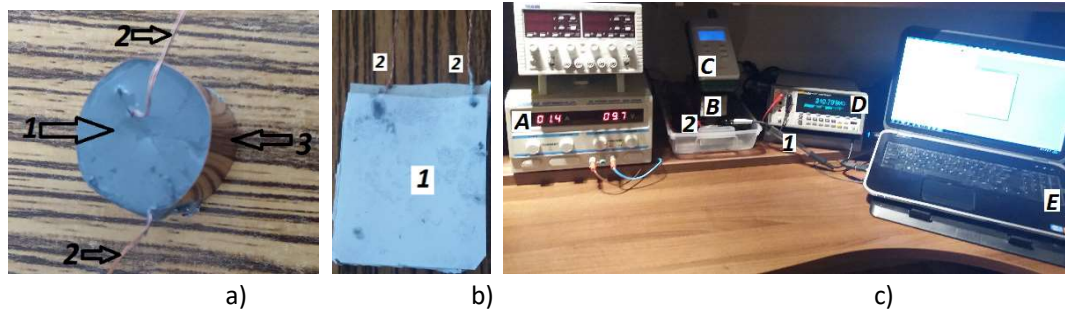


Fig.1.4. a) produs A, unde 1 - celula de masura; 2, conductori pentru conexiuni electrice; 3, corp cilindru din cupru; b) produs B, unde 1 - celula de masura; 2, conductori pentru conexiuni electrice; c) instalatia experimentală

Testarea celor doua produse s-a realizat utilizand instalatia experimentală din fig. 1c) unde A, sursa de curent, tip RXN-3020D; B, electromagnet, C, gaussmetru, tip DX-102; D, punte RLC digitală, tip 8846A; 1, sonda Hall; 2, celula de masura. Celula de masura cu elastomer magnetoreologic este introdusa intre polii electromagnetului si se masoara rezistenta echivalenta R si capacitatea echivalenta C functie de timpul t, pentru valori ale densitatii de flux magnetic, B. Rezultatele permit determinarea conductivitatii σ si permitivitatii relative ϵ_r a probelor (fig. 4 a si d). In continuare, celula de masura se conecteaza la bornele unui impednatmetru determinandu-se rezistenta Rp si capacitatea electrica echivalenta Cp, aferente dipolului echivalent, pentru diferite frecvente f ale campului electric alternativ. Peste campul electric alternativ suprapunem un camp magnetic static. Datele experimentale obtinute permit determinarea componentei reale ϵ' si tangenta unghiului de pierderi $\tan\delta$, in functie de frecventa

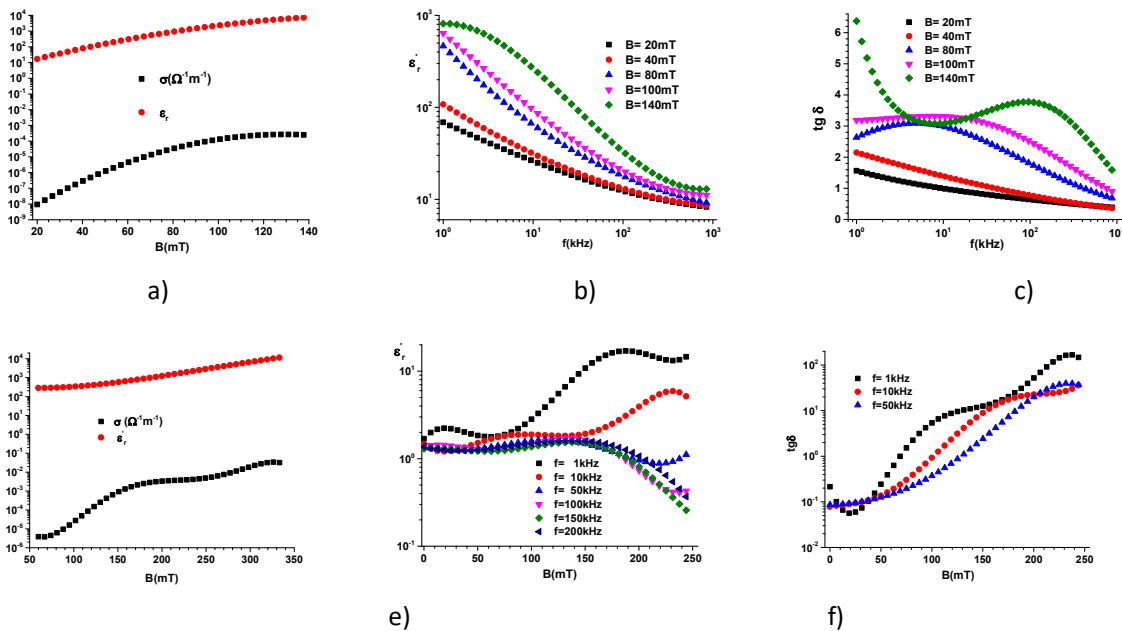


Fig.1.5. Rezultate experimentale pentru probele A (fig. a, b, c) respectiv B (fig. d, e, f)

Pentru ambele produse conductivitatea electrica, permitivitatea dielectrica relativa si componentele permitivitatii dielectrice complexe sunt sensibil influentate de densitatea fluxului magnetic si de compozitia produselor realizate. Ca dezavantaj, marimile investigate evolueaza in timp, fazele tranzitorii sunt lungi si apare un efect de histerzis. Deoarece produsele din cauciuc silionic, ulei silionic nu sunt prietenoase cu natura se propune realizarea de materiale magnetic active cu proprietati fizice comparabile cu cele realizate din compusi chimici de sinteza, pe baza de compinente naturale. Este de asteptat ca materialele magnetic active manufacturate pe baza de compusi naturali sa isi gaseasca utilizari atat in aplicatii tehnice cat mai ales in cele bio-medicale.

Activitatea **A1.7** are in vedere conceptia si proiectarea de membrane pe baza de tesaturi polimerice magnetic active cu proprietati absorbante si magneto-rezistive. Tesaturile magnetic active (TMA) sunt materiale realizate prin introducerea de nano-microparticule in firul textil (bumbac, in, canepa, microfibre) si ale caror proprietati fizice pot fi controlate in camp magnetic. Pentru ca suspensia sa nu se spele de pe tesatura, TMA astfel obtnuta este acoperita cu cauciuc siliconic, obtinandu-se astfel TMA cu elasticitate ridicata. Ca urmare, cercetarile efectuate in aceasta etapa urmaresc manufacturarea de tesaturi magnetic active cu proprietati electroconductoare, si efecte magnetodielectrice comandabile de un camp magnetic extern si campuri de tensiuni mecanice. TMA astfel realizate pot sta la baza producerii senzorilor de camp magnetic, a tesuturilor absorbante de radiatii electromagnetice de medie frecventa si respectiv pentru manufacturare de senzori termici si de compresiune. Au fost astfel realizate 3 produse:

1) „Produx TMA 1”: este o tesatura magnetic activa pe baza de suspensie magnetoreologica si microparticule de fier carbonil absorbita in panza din bumbac.

2) „Produx TMA 2”: este o tesatura magnetic activa pe baza de suspensie magnetoreologica si microparticule de fier carbonil absorbita in pachet de comprese sterile din bumbac.

3) „Produx TMA 3”: este o tesatura magnetic activa cu elastomeri compoziti din cauciuc siliconic si microparticule de fier carbonil cu proprietati absorbante de radiatii X.

„Produx TMA 1” prezinta proprietati electrice si magnetodielectrice dependente de densitatea de flux magnetic.

„Produx TMA 2” are conductivitatea electrica comandabila in camp magnetic, iar componentele permitivitatii electrice sunt dependente de campul magnetic static si de frecventa campului electric alternativ. Conductivitatea electrica a TMA2 este dependenta de campul magnetic static suprapus peste cel termic si/sau tensiuni mecanice.

„Produx TMA 3” este un bun absorbant in tot sau in parte de radiatii X utilizate in stomatologie. In fig. 1 sunt aratate probele TMA1, TMA2 si TMA3 precum si instalatia experimentală utilizata pentru testari experimentale ale probelor.

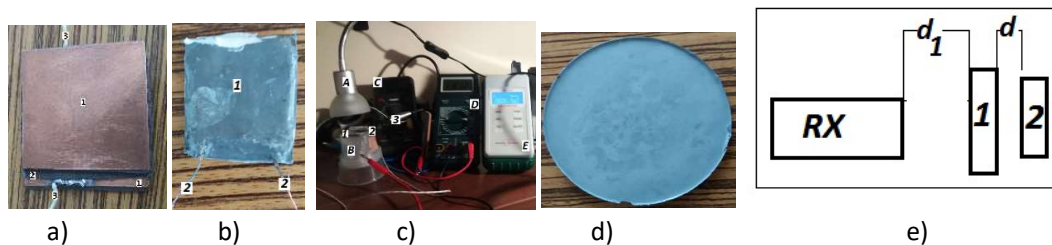


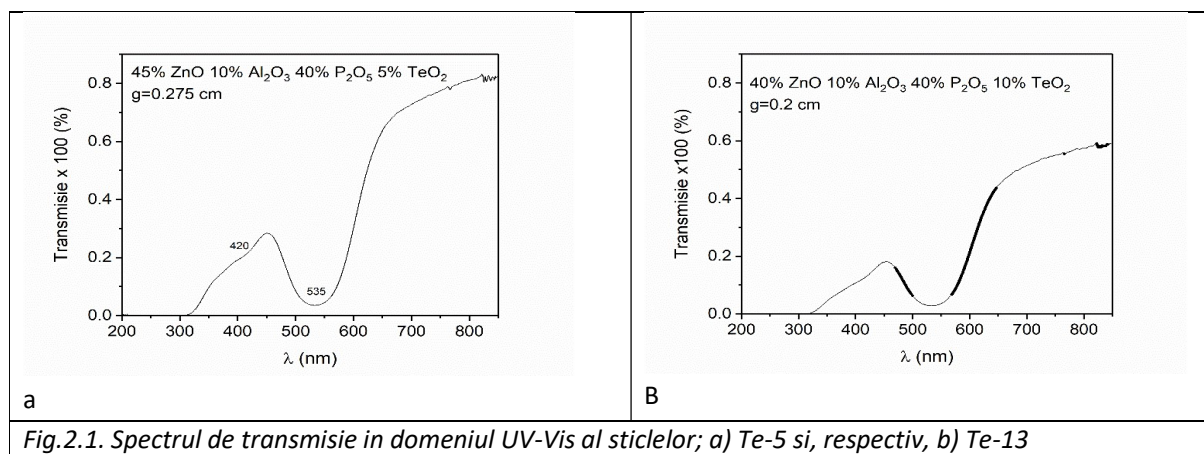
Fig.1.6. a) produs TMA 1; b) produs TMA2; c) instalatia experimentală pentru testare produs TMA2; d) produs TMA3; e) Configuratie de ansamblu instalatie experimentală pentru testare produs TMA3: RX, generator de radiatii X; 1, proba; 2, senzor de radiatii X; d_1 , distanta dintre capul generatorului de radiatii X si proba TMA3; d , distanta dintre TMA3 si senzor de radiatii X

Datele experimentale obtinute pentru proba TMA 1, arata ca prin marirea cantitatii de faza magnetizabila caracterul dielectric al tesaturii se diminueaza cu cresterea valorii densitatii de flux magnetic. Totodata conductivitatea electrica a probei creste prin cresterea cantitatii de faza magnetizabila. Testarea TMA 2 se desfasoara in cadrul a doua etape. In prima etapa s-a testat raspusul termic si mecanic al TMA 2, iar in a doua etapa s-a testat raspunsul electric al aceluasi material. Rezultatele arata ca TMA 2 poate fi utilizat ca senzor de temperatura dar si ca senzor de presiune hidrostatic (rezistenta electrica R a lui TMA 2 scade cu crestere temperaturii si respectiv cu cresterea presiunii de comprimare). In camp magnetic particulele magnetice formeaza lanturi in lungul liniilor de camp magnetic. Distanța dintre particule este fixata de densitatea de flux magnetic si respectiv de tensiunea mecanica ce actioneaza asupra tesaturii magnetic active. In sfarsit, TMA 3 prezinta bune proprietati de absorbtie de radiatii X, urmand ca in etapele urmatoare sa se aprofundeze aceste efecte. Cercetarile ulterioare vor fi directionate inspre studiul mecanismelor fizice microscopice ce au ca efect modificarea, in camp magnetic static si respectiv in camp magnetic static suprapus peste campul electric alternativ, a rezistentei electrice, a permitivitatii electrice si componentelor permitivitatii dielectrice complexe. De asemenea, se impune realizarea de modele care sa descrie mecanismele ce au ca efect modificarea functiei rezistive cu temperatura si tensiunile

mechanice aplicabile tesaturii magnetice active. Modele elaborate vor sta la baza manufacturarii de tesaturi magnetice active cu proprietati destinate unor aplicatii punctuale.

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 1 a furnizat urmatoarele rezultate**: 4 rapoarte stiintifice (nanocompozite polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon, nanocompozite polimerice pentru generare de sarcini prin efect triboelectric, elastomeri magnetoreologici si tesaturi polimerice magnetice active), 1 schema flux tehnologic, 1 model numeric (cod) pentru estimarea rugozitatii unor straturi de fibre electrofilate folosind colectori tip cadru, 1 tehnologie pentru obtinerea prin electrofilare de materiale nanofibroase de PMMA si Nylon cu generare de sarcina, 2 produse nanofibroase (PMMA si Nylon), 2 retete de produse elastomeri si 2 produse (elastomer magnetoreologic din cauciuc siliconic si suspensie magnetoreologica, absorbita in burete spongios si elastomer magnetoreologic din cauciuc siliconic si suspensie magnetoreologica, absorbita in laveta de microfibre), 2 retete de tesaturi magnetice active si 2 tipuri de produse TMA (tesaturi magnetice active pe baza de suspensie magnetoreologica si microparticule magnetice absorbita in panza din bumbac/comprese sterile si tesaturi cu elastomeri compoziti cu proprietati absorbante de radiatii X). De asemenea au fost publicate 5 articole ISI+1 in curs de publicare, iar rezultatele au facut subiectul a 6 prezentari la conferinte internationale. Au fost angajati 2 tineri cercetatori (1 la UVT si 1 la INCDFM)

In cadrul proiectului 2, implicand partenerii INCDFM, INOE2000, INFLPR, IMTUNITBV, prima etapa s-a focalizat pe elaborarea strategiilor de fabricatie, caracterizare si testare de nanocompozite oxidice functionalizate pentru aplicatii speciale. Exceptand activitatea manageriala privind stabilirea sistemului de management/comunicare si a traseelor de interconectivitate intre activitatile partenerilor cu evidentierea riscurilor si a masurilor de eliminare a acestora (**A1.8.**), la care si-au adus contributiile toti partenerii, urmatoarea activitate (**A1.9**) s-a focalizat pe Investigatii si experimentari privind obtinerea si caracterizarea optica, structurala, magnetica si magneto-optica a materialelor nanocompozite vitroceramice fosfotelurice, senzori de camp magnetic (INOE2000, INFLPR si INFM). Sticle cu un continut variabil de Te au fost preparate printr-o metoda neconventionala pe cale umeda de procesare a materiilor prime (reactanti) urmata de topire, omogenizare mecanica, afinare (limpezirea topiturii), fasonare prin turnarea topiturii in matrita de grafit spectral pur, preincalzita, recoacere (eliminarea tensiunilor remanente) si prelucrare optica. Reactantii utilizati sunt reactivi de puritate analitica: ZnO, Al(OH)₃, TeO₂ si sol. H₃PO₄ (85% si densitate 1,71g/ml). De mentionat ca o documentare complexa asupra metodelor de preparare si a caracteristicilor aferente sticlelor telurice astfel obtinute este prezentata intr-o baza de date de documentare.



Dupa palierul de recoacere, se opreste alimentarea electrica a cuptorului, sticla se raceste lent pana la temperatura camerei, odata cu cuptorul. In continuare, sticla este prelucrata optic prin taiere cu disc diamantat, rezultand o placheta 1x1 cm, urmata de slefuire cu carbura de siliciu si lustruire cu alumina si oxid de ceriu pana la grosimea dorita (de exemplu, g=0.275 cm pentru proba Te-5 si g=0,2 cm pentru proba Te-13). Plachetele de sticla astfel prelucrate sunt apoi caracterizate optic, magnetic si magneto-optic.

In cazul sticlelor fosfotelurice cu continut de oxid de zinc, Te-5 si Te-13, prelucrate sub forma de placheta de dimensiunea 1x1x0,275 cm si, respectiv, 1x1x0,2 cm, au fost efectuate masuratori de transmisie optica.

In Fig.2.1 este prezentata variatia transmisiei optice in functie de lungimea de unda, in domeniul UV-Vis, in cazul sticlelor Te-5 si, respectiv, Te-13. Se poate observa o banda de absorbtie la 435 nm (intensa) si alta mai putin intensa, la 420 nm, specifice clusterilor biatomici de Te. La temperatura de topire, 1100°C, are loc descompunerea TeO_2 in Te metalic atomic (reactii de reducere), acestia se unesc si formeaza molecule biatomice responsabile pentru procesele de absorbtie si luminescenta din sticla.

In Fig. 2.2 se poate observa comportarea diamagnetica a sticlei Te-5, la temperatura camerei, prin aplicarea unui camp magnetic de pana la 2 T (20000 Oe) (metoda SQUID). Se observa valori mici ale magnetizarii explicabile prin concentratia scazuta de TeO_2 . Susceptibilitatea magnetica a sticlei Te-5 este $60(1) \cdot 10^{-8} \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe}) = 75(1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$, similara cu a sticlei Te-13, care este tot $60(1) \cdot 10^{-8} \text{ emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe}) = 75(1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$. Tinand cont ca sticla Te-13 are un continut dublu de Te decat Te-5, ramane ca diamagnetismul observat nu se datoreaza ionilor de Te. In sticla de Te-5 este observant de asemenea un usor semnal ferromagnetic, datorat cel mai probabil unui effect specific oxizilor diluati magnetici.

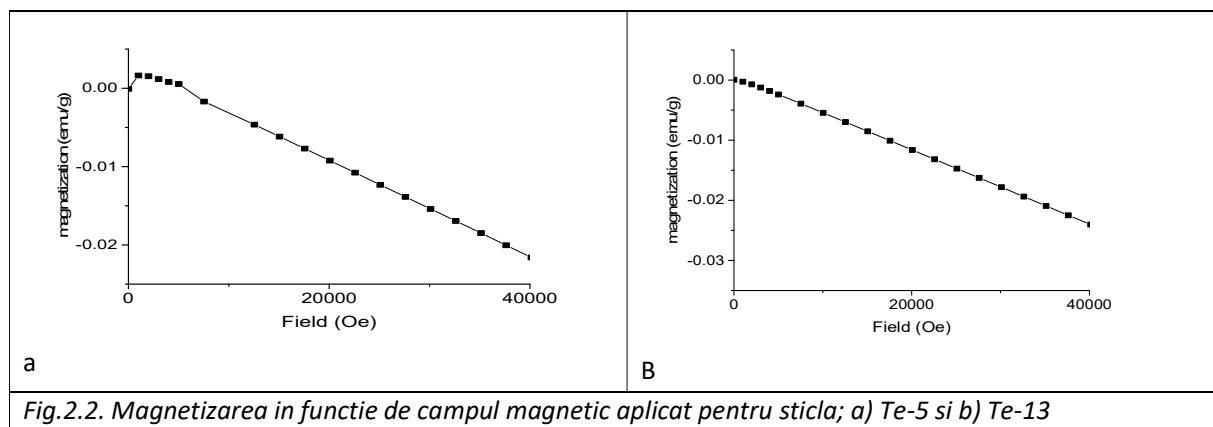


Fig.2.2. Magnetizarea in functie de campul magnetic aplicat pentru sticla; a) Te-5 si b) Te-13

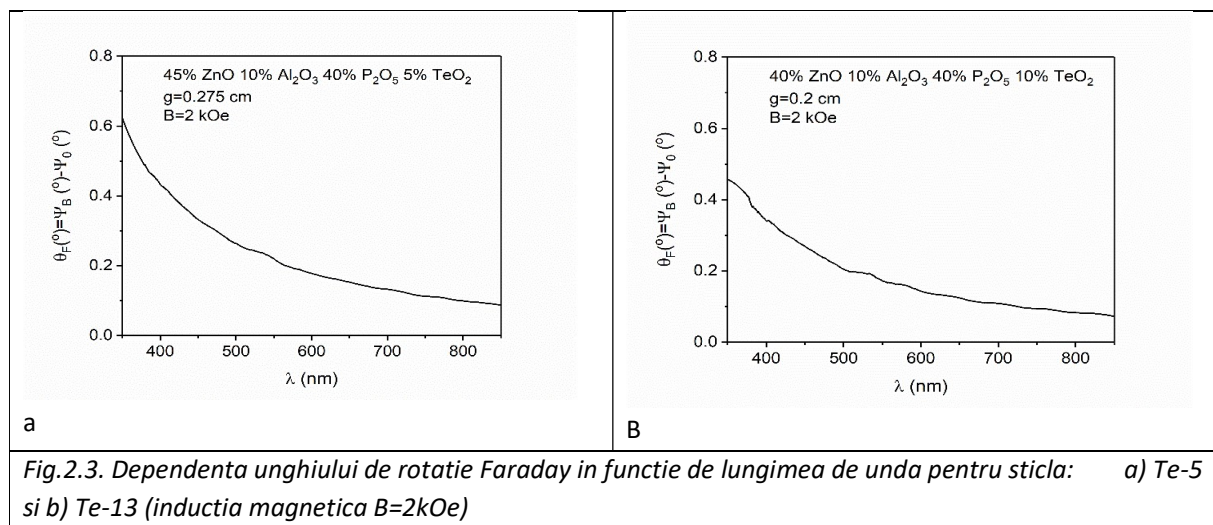


Fig.2.3. Dependenta unghiului de rotatie Faraday in functie de lungimea de unda pentru sticla: a) Te-5 si b) Te-13 (inductia magnetica $B=2\text{kOe}$)

Unghiul de rotatie Faraday, ϑ_F este direct proportional cu intensitatea campului magnetic (inductia magnetica, B), cu grosimea probei de sticla, g , traversata de radiatia optica de masura si cu o constanta de proportionalitate (caracteristica fiecarui material), numita constanta Verdet, V , conform relatiei $\vartheta_F = VBg$. Experimental, ϑ_F se determina prin metoda elipsometrica. In Fig.2.3. se prezinta variatia unghiului de rotatie Faraday, ϑ_F in functie de lungimea de unda, la o inductie magnetica mica de 2kOe (0,2T) pentru sticla Te-5, respectiv, Te-13. In cazul sticlei Te-5, se poate observa o scadere a unghiului ϑ_F odata cu cresterea lungimii de unda, valorile de referinta fiind de $0,43^\circ$ la 400 nm si $0,15^\circ$ la 650 nm iar in cazul sticlei Te-13 valorile de referinta sunt de $0,47^\circ$ la 400 nm si $0,17^\circ$ la 650 nm, in concordanta cu susceptibilitatile apropiate si diferenta de grosimi din cele 2 probe. In concluzie, ambele probe prezinta un efect rotational semnificativ, cresterea acestuia nefiind substantial amplificata cu cresterea continutului de Te (care pe de alta parte creste absorbtia). Aceste observatii sunt sustinute inclusive de evolutia unghiului de rotatie si a constantei Verdet cu lungimea de unda, obtinute prin elisometrie (Fig.2.3 si Fig.2.4)

Se poate observa din Fig.2.4, o scadere a constantei Verdet odata cu cresterea lungimii de unda, valorile de referinta pentru sticla Te-5 fiind de $0,047 \text{ min/Oe cm}$ la 400 nm si de $0,016 \text{ min/Oe cm}$ la 650 nm si respectiv $0,052 \text{ min/Oe cm}$ la 400 nm si de $0,019 \text{ min/Oe cm}$ la 650 nm pentru Te13.

Activitatea **A1.10** a implicat etapele de proiectare, depuneri de straturi si studii preliminare de structuri test pentru matrici de fotodetectori pe baza de nanocristale (NC) de Ge in oxizi (INCDFM, IMT si UNITBV).

Nanocristalele (NC) de Ge inglobate in matrice de SiO_2 emit in albastru sau chiar in UV, datorita fie efectelor de confinare cuantica in NC [i], fie centrilor de captura situati la interfata NC cu oxidul matrice [ii]. Confinarea cuantica permite cresterea eficientei recombinarii radiative. Tranzitiile intre nivelurile energetice ale NC au facut posibila constructia fotodetectorilor pe baza de NC pentru infrarosuu, in domeniul de lungimi de unda 5-10 μm , extins chiar pana la 20 μm [iii]. Pentru aplicatiile optoelectronice, dimensiunea NC, densitatea lor precum si uniformitatea spatiala sunt determinante [iv], si din acest motiv se cauta acele metode de preparare care sa asigure un bun control asupra acestor parametri. In cadrul prezentei etape am fabricat filme si structuri multistrat pe baza de NC Ge

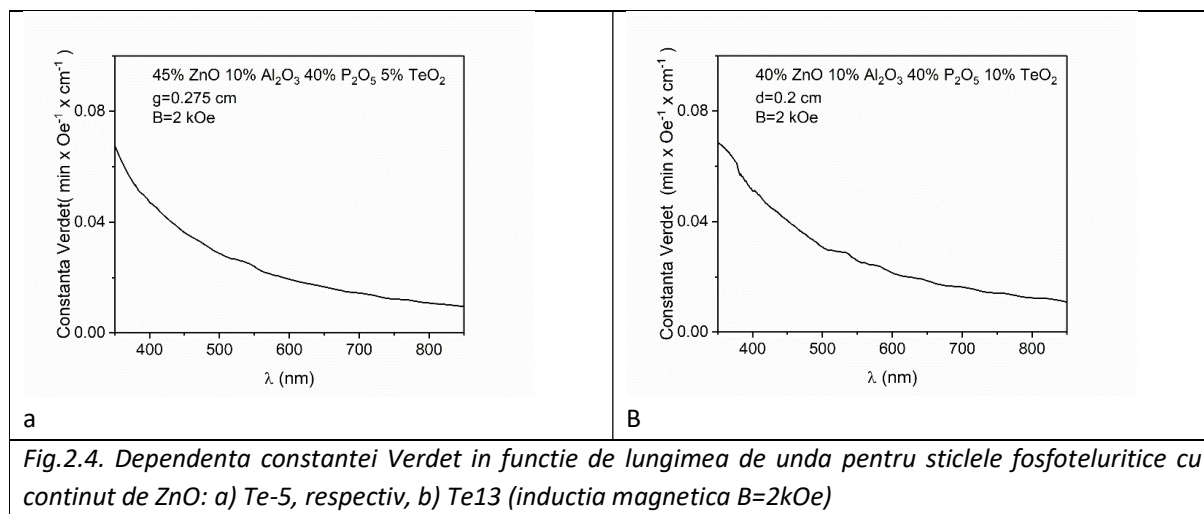


Fig.2.4. Dependenta constantei Verdet in functie de lungimea de unda pentru sticlele fosfotelurice cu continut de ZnO: a) Te-5, respectiv, b) Te13 (inductia magnetica $B=2\text{kOe}$)

imersate matrice oxidica (SiO_2 , TiO_2) si am proiectat masti fotolitografice pentru realizarea unei matrici de fotodetectori (structuri test) si implicit pentru configurarea contactelor. Filmele / structurile test preliminare au fost testate din punct de vedere al sensibilitatii spectrale in domeniul VIS-NIR.

Problema care se ridica in realizarea de matrici de structuri fotosensibile / fotodetectori este uniformitatea straturilor in raport cu morfologia, caracteristicile de intuneric si in consecinta cu proprietatile fotoconductive.

Au fost depuse atat **filme de Ge-SiO₂** cat si **filme de Ge-TiO₂** pe substrat de Si de tip p, folosind metoda de pulverizare cu magnetron (MS), urmata de tratament termic rapid (RTA) pentru nanostructurarea Ge.

Pentru masurari electrice preliminare, pe structurile astfel realizate se depun contacte electrice de Al in geometrie planara, prin evaporare termica in vid, obtinandu-se astfel structurile test.

Caracterizarea morfologica si structurala a probelor a fost facuta folosind microscopul *Jeol ARM 200F*.

Pentru masurarile electrice si fotoelectrice s-a folosit un lant de masura compus dintr-un criostat cu sistem de racire cu He cu circuit inchis, o unitate Keithley 236, o lampa cu halogen de 50 W, un modulator mecanic de lumina SR540, un monocromator cu retele de difractie Newport Cornerstone™ 260 cu filtre trece-sus de 550, 1000

si 1150 nm si un amplificator lock-in Stanford SR810. Morfologia si structura **filmelelor de NC Ge-SiO₂** au fost investigate prin microscopie electronica de transmisie in inalta rezolutie (HRTEM). Imaginea HRTEM din Fig.2.5 arata ca filmul este format din NC Ge cu dimensiuni de 5-8 nm imersate in matricea amorfa de SiO₂.

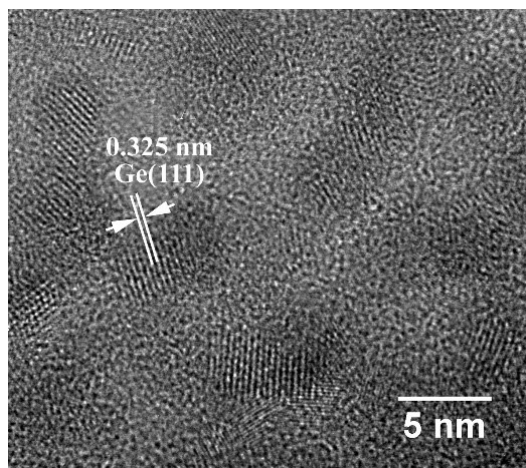


Fig.2.5. Imagine HRTEM a filmelor de NC Ge-SiO₂; se evidentiaza NC de Ge de diametru 5-8 nm, imersate in matrice de SiO₂ amorf

Investigarea proprietatilor electrice la intuneric (curbele *I-V* si *I-T*) arata ca filmele au comportament redresor si mecanismul de conductie este de activare termica pe stari extinse cu energie de activare de ~0.34 eV la temperatura ridicata, sugerand ca transportul se realizeaza pe sistemul de NC Ge.

Probele depuse la temperatura camerei prezinta fotoconducție relativ slaba, asa dupa cum se vede in Fig.2.6 (stanga). O solutie de imbunatatire a fotosensibilitatii probelor in domeniul VIS-NIR este co-depunerea filmului de Ge-SiO₂ pe substrat de Si-p, incalzit la 400 °C (Fig.2.6 (dreapta)). Din analiza curbelor *I-V* la intuneric si sub iluminare cu lumina alba si tinand seama de caracteristicile *I-V* obtinute cu lumina monocromatica (insert Fig. 2.6 (dreapta)) in domeniul de lungimi de unda 700 – 1100 nm rezulta ca este necesara modificarea parametrilor tehnologici RTA (feed-back) pentru optimizare in vederea cresterii sensibilitatii filmelor.

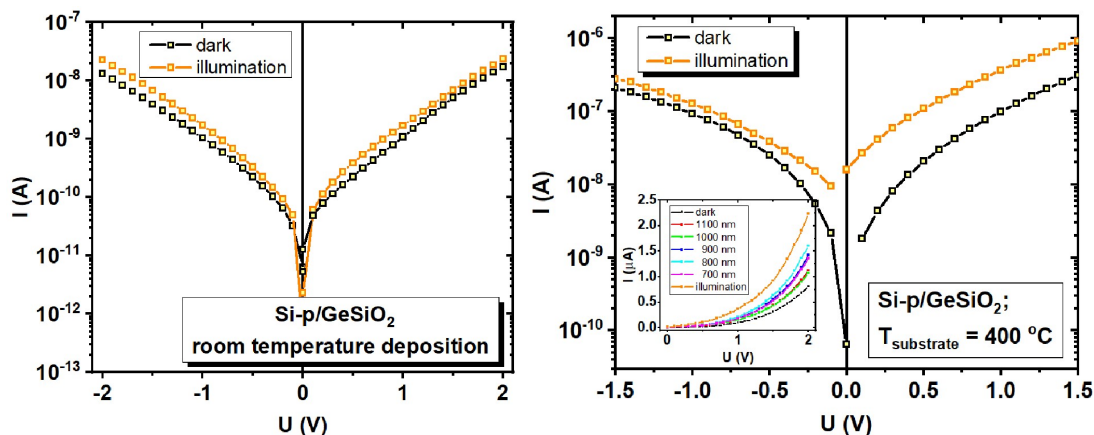


Fig. 2.6 Caracteristici *I-V* la intuneric si sub iluminare cu lumina alba, masurate pe filme Ge-SiO₂ depuse pe substrat de Si-p, la temperatura camerei si pe substrat Si-p incalzit la 400 °C.

Curbele spectrale de fotocurent masurate pe **filmele de NC Ge-TiO₂** au limita de la lungimi de unda mari la ~1250 nm pentru tensiunea de polarizare de 1,5 V, sugerand (ca si in cazul filmelor de NC Ge-SiO₂) contributia NC Ge. In plus, se observa o „banda” de fotocurent in NIR, la lungimi de unda mai mari de 1250 nm, care trebuie studiata in etapele urmatoare.

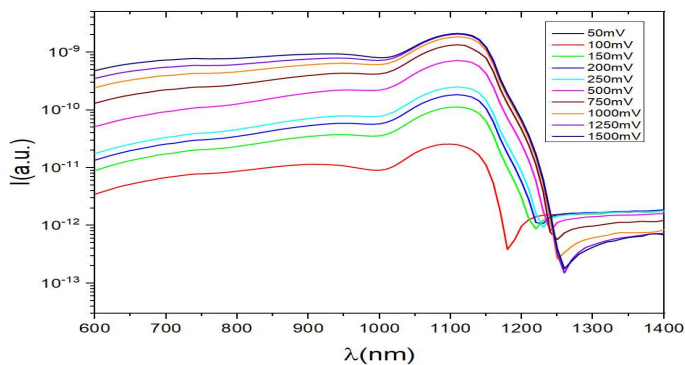


Fig.2.7 Distributia spectrala a fotocurentului *I_f*, masurata in regim de lumina modulata.

Curbele prezinta 2 maxime pozitionate la lungimile de unda $\lambda=1100$ si 930 nm in NIR, pe care le atribuim contributiei substratului de Si prin efect de cuplaj, si anume efect fotovoltaic de suprafata si efect de poarta, si respectiv fotoefectelor in filmul de NC Ge-TiO₂.

In cadrul acestei etape au fost proiectate si **doua configuratii pentru electrozi interdigitati** destinati probelor test de matrice. Latimile digiti/interdigiti alese pentru realizarea elementilor structurilor interdigitate au fost de $10 \mu\text{m}$ si respectiv, $20 \mu\text{m}$. Au fost proiectate 13 perechi de elemente pentru configuratia cu latimea digit/interdigit de $10 \mu\text{m}$ si 7 perechi de elemente pentru cea de-a doua configuratie. Lungimea elementilor proiectati a fost de $510 \mu\text{m}$. Mastile fotolitografice proiectate vor putea fi utilizate atat pentru crodare, in vederea obtinerii de structuri test pentru matrici de fotodetectori pe baza de nanocristale (NC) de Ge in oxizi, cat si pentru structurarea acestora prin tehnica lift-off. Metoda de fabricare a structurilor test va fi aleasa in urmatoarea etapa a proiectului.

In cadrul activitatii **A.11** (INCFM) s-au facut primele testari ale unei metode inovative de preparare a structurilor feroelectrice oxidice cu incluziuni magnetice pentru aplicatii de senzori magneto-electrici utilizand depuneri PLD-MAPLE. Astfel, au fost preparate probe de tipul $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3/0,7\text{BaTiO}_3-0,3\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/ \text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3(20\text{nm})/\text{SrTiO}_3(100)$ in care $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3$ (PZT) este materialul dielectric iar nanostructurile de tip core-shell $0,7\text{BaTiO}_3-0,3\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BT@CZFO) au proprietati feromagnetice. Straturile de PZT si SrRuO_3 au fost depuse prin metoda PLD din tinte solide iar nanostructurile BT@CZFO au fost transferate intre straturile de PZT prin metoda MAPLE. Tinta MAPLE a fost obtinuta prin racirea pana la 77 K a unei solutii cu concentratia de 2% obtinuta prin amestecarea isopropanolului cu pulberea de nanostructuri core-shell. Condiitiile folosite in timpul depunerii sunt prezentate in Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Conditii de depunere de structuri magneto-electrice prin metoda PLD-MAPLE

Material	Temperatura substrat (°C)	Fluenta laser (J/cm ²)	Distanța tinta-substrat (cm)	Frecvența laser (Hz)	Presiune (mbar)
PZT	575	2	6	5	0.2 O ₂
BT@CZFO	100	0.2	5	2	10 ⁻⁶
SrRuO ₃	700	2	6	5	0.13 O ₂

Pentru completarea vacanțelor de oxigen, după depunerea ultimului strat de PZT s-a efectuat un tratament termic la 575°C , timp de o ora la presiunea de 1 bar de O₂. In Figura 2.8 sunt prezentate rezultatele analizei AFM si XRD pentru multistraturile de tip PZT / BT@CZFO / PZT / $\text{SrRuO}_3(20\text{nm})/\text{SrTiO}_3(100)$. Rugozitatea medie a suprafeței determinata din analiza AFM este RMS= 19.05 nm iar difractograma indica cresterea epitaxiala a acestor multistraturi cu structura PZT tetragonala cu parametric de retea $a=3.934 \text{ \AA}$ si $c=4.111 \text{ \AA}$.

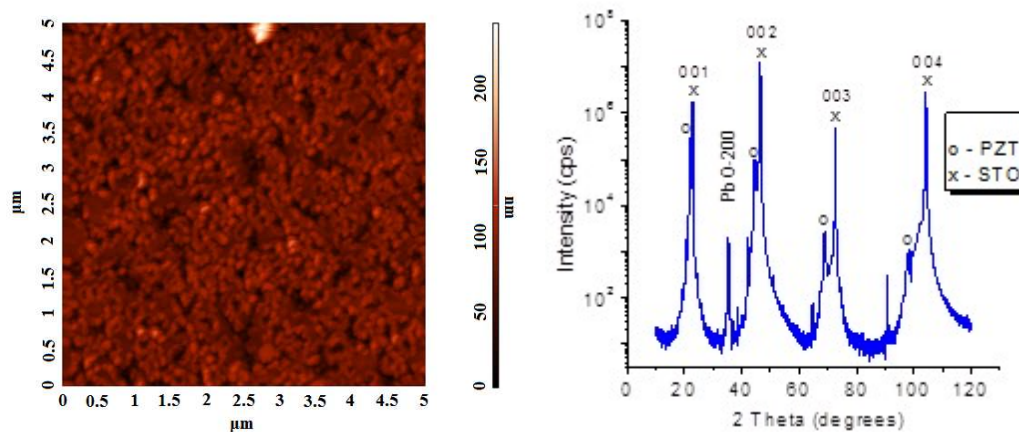


Figura 2.8. Rezultatele masuratorilor AFM si XRD pe structura multistrat raportata in Tabelul 2.1.

In cadrul activitatii **A.1.12** (INCFM), s-au efectuat testari privind metodele cele mai convenabile de preparare a structurilor oxidice nanocompozite tip oxid magnetic diluat (ZnO sau TiO₂) cu nanoincluziuni magnetice pentru aplicatii de senzori magnetici, avandu-se in vedere atat alegerea precursorilor de puritate inalta pentru fabricarea nanocristalelor de ZnO/TiO₂ cat si sinteza de pulberi formate din nanocristale oxidice ZnO cu dimensiuni de pana in 30 nm prin metoda sol-gel si cu un control strict al parametrilor de procesare. Studiile efectuate au aratat

ca morfologia pulberii de ZnO pur (nedopat) obtinuta prin metoda hidrotermala prezinta aglomerari de cristale aciculare (Fig. 2.9a), neadecvate decorarii ulterioare cu nanoparticule magnetice. Mai mult, in metoda hidrotermala se folosesc temperaturi joase, 200°C, care presupune o eventuala instabilitate in procesul de decorare cu particule magnetice.

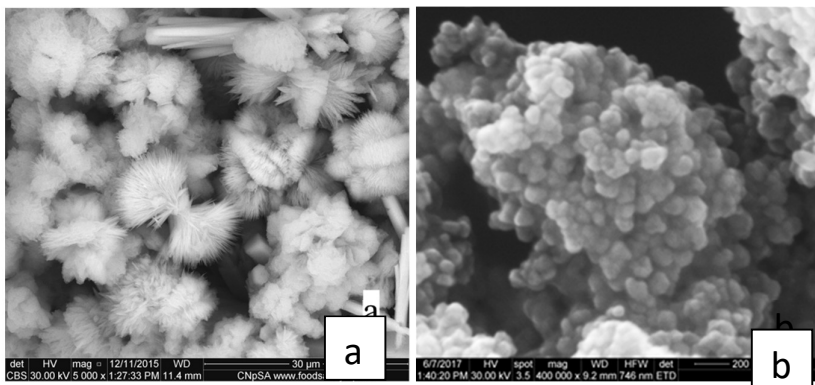


Fig.2.9 Imagini SEM: (a) Pulbere obtinuta prin metoda hidrotermala, (b) Pulbere obtinuta prin descompunerea termica a propionatului de Zn.

Sinteza pulberii de ZnO prin descompunerea termica a propionatului de Zn s-a dovedit mai potrivita pentru scopul urmarit. Astfel mai intai a fost obtinut propionatul de Zn ($C_6H_{10}O_4Zn$) prin dizolvarea acetatului de Zn ($[Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O]$) in acid propionic ((CH_3CH_2COOH)) (puritate >99%, Merck). Masuratorile TG/DSC arata ca la incalzire propionatul de Zn urmeaza trei etape de descompunere. In prima etapa, 25°C - 217°C, are loc procesul de deshidratare a propionatului de Zn insotit de o pierdere in masa inregistrata la 100°C in TG si de un maxim endotermic in DSC. In a doua etapa are loc procesul de topire a $C_6H_{10}O_4Zn$ caracterizat de un maxim endotermic in DSC la aproximativ 217°C. Cu cresterea in continuare a temperaturii se observa un efect exotermic intens insotit de o pierdere semnificativa in masa, iar la 350°C apare descompunerea propionatului de Zn cu formarea ZnO. Ca urmare s-a ales temperatura de 400°C pentru tratamentul termic final. Au fost folosite doua metode de sinteza a nanoparticulelor de ZnO: in metoda 1 (pulberea ZnO-1) s-a folosit o concentratie mai mica a solutiei si o viteza mai mare de incalzire in intervalul 200°C - 400°C fata de metoda 2 (pulberea ZnO-2). Pulberea obtinuta prin descompunerea termica a propionatului de Zn a fost tratata termic timp de aproximativ 20 min la 400°C (temperatura maxima la care se mai poate obtine dimensiunea de particola sub 30 nm (Fig. 2.9b)).

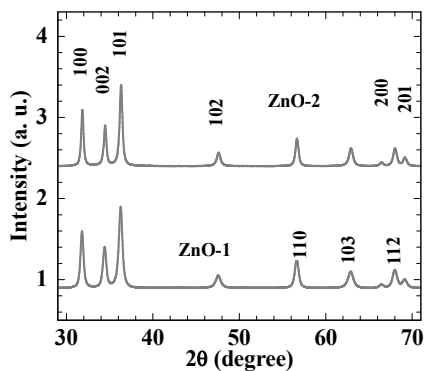


Fig.2.10. Curbe XRD obtinute pe pulberile ZnO-1 si ZnO-2

Masuratorile XRD au pus în evidență structura de tip wurtzit a ZnO (Fig. 2.10) pentru pulberile ZnO-1 si ZnO-2. In mod corespunzator, spectrul FTIR pentru ambele pulberi releva o banda in intervalul $500 - 600\text{ cm}^{-1}$ atribuita modului de vibratie Zn - O a oxidului de zinc. Dimensiunea de cristalit determinata din XRD este de 20 nm pentru ZnO-1 si 29 nm pentru ZnO-2. Fig. 2.9b releva particule de forma sferoidala (separate sau formand aglomerari) avand dimensiunea medie de 20 nm, apropiata de dimensiunea de cristalit determinata din XRD.

Urmatoarea activitate (A.1.13) a constatat in studii de analiza termica, structurala, morfologica, a starilor de defecte si a comportamentului magnetic prin TG/DTA, SEM/EDX, FTIR, fotoluminiscenta si masuratori magnetice (SQUID) pe pulberile de ZnO obtinute mai sus si pe e nanocompozite dopate cu ioni ai metalelor de tranzitie (MT).

In pulberile de ZnO nedopate, caracteristicile de fotoluminiscenta nu depind de metoda de preparare (similar pe ZnO_1 si pe ZnO-2), in timp ce proprietatile feromagnetice sunt mult mai accentuate in proba ZnO-1 (Fig.2.11).

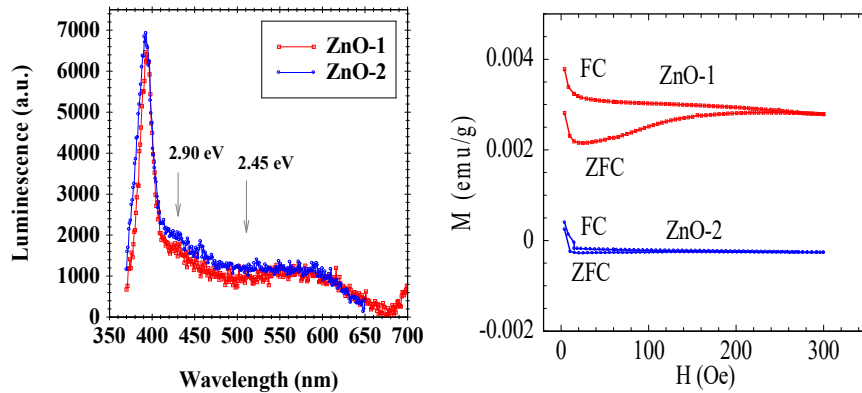


Fig.2.11. Fotoluminiscenta excitata la 295 nm (stanga) si curbe ZFC-FC (dreapta) pentru pulberi de ZnO nedopate.

Pulberile ZnO dopate cu Ni ($Zn_{1-x}Ni_xO$, $x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01$ and 0.03) au fost preparate prin metoda descompunerii termice cu rata mare de variatie a temperaturii (metoda 1) iar pulberile dopate cu Fe ($Zn_{1-x}Fe_xO$, $x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01$) au fost preparate prin metoda descompunerii termice cu rata mai scazuta de variatie a temperaturii (metoda 2). Acetatul de Ni se dizolva mult mai bine decat acetatul de Fe in acidul propionic si a fost mai simplu de obtinut ZnO dopat cu Ni. Cu cresterea concentratiei de Ni morfologia se modifica de la nanoparticule separate sau aglomerari de nanocristale la blocuri de particule columnare. Dimensiunea de cristalit si microtensiunea cresc iar axa c si volumul celulei (V_c) descresc cu cresterea concentratiei de Ni. Dimensiunea de cristalit creste de la 27 nm pentru 0.0025at.% Ni la 41 nm pentru 0.03at.% Ni. Spectrele de fotoluminiscenta indica ca dopajul cu Ni imbunatateste emisia la 410 nm (2.9 eV) asociata cu Zn si diminueaza emisia la 520 nm (4.5 eV) asociata cu V_o . Toate pulberile dopate cu Ni sunt feromagnetice la temperatura camerei (RTFM); magnetizarea de saturatie creste cu cresterea concentratiei de Ni – de la 0.0078 emu/g pt 0.0025Ni la 0.021 emu/g pt 0.01Ni (0.03at.% Ni prezinta pragul de saturatie). Astfel de date sunt prezentate in Fig. 2.12, iar unele rezultate sunt sumarizate in Tabelul 2.2. S-a demonstrat ca : (1) Ni influenteaza termodinamica de crestere a ZnO; (2) proprietatile ZnO-Ni sunt determinate de procesarile de non-echilibru care au produs o concentratie mare de defecte native donoare, Zn_i si V_o ; (3) RTFM este dependenta atat de prezenta defectelor native cat si de concentratia de Ni.

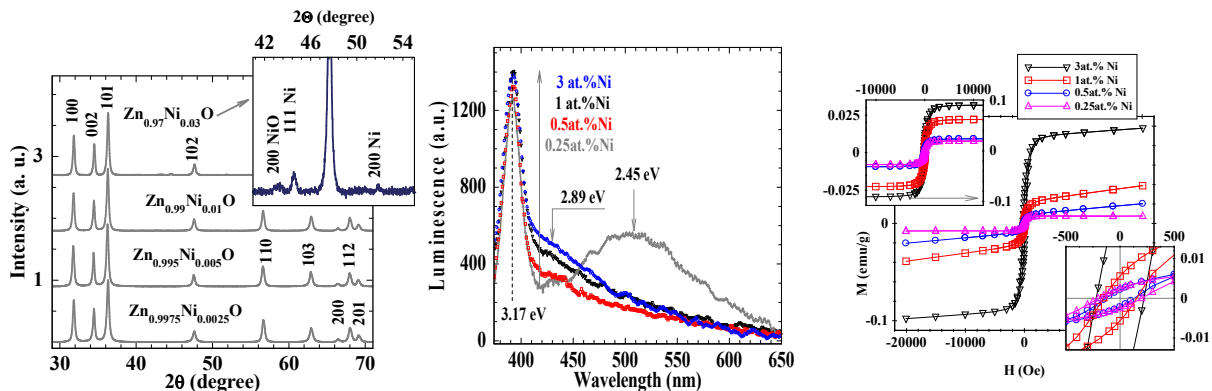


Fig.2.12. Difractograme (stanga), curbe de fotoluminiscenta (mijloc) si cicluri de histerzis (dreapta) pe probe dopate cu Ni

Nanocompozitele cu nanoclusteri de Fe prezinta caracteristici magnetice si de fotoconducție mult mai scazute decat in cazul decorarii cu Ni. In concluzie, prezenta defectelor native in ZnO-Ni obtinut prin metoda 1 joaca un rol important in cuplajul ferromagnetic intre ionii metalului de tranzitie.

Proba	XRD						Magnetization		
	a (Å)	c (Å)	Micr ostr a in (%)	V_c (Å ³)	Crystallit e size (nm)	c/a	M_s (emu g ⁻¹) ¹	H_c (Oe)	M_r (emu g ⁻¹)
NiO-1	3.2495	5.2110	0.315	47.652	20.40	1.603	0.0043	75	0.0021
Zn _{0.9975} Ni _{0.0025} O	3.2496	5.2084	0.123	47.632	27.0	1.602	0.0078	199.9	0.0025
Zn _{0.995} Ni _{0.005} O	3.2498	5.2071	0.129	47.626	31.6	1.602	0.0092	136.0	0.0021
Zn _{0.99} Ni _{0.01} O	3.2505	5.2049	0.132	47.627	35.2	1.601	0.0221	136.2	0.0056
Zn _{0.97} Ni _{0.03} O	3.2506	5.2039	0.173	47.620	41.3	1.600	0.0900	221.3	0.0268
NiO-2	3.2495	5.2089	0.220	47.632	29.2	1.603	0.00036		
Zn _{0.99} Fe _{0.01} O							0.006	23.5	0.001

Tabelul 2.2. Date extrase din masuratorile XRD si magnetice.

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 2 a furnizat urmatoarele rezultate:** 4 rapoarte stiintifice (investigatii privind obtinerea si caracterizarea optica, structurala, magnetica si magneto-optica a materialelor nanocompozite vitroceramice fosfotelurice, obtinere si caracterizari preliminare de structuri test pentru matrici fotodetectori pe baza de nanocristale de Ge in oxizi, testari de metode de preparare a structurilor feroelectrice oxidice cu incluziuni magnetice, testari de metode de preparare a structurilor oxidice nanocompozite tip oxid magnetic diluat cu nanoincluziuni magnetice), 2 baze de date (tipuri de sticle teluritice si caracteristici si respectiv 7 retete de preparare sticle fosfotelurice) 1 schema flux tehnologic obtinere sticle fosfoteluritice, 1 fisa de material cu caracteristicile sticlor fosfoteluritice investigate, 2 fise de produs/retete de preparare pentru obtinerea de produse test pentru matrici de fotodetectori pe baza de nanocristale de Ge in oxizi de tip SiO₂ si TiO₂, s-a elaborat 1 reteta si s-au obtinut probe multistrat test de tipul filme feroelectrice cu incluziuni nanoglobulare ferimagnetice prin metoda PLD-MAPLE, s-a selectat 1 metoda convenabila de preparare a nanostructurilor de ZnO diluat magnetic (preparare si caracterizare pe 2 probe) si au fost raportate 2 procedee/retete de obtinere de nanopulberi de ZnO dopate cu clusteri de Ni si respectiv Fe (5 probe preparate si caracterizate). De asemenea a fost publicat 1 articol ISI si 3 articole ISI au fost trimise spre publicare, iar rezultatele au facut obiectul a 3 prezentari la conferinte internationale. Au fost angajati 3 tineri cercetatori (1 la INCDFM, 1 la IMT si 1 la INOE2000), urmand ca in ianuarie sa mai fie angajat un tanar cercetator la INFLPR.

In cadrul proiectului 3, implicand partenerii INCDFM, UDJ-Galati, UBB, IFT - Iasi, prima etapa s-a focalizat pe elaborarea strategiilor de fabricatie, caracterizare si testare de nanocompozite magnetice si benzi nanocristaline sau amorfe tratate termic care constitue materialul pentru realizarea de magneti permanenti fara pamanturi rare si magneti rezistenti la coroziune si temperaturi ridicate. Exceptand activitatea manageriala privind stabilirea sistemului de management/comunicare si a traseelor de interconectivitate intre activitatile partenerilor cu evidentiarea riscurilor si a masurilor de eliminare a acestora (**A1.14.**), la care si-au adus contributiile toti partenerii, restul sunt distribuite pe parteneri si reprezinta activitati de cercetare-dezvoltare.

Activitate (**A1.15**) s-a focalizat pe investigatii si experimentari privind obtinerea de magneti permanenti rezistenti la coroziune si temperaturi ridicate pe baza de faza magnetica dura L10 de tip Fe-Pt (INCDFM). Magnetii permanenti pe baza de FePt prezinta avantaje insemnate fata de magnetii permanenti traditionali cu pamanturi rare. In afara de a poseda caracteristici magnetice comparative cu cele din clasa Nd-Fe-B sau SmCo₅ (produs energetic maxim elevat, coercitivitate insemnata, anizotropie magnetocristalina ridicata), sistemul de magneti pe baza de FePt prezinta o rezistenta foarte mare la coroziune, poate fi utilizat in conditii de operare extreme (motoare ale turbinelor eoliene, motoare avioane) si au o temperatura Curie mult ridicata fata de competitor. Mecanosinteza este o tehnica ce permite realizarea de aliaje de inalta omogenitate, cantitati mari pot fi astfel produse (zeci de grame), spre deosebire de metodele chimice ce implica productii de ordinul miligramelor la o sinteza. In plus, metodele de aliere prin mecosinteza nu implica instalatii si procedee tehnologice complicate si costisitoare si nici utilizarea de precursori chimici generatori de noxe in mediul inconjurator.

Compusi intermetalici de tip FePt avand compozitiile nominale $Fe_{53}Pt_{47}$ si respectiv $Fe_{55}Pt_{45}$ au fost produsii prin macinare in moara planetara, in vialuri corespunzatoare cantitatii de material de sinteza. Pentru mecanosinteza s-au utilizat pulberi elementale de Pt (99.9+%, 325 mesh, Alfa Aesar) si Fe (99.9+%, iron powder spherical < 10 μm , Alfa Aesar) in proportie (procente atomice) $Fe_{53}Pt_{47}$ si $Fe_{55}Pt_{45}$. S-a folosit o moara planetara Retsch PM400 iar vasele de reactie din otel inox au avut capacitatea de 125 ml fiecare. Amestecul de pulberi constituate a avut aproximativ 3.3 g. Drept bile pentru macinare s-au folosit: 1 sfera de otel inox de 20 mm diametru impreuna cu 8 sfere de 10 mm, rezultand un raport masic: masa bile / masa pulberi constituate de 20:1. Macinarea s-a facut in mediu umed de hexan. S-au efectuat cicluri de macinare de 10 min macinare urmate de 3 min de pauza rezultand un timp total efectiv de macinare de 8 ore iar frecventa de macinare a fost de 350 rpm. Pulberile au fost procesate in glove box MBraun Labstar (Fig.3.1) cu argon purificat (< 1 ppm O_2 , < 1 ppm H_2O) atat la incarcarea vialurilor cu pulberile constituate cat si la extragerea pulberilor macinate. Pulberea obtinuta imediat dupa macinare a fost investigata structural utilizandu-se difractia de radiatie X. Difractograma obtinuta (Fig. 3.1) prezinta linii largi de difractie ceea ce indica o dimensiune mica de cristalit si un grad ridicat de dezordine al structurii cristaline. Liniile observate sunt indexate prin programe de rafinare tip Rietveld si identificate ca apartinand fazei cubice cu fete centrate A1. Ulterior, pentru obtinerea fazei FePt tetragonala, pulberile macinate au fost tratate in flux de argon 5.0 (100 ml/ min) la temperaturi de 500°C si 400°C, timp de 1h, pentru probele $Fe_{53}Pt_{47}$ si $Fe_{55}Pt_{45}$

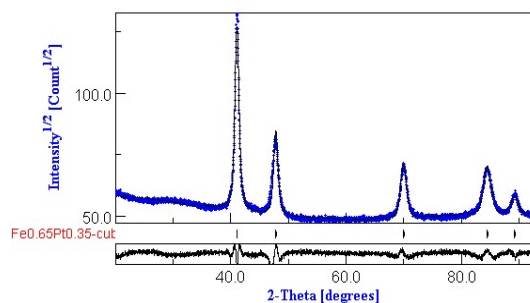


Fig. 3.1 Spectrul XRD pentru $Fe_{53}Pt_{47}$ pulbere obtinuta imediat dupa macinare.

respectiv. Masuratorile de difractie ulterioare dovedesc obtinerea fazei tetragonale L10 dorite cu caracteristici de magnet dur si puritate ridicata in cazul compozitiei $Fe_{53}Pt_{47}$ tratata la 500°C timp de 1h. Liniile de difractie sunt relativ inguste ceea ce indica o crestere a dimensiunii cristalitelor si o reducere a gradului de dezordine al structurii cristaline in comparatie cu proba imediat dupa macinare care nu a fost tratata termic.

Urmatoarea activitate **(A1.16)** (INCDFM) a abordat metodele de procesare pentru stabilizarea fazelor magnetic dure metastabile (Co-Zr-X) preparate prin topire in arc electric a metalelor constituate si tratamente mecanice si termice ulterioare. Obtinerea de noi magneti permanenti

fara pamanturi rare este o noua provocare in domeniul materialelor magnetice, aliajele de tip Co-Zr bogate in Co sunt o solutie care trebuie exploatata avand in vedere potentialele proprietati de magnet dur. Efectele micro-alierii cu diferite elemente asupra structurii si stabilizarii fazei magnetice dure Zr_2Co_{11} in aliaje de tip Zr-Co au fost analizate in trecut si s-a demonstrat ca faza Zr_2Co_{11} prezinta structura non-cubica cu anizotropie ridicata si poate fi stabilizata prin substituirea partiala a Co cu diferite elemente. Pentru a evidenta modul in care elemente cu raza atomica mica / mare stabilizeaza faza magnetica dura s-au realizat substitutii de pana la 5% cu elementele de aliere Mo, C, B, Cr. Proprietatile magnetice si structurale ale noilor aliaje $Zr_{18}Co_{77}Cr_3X_2$ (X = C, B, Mo) preparate prin topire in arc electric au fost analizate si comparate cu cele ale aliajului original $Zr_{13}Co_{87}$. Esantioane din aliajele $Zr_{13}Co_{87}$ si $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ au fost supuse deformarii plastic severe (SPD), pentru a studia efectele SPD asupra structurii si proprietatilor magnetice. Substitua cu Mo, elementul cu cea mai mare raza atomica a elementelor alese de noi, duce la aparitia fazei romboedrale Zr_2Co_{11} , cu proprietati magnetice dure. SPD duce la diminuarea fazei dure si cresterea fazei magnetice moi Zr_6Co_{23} cu structura cubica in $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$, in timp ce in aliajul $Zr_{13}Co_{87}$ deformarea severa duce la aparitia fazei cu proprietati magnetice dure. S-au elaborat primele loturi de materiale-test: aliajele $Zr_{18}Co_{77}Cr_3X_2$ (X = Cr, C, B, Mo) si $Zr_{13}Co_{87}$ (pe care l-am ales avand cea mai apropiata compozitie de a fazei Zr_2Co_{11}), preparate sub forma masiva, prin topire in arc electric a elementelor de mare puritate (99,99%), in atmosfera de argon). Acestea au fost caracterizate folosind difractia de Raze X pentru identificarea fazelor cristaline si prin magnetometrie pentru a corela datele structurale cu proprietatile magnetice, urmarindu-se identificarea fazelor cu anizotropie magnetica uniaxiala. Aliajele a fost notate astfel: $Zr_{13}Co_{87}$ - ZrCo, $Zr_{18}Co_{77}Cr_3C_2$ - CrC, $Zr_{18}Co_{77}Cr_3B_2$ - CrB si $Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$ - CrMo. Difractogramele de raze X inregistrate pentru ZrCo, CrC si CrB (Fig. 3.2A) dezvaluie coexistenta fazelor magnetice moi Zr_6Co_{23} cubica si hexagonala bogata in Co cu faza magnetic dura de interes Zr_2Co_{11} cu simetrie ortorombica. Pe baza rafinarilor Rietveld ale spectrelor de difractie utilizand codul MAUD, a fost detectata o

cantitate mica de faza magnetica dura cu structură romboedrică (aproximativ 5%) in proba CrMo, in plus fata de faza magnetica principala $Co_{2.23}Zr_{0.77}$ cu structura cubica (grupul de simetrie Fd-3m, constanta de retea $a=0.6857(5)$ nm și dimensiunea cristalului de 23 (2) nm) și de faza minoritara bogata in Co cu structura hexagonala (grupul P63 / mmc) - cu dimensiunea cristalului mai mică de 10 (1) nm . Prezența intr-o cantitate mica, dar nu neglijabila a fazei romboedrale magnetic dura este dovada faptului că aliajul CrMo este un precursor bun pentru obtinerea unui material magnetic dur, fara pamanturi rare. In continuare, probele obtinute prin topire in arc electric au fost deformate plastic sever de catre partenerul de proiect, UDJG. Asa cum va fi descris in activitatea A1.17, aceasta procedura presupune aplicarea unei presiuni la un capat al probei in acelasi timp cu miscarea de rasucire aplicata la celalalt capat al probei. Se defineste marimea numita gradul de deformare, $\varepsilon_z = \ln \frac{h_0}{h_1}$, unde h_0 este înălțimea

inițială, h_1 este inaltimea dupa SPD (procedura de deformare plastica severa). In proba ZrCo deformarea severa $\varepsilon = 0.13$ are efecte benefice asupra cresterii fazei romboedrale si a fazei cu structura ortorombica. Efectul unei deformari mai mari $\varepsilon = 4.11$ este vizibil in aliajul CrMo: picurile scad in intensitate, devin mai largi, ca urmare a reducerii dimensiunilor de cristalit, iar faza cubica Zr_6Co_{23} devine cea dominanta (Fig. 3.2a).

In Fig. 3.2b sunt prezentate dependentele de temperatura ale magnetizarii masurate in 2T pentru aliajele ZrCo, CrC si CrMo si pentru ZrCo si CrMo deformate plastic sever (SPD) cu deformarile $\varepsilon = 0.13$ si $\varepsilon = 2.03$ pentru ZrCo, si respectiv $\varepsilon = 4.11$ pentru CrMo. Sunt evidente cresterea magnetizarii probelor SPD cu gradul de deformare si creșterea foarte lenta a magnetizarii cu reducerea temperaturii, in special pentru aliajul de referinta, sugerand o temperatura Curie mult mai mare decat temperatura camerei. Curbele de histerzis masurate la 100K si 300K in domeniul de camp de la -80 la 80 kOe pe probele ZrCo, CrC și CrMo prezentate in Fig. 3.2c, arata o valoare ridicata la care se obtine saturatia magnetizarii. Aceasta tendinta sugereaza prezenta unei structuri de spin dezordonate, cu orientare aleatorie si cu anizotropie locala mare. Distributia energiilor de anizotropie

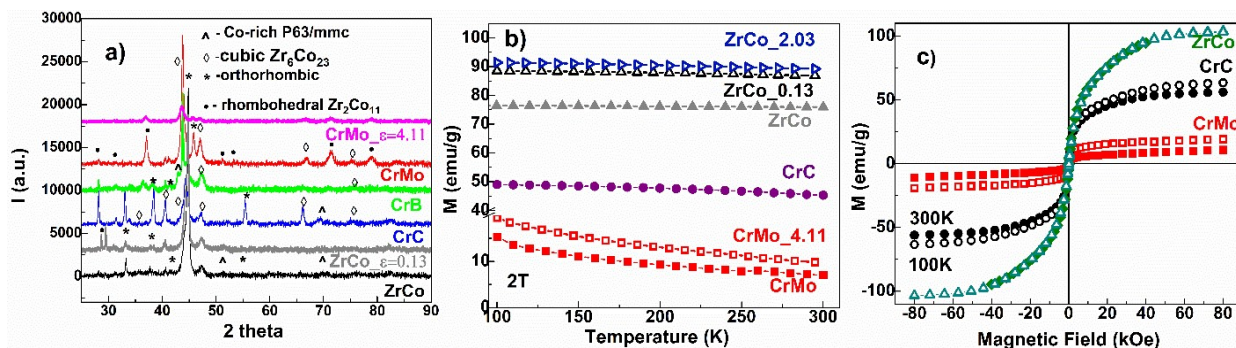


Fig. 3.2 (a) Difractogramele XRD inregistrate la temperatura camerei pentru aliajele obtinute si a probelor deformate sever ZrCo_0.13 si CrMo_4.11. (b) Dependenta de temperatura a magnetizarii la racirea in camp magnetic de 2T; Cu simboluri goale sunt reprezentate curbele M(T) pentru probele deformate sever. (c) Curbele de histerzis masurate la 100K (simbolurile goale) si 300K (simbolurile pline) in camp magnetic de la -80 kOe pana la 80 kOe pentru probele ZrCo, CrC si CrMo.

magnetica, care implica momente magnetice cu diferite axe de magnetizare usoara in diferite pozitii, caracterizeaza mecanismul anizotropiei magnetice aleatoare (RMA). Scaderea magnetizarii in aliajele CrC, CrMo sugereaza un cuplaj neparalel intre momentele magnetice ale Co și ale atomilor de substituție (Cr, C, B și Mo), dar și o interacțiune

Aliajul	Proba	h_0 [mm]	Axa mare [mm]	Axa mică [mm]	h_1	F kN	v rpm	ε
ZrCo	a	1.38	12	6.5	1.21	6	896	-
$Zr_{13}Co_{87}$	a''	1.38	12	6.5	1.21	13	896	0,13
	b	1.37	12	6.5				
	c	1.58	12	6.5				
	d	3.83	11	6.5		47	1796	2.03
$Zr_{18}Co_{77}Cr_3Mo_2$	a	6.12	11	6.5	0.1	47	1796	4.11

de schimb diferită de cea a Co pur. Prin urmare, valoarea ridicata a magnetizarii in proba ZrCo este cauzata de interacțiunea de schimb puternica datorata suprapunerii spatiale directe a paturilor 3d din aliaj, dar este mai mică

decat a Co pur datorita hibridizarii 3d-4d indusa de Zr. Hibridizarea difera in functie de elementul de substitutie, in celelalte probe adaugandu-se hibridizarea datorata substitutiilor de Cr, C, B și Mo. Din curbele de histerezis este evidenta descresterea magnetizarii cu cresterea razei atomice a elementului de substitutie. Dimpotriva, campul coercitiv creste cu cresterea razei elementului de substitutie. Curbele de histerezis de la temperatura camerei prezinta o magnetizare mai scazuta fata de cele masurate la 100K. Diminuarea magnetizarii la temperatura camerei poate fi justificată de fluctuatiile magnetice crescute datorate cresterii temperaturii. Valorile campului coercitiv sunt mici, variind, in functie de elementele de substitutie, de la 20 Oe pentru ZrCo pana la 150 Oe pentru proba CrMo, la temperatura camerei. Campul coercitiv este cu un ordin de marime mai mare in proba CrMo comparativ cu celelalte probe. Difractia de Raze X pe aceeași proba evidentiaza prezenta fazei romboedrale Zr_2Co_{11} magnetic dura. Deci, am demonstrat că substituția cu Mo, elementul cu cea mai mare raza atomica dintre elementele de substitutie utilizate, este responsabila de aparitia fazei romboedrale, cu proprietati magnetice dure. In urma deformarii severe (SPD) magnetizarea probei ZrCo se satureaza mai usor, iar campurile coercitive cresc. Astfel, pentru ZrCo la temperatura camerei, campul coercitiv creste de la 20 Oe la 225 Oe, dupa un grad de deformare de 0.13, explicabil prin aparitia fazei cu structura romboedrica, cu proprietati magnetice dure care apare in urma deformarii severe. In schimb deformarea severa (SPD) cu un grad de deformare $\varepsilon = 4.11$ pentru proba CrMo duce la o scadere a campului coercitiv de la 150 Oe la 70 Oe, fapt explicabil prin cresterea fazei magnetice moi Zr_6Co_{23} cu structura cubica. Comportarea magnetizarii in campuri magnetice mari (faptul ca saturarea magnetizarii este dificil de atins) si prezenta fenomenului RMA (anizotropie magnetica aleatoare) arata ca materialul este un bun precursor pentru obtinerea de magneti permanenti si poate fi folosit ca un substitut al magnetilor bazati pe pamanturi rare, dupa o prelucrare adecvata.

Activitatea **A1.17** (UDJG) a presupus adaptarea parametrilor de prelucrare prin deformare plastica severa a aliajelor pentru obtinerea de aliaje nanostructurate de tip Zr-Co. Cheia procesului de deformare plastica severa de torsiune la presiune inalta cu viteza mare (**HSHT**), este deformarea plastica simultana prin torsiune și presiune a materialului. Acest lucru se desfasoara la o temperatura suficient de mare pentru ca deformarea plastica să se

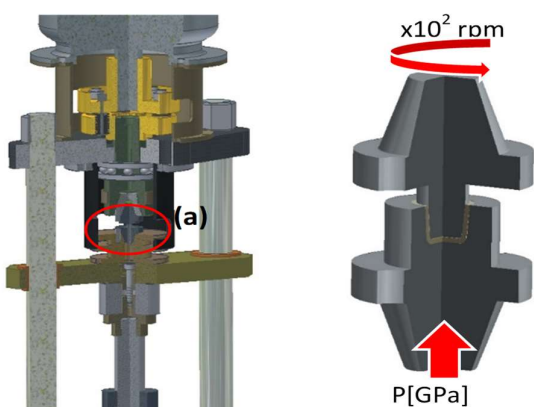


Fig.3.3 Ansamblul HSHPT cu (a) detaliu de fixare și ghidare a poansonului inferior

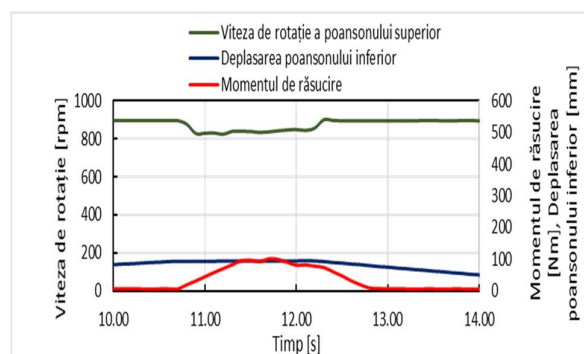


Fig.3.4. Variația momentului de răsucire și a vitezei de rotație a poansonului superior respectiv deplasarea poansonului inferior la deformarea plastica severa a aliajului Zr13Co87 in stare turnata

produca. Procesul de deformare are loc intre un poanson superior in miscare de rotatie si un poanson inferior care nu se roteste dar care se deplaseaza pe verticala sub actiunea unei forte care sa determine in proba o presiune de ordinul GPa. Caldura se genereaza in sistem datorita frecarii care apare intre proba si poansonul superior. Poansonul superior se poate roti cu o viteza de rotatie de la cateva rotatii pe minut (HPT clasic) la aproape doua mii de rotatii pe minut – HSHPT. Prototipul experimental HSHPT (Fig. 3.3) este compus din: sistem electro-mecanic pentru antrenarea in miscare de rotatie; sistem mecano-hidraulic pentru dezvoltarea fortei axiale de comprimare; sistem de achizitie si prelucrare a datelor; sistem de senzori pentru controlul deplasarii poansonului inferior si evaluarea efectului termic al deformarii. Parametrii HSHPT pot fi reglati in limite foarte largi, permitand deformarea plastica severa a unei game largi de material, chiar a celor greu deformabile. Cu ajutorul unei interfete programabile se pot regla: viteza de rotatie a poansonului superior, cursa poansonului inferior si prin aceasta gradul de deformare aplicat probei, se poate masura temperatura probei, respectiv se poate monitoriza continuu momentul de răsucire

aplicat asupra probei dar si variația forței aplicate in sistemul HSHPT. Proiectarea sculelor SPD a fost făcută astfel incat acestea sa corespunda solicitărilor mecanice mari care apar in timpul deformării plastice severe HSHPT. Matritele si poansoanele au fost proiectate cu o zona activă si o zona de prindere conica care sa asigure centrarea acestora in timpul deformării dar si transmiterea de forte si momente de torsiune mari (Fig. 3.3).

Esantioane din probele masive ale aliajelor Zr₁₃Co₈₇ și Zr₁₈Co₇₇Cr₃Mo₂ au fost supuse SPD. Parametrii aleși pentru deformarea plastică severă a primei probe din aliajul Zr₁₃Co₈₇ au fost: viteza de rotație a poansonului superior 896 rotații pe minut iar forța cu care s-a acționat poansonul inferior a fost de 6 kN. Experimentul programat cu parametrii de mai sus nu a condus la deformare plastică severă. S-a repetat experimentul crescând forța de deformare la valoarea de 13kN. Proba (Zr₁₃Co₈₇ a) a înregistrat o deformare plastică de la h₀= 1,38 mm la h₁=1.21 mm (gradul de deformare ε=0,13) (Fig. 3.4). Alte esantioane din aceeași proba au fost deformate sever la viteze de rotație mai mari (1796 rpm) fiind indusa astfel o cantitate mai mare de energie in sistem, sub formă de caldură. Acest lucru conduce la scaderea rezistentei la deformare a aliajului la valori care sa permita deformarea plastica chiar si plecand de la starea turnata caracterizata de o plasticitate redusa. Cu acest regim probele din aliajul Zr₁₃Co₈₇ pot fi deformate plastic sever direct din stare turnată. Gradul de deformare la care a fost supusă esantionul Zr₁₃Co₈₇ d a fost de 2.03. Pentru proba Zr₁₈Co₇₇Cr₃Mo₂ acest regim este mult prea agresiv, ceea ce a condus la fragilizare avansată si spargere. Cateva volume de metal au fost totusi prinse in proces si deformate plastic la grosimi in jur de 0.1 mm (ε =4.11). Caracterul fragil al acestui aliaj recomanda o presiune mult mai redusa decat in cazul precedent. In urma acestor rezultate, am constatat ca probele pentru SPD trebuie să aiba o inaltime suficient de mare, recomandam ca valoarea inaltimei probei sa fie de 4-5 mm, probele pot fi si sub formă de calotă sferica. Vom continua procesul HSHPT astfel incat sa obtinem deformare plastica cu un grad de deformare mare care sa garanteze o structura fina. Se recomanda ca forța aplicata pe poansonul inferior sa fie in jur de 40kN, iar viteza de rotație a poansonului superior sa fie in jur de 1800 rpm. Aplicarea forței se va face pe cel puțin trei paliere intermediare, respectiv 10, 20 și 30 kN, pentru ca încălzirea să se facă mai lent și să evite fragilizarea avansata in timpul SPD. Pentru aliajul Zr₁₈Co₇₇Cr₃Mo₂ forța nu va depasi 20 kN dar viteza de rotație se va pastra aceeași respectiv 180rpm. In viitor, pentru conservarea structurii ultrafine obtinuta prin SPD si evitarea procesului de recristalizare intentionam sa rscim proba cu apă la finalul procesului.

Activitatea **A.1.18** (UBB) a presupus stabilirea parametrilor de macinare mecanica(energie de macinare, numar si dimensiune bile, grad de umplere) teste de macinare pe aliaj Co₈₂Zr₁₂ si Co₈₀Fe₂Zr₁₂. S-a urmarit stabilizarea fazei magnetice de tip Co₁₁Zr₂ in probe obtinute prin alierea mecanică (MA) a pulberilor elementale. In acest scop s-au folosit doua compozitii de start: compozitia Co₈₂Zr₁₂ si compozitia Co₁₁Zr₂, cea de-a doua compoziție urmeaza sa fie folosita ca precursor al compozitiei Co₈₀Fe₂Zr₁₂ (aceasta urmand a fi obtinuta prin adaos de aliaj Fe-Co). Macinarea s-a efectuat cu o moară planetara Fritsch Pulverisette 4, pulberea fiind introdusa in vialuri de otel de 80 ml impreuna cu 9 bile de otel de 15 mm. Condițiile de macinare: raportul dintre viteza de rotație a discului si viteza de rotație

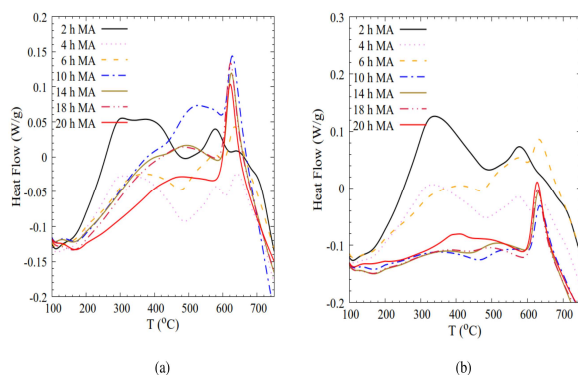


Fig. 3.5. Curbe DSC pentru pulberile Co₁₁Zr₂ (a) si Co₈₂Zr₁₂ (b) la diferiti timpi de aliere mecanica (MA)

relativa a vialurilor a fost $\Omega/\omega = 333/900$ rpm, energia de macinare 77 mJ/bila cu o putere totala de 5 W, un raport de greutate intre bile si pulbere de 10: 1 si un grad de umplere de 1/2. Formarea fazelor magnetice a fost testata la timpi de macinare de pana la 20 de ore, urmate de tratamente termice corelate cu analizele termice (DSC). Pe masura cresterii timpului de macinare, pulberile prezinta maxime de difractie din ce in ce mai largi, la timpi mari de macinare (dupa 20 h) pulberile devenind complet amorse. In urma tratamentelor termice, pe langa faza ortorombica Co₁₁Zr₂, favorizata in probele cu exces de Co, sunt prezente si alte faze din sistemul Co-Zr.

Fig.3.5. (masuratori DSC) prezinta doua temperaturi de tranzitie de faza, a Co (400 °C) și a Zr (630 °C), care scad pe masura cresterii timpului de MA. La 20 h MA este preponderenta tranzitia de la 600 °C si o detensionare foarte larga la temperaturi mai scazute. Studiile de structura prin difracție de raze X (XRD) (Fig. 3.6) arata, pe masura cresterii timpilor de MA, o diminuare a picurilor pulberilor de start si o amorfizare progresiva a pulberilor. Probele au fost tratate termic la 1030 °C timp de 7 zile si racite lent (TT) pentru omogenizare, apoi o parte din pulbere a fost retratata 1 ora la aceiasi temperatura si racita brusc in apa (TT+Q). Tratamentele termice conduc la probe multifazice. Proba cu exces de Co are un continut mai mare al fazei $Co_{11}Zr_2$ -ortorombica decat a fost obtinut in probele cu compozitia stoichiometrică a fazei

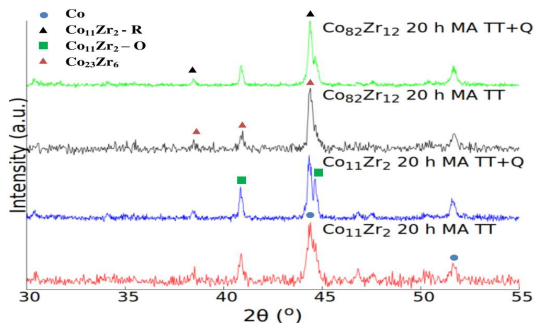


Fig. 3.6 Difractograme XRD pentru $Co_{11}Zr_2$ si $Co_{82}Zr_{12}$ macinate 20 h si tratate termic

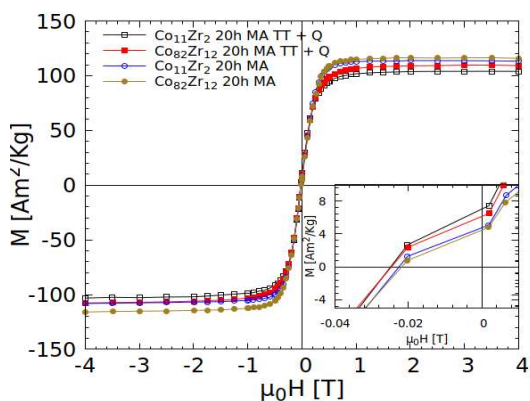


Fig. 3.7 Curbe de demagnetizare pentru pulberile $Co_{11}Zr_2$ si $Co_{82}Zr_{12}$ 20 h MA, macinate (MA) si respectiv macinate si tratate termic (MA TT+Q)

magnetic dure $Co_{11}Zr_2$. Comportarea magnetica, studiata din curbele de demagnetizare, nu prezinta diferente semnificative intre cele doua compozitii studiate (Fig. 3.7). Se observa ca in urma tratamentului termic coercivitatea probelor creste putin, de la 0.02 T, pentru probele macinate, pana la 0.025 T in cazul probelor tratate termic, in timp ce magnetizarea la saturatie scade. Pe de alta parte, datorita cresterii coercivitatii se observa o usoara crestere a magnetizarii remanente, ca urmare a formarii fazei magnetice $Co_{11}Zr_2$ in urma tratamentului termic. In etapa urmatoare se va urmări obtinerea fazei magnetice dure atat prin aliere mecanica la energii mai mari de impact cat si prin topire, urmata de adaos de Co si aliaj Fe-Co prin procesul de macinare mecanica.

In cadrul activitatii **A.1.19** Stabilirea influentei compozitiei asupra fazei magnetic dura LPT in aliaje de tip Mn-Bi

S-au preparat lingouri de aliaj cu compozitia $Mn_{100-x}Bi_x$ ($x = 48 \div 52$ % at.) prin metoda topirii in arc care au fost

Tabel 3.1. Compozitia procentuala a elementelor in aliaje si benzi „as cast” din analiza EDX

Compozitia procentuală (% at.) a elementelor introduse la aliere		Compoziție procentuală (% at.) analiza EDX - aliaje		Compoziție procentuală (% at.) analiza EDX - benzi	
Mn	Bi	Mn	Bi	Mn	Bi
48	52	45.5	54.5	45.3	54.7
49	51	47.3	52.7	47	53
50	50	48.8	51.2	48.6	51.4
51	49	49.7	50.3	49.5	50.5
52	48	51.5	48.5	51.2	48.8

transformate in benzi Mn-Bi prin tehnica raciri ultrarapide din topitura (Tabel 3.1.).

Se observa ca in compozitia lingourilor de aliaj, concentratia de Mn este cu pana la 2.5 % at. mai mica, datorita evaporarii acestuia in timpul topirii in arc. O pierdere suplimentară cu pana la 0.3 % at. apare si in procesul de preparare a benzilor datorita topirii inductive. Compozitia din aliaj respectiv, banda cea mai apropiată de compusul stoichiometric dorit 50-50 este obtinut in cazul alierii a 51% Mn cu 49 % Bi. Mai jos sunt prezentate curbele DSC pentru aliaje Mn-Bi (Fig. 3.8) respectiv benzile corespunzatoare in stare "as cast" (Fig. 3.9). Aliajele studiate prezinta doar picuri endotermice. Primul pic apare pentru toate compozitiile si reprezinta temperatura de topire a fazei eutectice $T_E = 262 \text{ }^\circ\text{C}$. Aceasta topire este urmata de doua transformări peritectice: (i) in care $\alpha\text{-MnBi}$ se transforma in faza $\beta\text{-MnBi}$ ($\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$) plus separarea unui lichid bogat in Bi la temperatura (T_{P1}) (care difera in functie de raportul Mn/Bi) si (ii) descompunerea lui $\beta\text{-MnBi}$ in Mn si Bi lichid care are loc la temperatura (T_{P2}). T_{P1} scade in timp ce T_{P2} creste gradual cu continutul de Mn in acord cu diagrama de faza a Mn-Bi.

In cazul benzilor, pe langa cele trei picuri endoterme care apar la aliaje, si care in acest caz sunt mai pronuntate, in intervalul 130 - 145 $^\circ\text{C}$ apare si un pic exotermic cel mai probabil datorita unei reorganizari feromagnetice a compusului Mn-Bi din asa numita new phase (NP) in $\alpha\text{-MnBi}$ faza feromagnetica cu structura hexagonală. Curbele DSC sugereaza ca temperatura de tratament necesara obtinerii fazei dorită (LPT), trebuie să fie mai mare decât T_E (262 $^\circ\text{C}$). Pentru a obtine faza pura $\alpha\text{-MnBi}$, benzile au fost tratate in vid (10^{-5} mbar), pentru diferite perioade de timp intre 10-30 h, la temperatura de 300 $^\circ\text{C}$. Temperatura si timpul de tratament sunt parametri cheie in obtinerea de materiale sub forma de benzi cu proprietati magnetic dure. Controlul acestor

Fig. 3.8 Curbe DSC pentru aliaje „as cast” Mn-Bi

Fig. 3.9 Curbe DSC pentru benzi „as cast” Mn-Bi

parametri este strans legat de formarea si evolutia dimensiunilor grauntilor cristalini. Tratamentul termic optim (20 h la 300 $^\circ\text{C}$) al benzilor de Mn-Bi a dus la o crestere semnificativă a valorii magnetizatiei de la 3 la 69.4 emu/g pentru

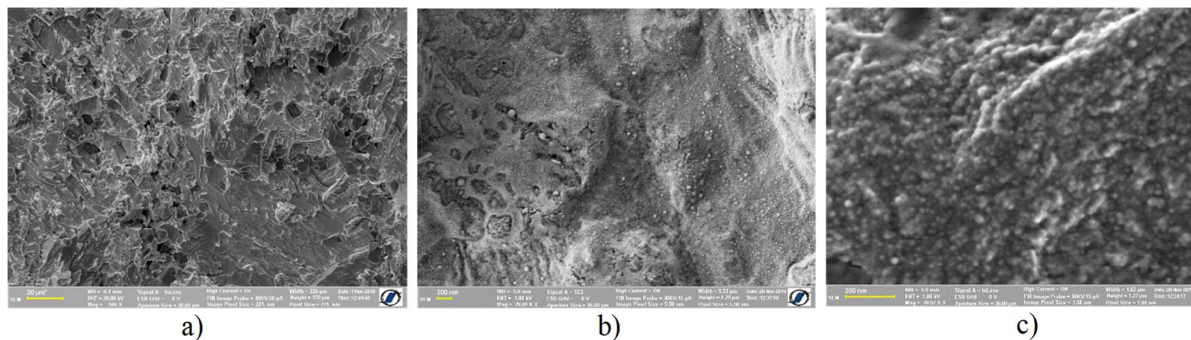


Fig 3.10 Imagini SEM pentru: aliaj(a), banda "as-cast" (b), respectiv band tratata termic 20 h la 300 $^\circ\text{C}$ (c) cu compozitia de start $\text{Mn}_{52}\text{Bi}_{48}$

benzi $\text{Mn}_{51}\text{Bi}_{49}$. Acest lucru poate fi explicat prin cresterea cantitatii de faza $\alpha\text{-MnBi}$, crestere confirmata de spectrele XRD. Structura benzilor "as cast" consta intr-un amestec de faza amorfa între 44.7-58.6 % și faze cristaline $\alpha\text{-MnBi}$, Mn și Bi. Tratamentul termic al benzilor Mn-Bi a dus la o crestere semnificativa a cantitatii de faza dorit $\alpha\text{-MnBi}$ si disparitia completa a fazei amorfe dar si la aparitia unor oxizi BiO si Mn_2O_7 a caror concentratie creste odata cu continutul de Bi respectiv Mn. Procentul fazelor si dimensiunea grauntilor cristalini pentru benzile tratate termic

sunt: 95 % fază α -MnBi cu dimensiunea graunților $d=18$ nm, 0.6 % -BiO, 2.4 Mn_2O_7 , 2 % alte impurități pentru banda $Mn_{48}Bi_{52}$, 96,8 % faza α -MnBi cu dimensiunea graunților $d=9$ nm, 0.8 % -BiO, 1.9 Mn_2O_7 , 0.5 % alte impurități pentru banda $Mn_{50}Bi_{50}$, 97.1 % - α -MnBi cu dimensiunea grăunților $d=9$ nm, 1 % -BiO, 1.1 Mn_2O_7 , 0.8 % alte impurități pentru banda $Mn_{52}Bi_{48}$. Prin urmare analiza difractogramelor de raze X sugerează ca raportul Mn/Bi din concentrația inițială a aliajului MnBi, are un impact major asupra formării fazei α -MnBi.

Figura 3.10 prezintă imagini SEM pentru: aliaj(a), banda "as-cast" (b), respectiv banda tratată termic 20 h la 300 °C (c), cu compoziția de start $Mn_{52}Bi_{48}$. Se observă că aceste imagini prezintă zone cu trei culori distincte: negru, gri deschis și gri închis. Analiza compoziției arată că aceste culori corespund elementelor Mn, Bi respectiv fazei α -MnBi. În figura 3.10 (a) existența zonelor negre certifică faptul că o parte din Mn nu s-a aliat. Se pare că rata de răcire a aliajului nu este suficientă pentru a preveni precipitarea Mn-ului. În cazul benzii "as-cast" corespunzătoare aliajului $Mn_{52}Bi_{48}$, microstructura prezintă zone mult mai mici de Mn înglobate în matrice de α -MnBi, mai mult decât atât se observă și o cantitate mică de Bi care conform diagramei de fază coexistă cu faza α -MnBi atunci când aliajul este răcit brusc sub temperatura T_E . Morfologia benzii $Mn_{52}Bi_{48}$ tratată termic 20 h, la 300 °C este omogenă prezentând o distribuție uniformă a fazei α -MnBi și o granulație de aproximativ 10 nm, în acord cu dimensiunea de 9 nm calculată prin intermediul analizei XRD. Proprietățile magnetice ale benzilor tratate sunt prezentate în Tab.3.2.

Tabel 3.2 Proprietăți magnetice (H_c , M_r , M_s) pentru benzile Mn-Bi tratate termic

Compoziție benzi	Timp de tratament (h)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r/M_s
$Mn_{48}Bi_{52}$	10	4.1	44.5	0.58
	20	5.3	48.7	0.58
	30	4.52	49.6	0.56
$Mn_{49}Bi_{51}$	10	4.8	58.8	0.58
	20	5.7	64.2	0.58
	30	5.65	65.2	0.49
$Mn_{50}Bi_{50}$	10	6	58.7	0.49
	20	6.2	65.4	0.50
	30	5.8	64.1	0.50
$Mn_{51}Bi_{49}$	10	5.6	55.3	0.52
	20	7.1	69.4	0.53
	30	5.8	66.3	0.50
$Mn_{52}Bi_{48}$	10	6.6	47.3	0.49
	20	7.4	53.1	0.52
	30	7.3	46.9	0.51

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 3** a furnizat următoarele rezultate: au fost elaborate peste 20 compoziții test pentru obținerea de fază magnetică dură (compoziții macinate pentru faza L10 de tip FePt, compoziții macinate de tip Co-Zr-X, aliaje topite în arc electric de tip Co-Zr-X și Mn-Bi, benzi solidificate ultrarapid de tip Mn-Bi), s-au prelucrat 6 probe prin deformare plastică severă, s-au elaborat 2 fișe tehnologice pentru obținere nanocompozite magnetice L10 Fe-Pt și benzi Mn-Bi, 1 fișă produs pentru Zr-Co cu substituție de Mo precum și proceduri de deformare severă pentru îmbunătățirea proprietăților de magnet dur și rețete și proceduri de preparare. De asemenea au fost publicate 1 articol ISI acceptat + 1 articol ISI în evaluare + 1 articol BDI în evaluare, iar rezultatele au făcut subiectul a 17 prezentări la conferințe internaționale. Au fost angajați 2 tineri cercetători (1 la UBB și 1 la INCDFM) și un al treilea urmand să-și înceapă contractul la IFT Iași în luna ianuarie. Cecurile prevăzute pentru vizitele cercetătorilor de la UDJG la INCDFM (**A1.20**) nu au fost consumate în acest an, vizitele urmand a avea loc în 2019.

În cadrul proiectului 4, implicând partenerii INCDFM și ARFT, prima etapă s-a focalizat pe stabilirea compozițiilor și a strategiilor de obținere a nanoparticulelor magnetice dispersate pentru actuatori și senzori magnetici, cu efectuarea unor preparări și caracterizări preliminare de nanoparticule magnetice, sisteme nanogranulare, nanocompozite și nanofluide magnetice. Exceptând activitatea managerială privind stabilirea sistemului de

management al proiectului si comunicare intre parteneri, planificare activitati comune, evidentierea riscurilor si procedee de eliminare a lor (**A1.21.**), la care si-au adus contributiile ambii parteneri, urmatoarea activitate (**A1.22**) s-a focalizat pe stabilirea conditiilor de sinteza si preparari preliminare a compozitelor de nanotuburi de carbon cu pereti dubli (DWNTs) cu nanoparticulele hidrotermale de Fe_2O_3 si caracterizarea proprietatilor optice, structurale si magnetice. In prezenta etapa, obiectivul a fost realizarea unui nou compozit bazat pe particule de Fe_2O_3 si nanotuburi de carbon cu doi pereti (DWNTs) si evidentierea proprietatilor optice, structurale si magnetice. Interesul pentru aceste materiale este pentru aplicatii in domeniul senzorilor de gaz si al senzorilor electrochimici. In vederea atingerii acestui obiectiv au fost folosite doua metode. Prima consta in sinteza hidrotermala a Fe_2O_3 in prezenta DWNTs in timp ce a doua metoda corespunde interactiei mecano-chimice a Fe_2O_3 cu DWNTs.

Metoda de obtinere a compozitelor Fe_2O_3 /DWNTs prin metoda hidrotermala utilizata in aceasta etapa este similara aceleia folosite in cazul compozitelor bazate pe α - Fe_2O_3 si oxidul de grafena in stare redusa [2]. Pe scurt, 6.5 g de FeCl_3 au fost dizolvati in 20 ml apa distilata pentru a obtine o solutie 2M de FeCl_3 . Aceasta solutie a fost adaugata peste 30 ml apa distilata care a fost adusa la starea de fierbere, amestul fiind pastrat inca cca. 1 ora cand are loc obtinerea $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dupa racire la temperatura camerei, in solutia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a fost adaugat 5 mg de DWNT si ultrasonat 20 min in vederea dispersarii omogene a DWNTs in masa $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Amestecul astfel obtinut a fost incalzit la 150 °C pentru 6 ore. Compozitul rezultat a fost sflat cu apa distilata si apoi uscat la 60 °C pentru 10 ore. Masa de compozit rezultata Fe_2O_3 /DWNTs a fost egala cu 64 mg. Proba de compozit a fost etichetata Fe_2O_3 /DWNTs cu 8% nanotuburi de carbon (CNT). Urmand etapele descrise mai sus a fost preparata doua proba de Fe_2O_3 /DWNTs cu 27% CNT.

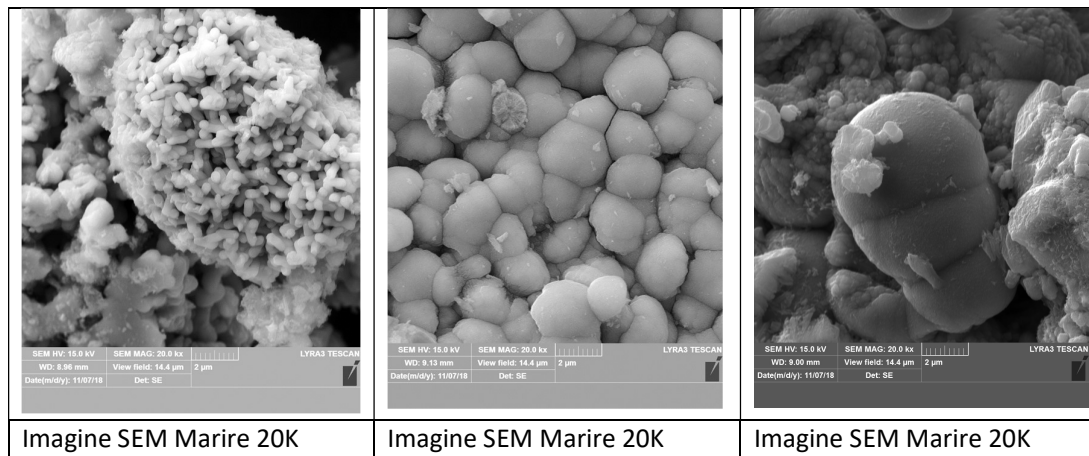
Metoda de obtinere a compozitelor Fe_2O_3 /DWNTs utilizand interactiile mecano-chimice a implicat: i) realizarea unor nanoparticule de Fe_2O_3 utilizand reteta prezentata in referinta [2] si ii) prepararea unor ametescuri de Fe_2O_3 /DWNTs avand un continut de 8 si 27% CNTs care au fost mojarate pana cand a fost obtinuta o pudra omogena, care ulterior a fost supusa unei presiuni nehidrostatice de 0.58 GPa timp de 5 min, pastila obtinuta fiind apoi remojarata in vederea obtinerii celor doua probe sub forma de pudra. Proprietatile optice ale acestor compozite erau identice cu cele preparate prin interactia mecano-chimica a Fe_2O_3 comercial cu DWNTs. Studiile de microscopie prin baleiaj a compozitelor de Fe_2O_3 /DWNTs obtinute prin metoda hidrotermala si respectiv mecano-chimica au fost inregistrate cu microscop Tescan Lyra III XMU.

Rezultatele sunt prezentate in Figurile 4.1 si respectiv 4.2 Imaginile SEM indica pentru proba de Fe_2O_3 obtinuta prin metoda hidrotermala aglomerari de graunti alungiti care s-au format prin coalescenta cu dimensiuni de ~ 800 nm si aglomerari de forma aproximativ sferica formate tot prin coalescenta, cu dimensiuni de ~ 1.2 μm . Imaginile SEM ale probei Fe_2O_3 /DWNT cu 8% CNT obtinute prin aceeasi metoda indica prezenta unor graunti sferici cu tendinta de coalescenta, predominand graunti de dimensiuni micrometrice ~ 2.21 μm . Proba Fe_2O_3 /DWNT cu 27% CNT prezinta graunti sub forma sferica cu repartitia dimensionala bimodala de ~430 nm si respectiv ~ 6.2 μm .

Imaginile SEM evidentiaza in mod clar ca proba Fe_2O_3 obtinuta pentru interactia mecano-chimica cu DWNTs are forma unor graunti sferici cu dimensiuni ~ 48 nm in timp ce compozitele de Fe_2O_3 /DWNT se prezinta sub forma de graunti sferici avand dimensiunea predominanta ~ 39 nm.

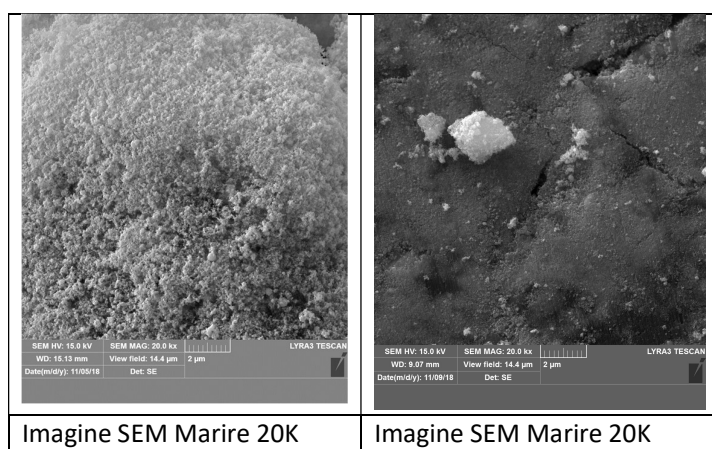
Rezultatele de mai sus conduc la urmatoarele concluzii: i) functie de cantitatea de FeCl_3 utilizata in reactia hidrotermala a Fe_2O_3 pot fi obtinute particule sub forma cilindrica sau sferica, avand dimensiunea de 813 nm si respectiv 48 nm; ii) o crestere a aglomerarilor particulelor de Fe_2O_3 este indusa pe masura cresterii cantitatii de DWNTs adaugata la amestecul reactiei hidrotermale.

In acest context, au fost raportate agregate continand Fe_2O_3 si DWNTs cu dimensiunea de 2.2 si respectiv 6.2 μm care sunt mai mari decat acelea raportate in absenta DWNTs, agregatele de Fe_2O_3 in acest ultim caz avand dimensiunea de 1.23 μm . si iii) interactia mecano-chimica a Fe_2O_3 cu DWNT conduce la compozite care au dimensiunea de ~ 39.5 nm, valoare care este mai mica deca cea a nanoparticulelor de Fe_2O_3 cu dimensiunea de 48 nm.



Imagine SEM Marire 20K Imagine SEM Marire 20K Imagine SEM Marire 20K

Fig.4.1. Imaginie SEM ale probei de Fe_2O_3 (stanga) de Fe_2O_3 /DWNT cu 8% CNT (mijloc) si respectiv 27% CNT (dreapta) obtinute prin metoda hidrotermala



Imagine SEM Marire 20K Imagine SEM Marire 20K

Fig. 4.2. Imaginie SEM ale probei de Fe_2O_3 utilizate la interactia mecano-chimica cu DWNTs (stanga) respectiv ale compozitului Fe_2O_3 /DWNT cu 8% CNT obtinute prin interactia mecano-chimica a celor doi constituinti.

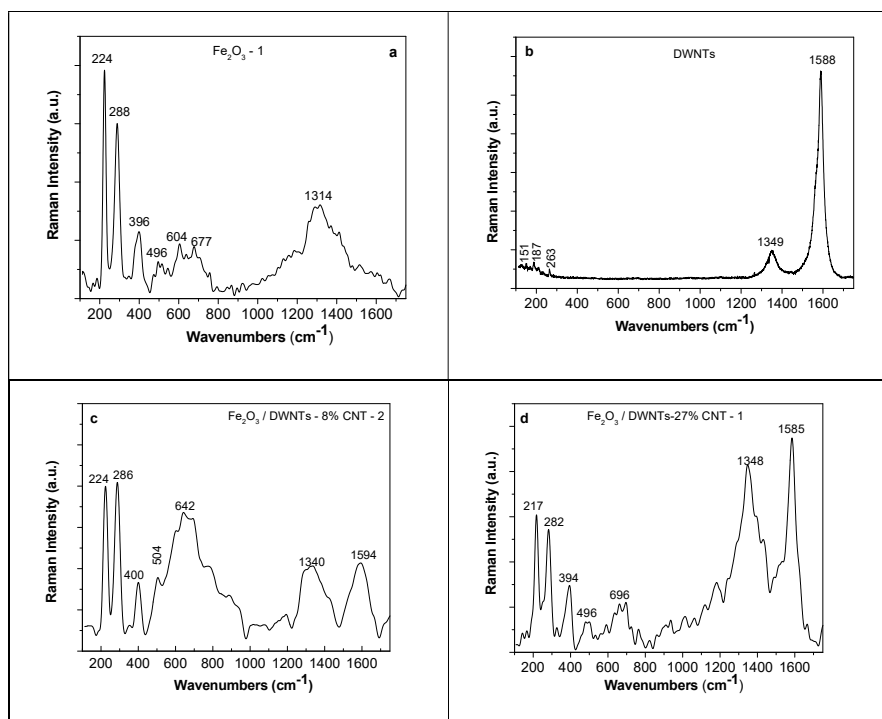


Fig. 4.3 Spectrele Raman ale Fe_2O_3 (a), DWNTs (b) si compozitelor de Fe_2O_3 /DWNT cu 8% CNT(c) si 27% (d) obtinute prin sinteza hidrotermala

O prima evidenta ca cele doua metode raportate mai sus conduc la compozite care contin particule de $\alpha-Fe_2O_3$ si DWNTs este furnizata de spectroscopia Raman. Fig. 4.3 prezinta spectrele Raman ale nanoparticulelor de Fe_2O_3 , DWNT si nanocompozitelor de Fe_2O_3 /DWNT sintetizate prin metoda hidrotermala (similar, pentru probe preparate prin metoda mecano-chimica, spectrele sunt prezentate in Fig.4.4). Conform Fig. 4.3a, principalele linii Raman ale Fe_2O_3 sunt situate la 224, 288 - 396, 496, 604 si 1314 cm^{-1} , acestea fiind atribuite modurilor de vibratie A_{1g} , E_g , A_{1g} , E_g si magnonului. Aceste linii Raman sunt regasite si in Fig. 4.4a, o modificare mai importanta in pozitie fiind observata

Conform Fig. 4.3a, principalele linii Raman ale Fe_2O_3 sunt situate la 224, 288 - 396, 496, 604 si 1314 cm^{-1} , acestea fiind atribuite modurilor de vibratie A_{1g} , E_g , A_{1g} , E_g si magnonului. Aceste linii Raman sunt regasite si in Fig. 4.4a, o modificare mai importanta in pozitie fiind observata

in cazul benzii Raman situate in domeniul spectral 1200-1400 cm^{-1} . Spectrul Raman al DWNTs este dominat de o banda intensa cu maximul la 1588 cm^{-1} notata in literatura ca banda TM, atribuita modului de vibratie tangential, care este acompaniata de o banda de intensitate mai mica cu maximul la 1349 cm^{-1} notata in literatura ca banda D aceasta fiind asociata starii de dezordine sau a defectelor induse rețelei grafitice a DWNT si de un grup de linii Raman de intensitate foarte mica situate in domeniile spectrale 100-200 si 200-300 cm^{-1} atribuite modului de vibratie radial respirator (RBM) aferent tuburilor exterioare si respectiv interioare ale nanotuburilor de carbon.

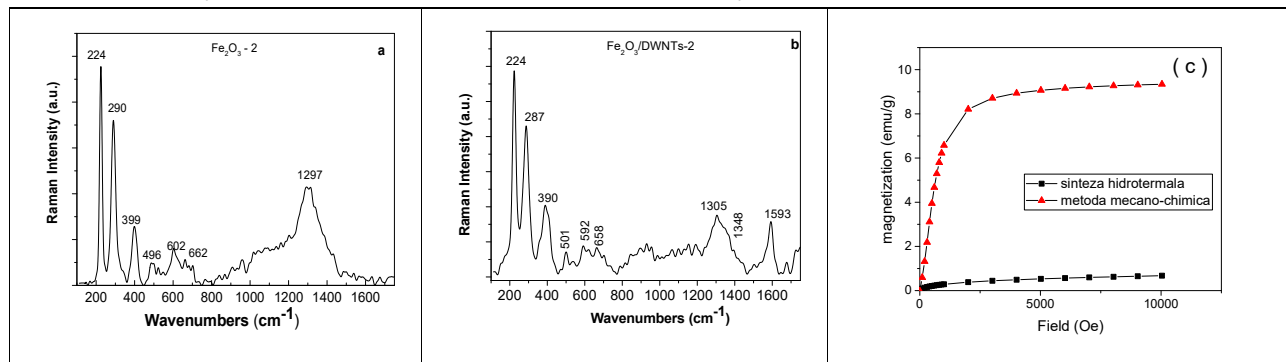


Fig. 4.4. Spectrele Raman ale Fe_2O_3 (a), si compozitului de Fe_2O_3 /DWNT cu 8% CNT(b) obtinut prin reactia mecano-chimica. In (c) sunt date magnetizarile probelor Fe_2O_3 /DWNT cu 27%CNT, obtinute prin cele 2 metode.

O analiza atenta a Fig. 4.3. si 4.4. indica o variatie a raportului intre intensitatile relative ale benzilor Raman D si G ale DWNTs de la 0.18 (Fig.4.3b) la 0.87 (Fig. 4.3c), 0.96 (Fig. 4.3d) si respectiv 1.13 (Fig. 4.4b). Cresterea intensitatii benzii D indica o stare de dezordine ridicata indusa in rețeaua grafitica a DWNT si formarea mai multor defecte pe suprafata DWNT, ca o consecinta a asamblarii particulelor de Fe_2O_3 pe suprafata DWNTs. Se observa magnetizarea mult mai mare a probei obtinute prin reactia mecano-chimica.

In privinta activitatii **A.1.23**, accentul s-a pus pe selectarea precursorilor metalici si optimizarea parametrilor de sinteza si transmetalare pentru obtinerea nanoparticulelor bimetalice Fe-Pt, Fe-Ag sau Fe-Pd. Pentru realizarea nanoparticulelor de FePt prin procedee chimice s-a recurs la metoda descompunerii termice a precursorilor de Pt si Fe in solvent organic cu temperatura de fierbere ridicata. Precursorii selectati in urma analizelor au fost $\text{Fe}(\text{CO})_5$ respectiv Pt-pentanedionate. S-au dizolvat 0.5 mmol de 2,4- pentanedionate de platina (II) (Alfa Aesar, min 48% Pt) in 10 ml de diphenyl ether (>99%, Acros Organics) si 5 ml de octadecene (>99% Sigma Aldrich) intr-un vas cu 3 gaturi inchis etans in care se purjeaza argon de puritate 5.0 (10 ml/min). Se ridica temperatura la 60°C pentru a se permite dizolvarea 2,4- pentanedionatului de platina (II). Amestecul este incalzit la 120°C si mentinand la aceasta temperatura atmosfera de argon se injecteaza 2.0 mmol de pentacarbonil de fier (0) (98-99%, AcroSeal) dupa care se injecteaza 8 mmol de acid oleic purificat (>99%, GPR Rectapur) pentru prima proba respectiv 5 mmol de acid oleic purificat pentru a doua proba. Dupa 5 min se injecteaza 5 mmol de oleylamina (70%, grad tehnic, Sigma Aldrich). In continuare, mentinand atmosfera de argon si utilizand conditii de reflux, amestecul este incalzit la 206°C si este mentinut la aceasta temperatura 2 h. In final amestecul este incalzit la 250°C pentru ½ h pentru descompunerea integrala a pentacarbonilului de fier. Amestecul este racit la temperatura ambianta si nanoparticulele de FePt se precipita adaugand 50 ml alcool etilic absolut si se decanteaza utilizand un magnet permanent. Nanoparticulele se spala de cateva ori cu alcool etilic absolut. Ulterior particulele de FePt s-au dispersat in hexan in prezenta unui mic adaos de acid oleic si oleylamina.

Liniile de difractie observate sunt largi, fapt ce indica cristalite de dimensiuni nanometrice. Masuratorile de difractie au demonstrat prezenta fazei pure cubice cu fete centrate (grup $Fm\bar{3}m$) de tip $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$. (Fig.4.5). Constanta de rețea obtinuta din rafinamente Rietveld este de 0.3902(2) nm pentru proba 1 (cu 8 mmol de acid oleic) si 0.3901(2) nm pentru proba 2 (cu 5 mmol de acid oleic) iar aceste valori sunt apropiate pentru constanta de rețea din literatura pentru $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ bulk (0.3888 nm).

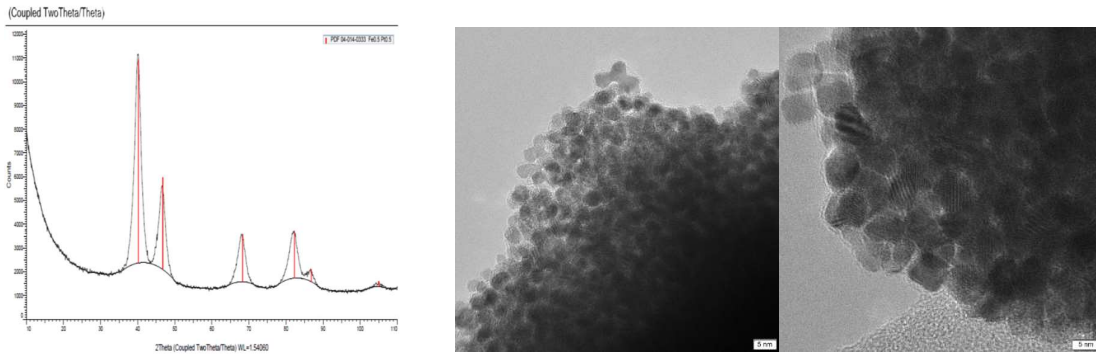


Fig. 4.5: Difractograma de raze X pe proba 1 de FePt in care se identifica faza $Fe_{50}Pt_{50}$ cu structura cfc (stanga) si figuri TEM pe proba 1 (mijloc) si proba 2 (dreapta)

Imaginile TEM arata ca particulele de FePt au o distributie ingusta de dimensiuni si au forme relativ diferite. Pentru proba 1 FePt (cu 8 mmol acid oleic) se obtin particule cu forma poliedrala si cu dimensiune de aproximativ 4 nm. Pentru proba 2 FePt (cu 5 mmol acid oleic) se obtin particule cu forma cubica si cu dimensiune de aproximativ 7nm. Ambele probe se comporta superparamagnetic la camera si prezinta o coercitivitate relativ mica la 10 K.

Activitatea **A1.24** a fost destinata stabilirii compozitiilor si strategiilor de obtinere de aliaje nanogranulare de tip Fe-(Au,Ag) si preparariile preliminare prin pulverizare in camp de radiofrecventa.

Filme subtiri intermetalice de Fe-Au si respectiv FeCo-Ag au fost depuse pe substrat de Si (001) prin magneton sputtering folosind o instalatia de depunere Intercovamex dotata cu 4 magnetroane ce permite evaporare simultanat din trei tinte cu diametre de 2 inch. Filmele raportate au fost obtinute intr-o plasma de Ar(5.0), la presiune joasa de aprox. $5.8-6.0 \times 10^{-3}$ torr, presiune la care rata de depunere este ridicata, iar calitatea filmului (planeitate verificata prin XRR) este multumitoare. Substratul a fost ultrasonat si curatat cu acetona si alcool etilic inaintea fiecarei depuneri. Pentru a obtine un film uniform, in timpul depunerii substratul a fost rotit cu viteze de cca 20-30 mm/s. In camera de depunere, vidul preliminar a atins valori de 4×10^{-9} torr. In prima etapa s-a depus prin RF sputtering, un buffer de Au sau Ag de cativa nm evaporand din tinta de Ag ($P_{Ag} = 26W$) timp de 1'. Peste bufferul de Au sau Ag au fost depuse filme de tipul Fe-Au si FeCo-Ag (avand grosimi si compozitii diferite) prin evaporare simultanta din tinta de Fe (sau FeCo) si tinta de Au (sau Ag). Codul probelor si parametrii de depunere corespunzatori sunt prezentati in tabelul de mai jos. De mentionat faptul ca toate depunerile au fost efectuate la temperatura camerei.

Indicativul probei	Parametrii de depunere	Grosime estimata (TEM/TIC/XRR)
Fe15	Si/Au (26 W, 1') /Fe (100 W, 12') - Au (60 W, 12')	80 nm
Fe30	Si/Au (26 W, 1') /Fe (100 W, 25') - Au (26 W, 25')	80 nm
T1	Si/FeCo (75 W, DC, 12')-Ag (26 W, RF, 12')	50 nm
T2	Si/Ag(26W, RF, 1')/FeCo (75 W, DC, 24')-Ag (40 W, RF, 24')	130 nm
T3	Si/Ag(26W, RF, 1')/FeCo (75 W, DC, 24')-Ag (26 W, RF, 24')	80 nm
T4	Si/Ag(26W, RF, 1')/FeCo (100 W, DC, 24')-Ag (40 W, RF, 24')	120 nm

In cazul probelor de Fe-Au, masuratorile TEM in sectiune (cu optiune EELS) au evidentiat grosimi similare (~80 nm), dar compozitii diferite (codul probei indicand procentajul atomic de Fe). Tot prin TEM s-a evidentiat faptul ca in ambele filme de Fe-Au, in matricea de Au se formeaza globule de Fe metalic (faza evidentiata prin spectroscopie Mossbauer cu electroni de conversie-CEMS), cu dimensiuni similar (de aprox 3 nm. In plus, s-a evidentiat faptul ca in timp ce in cazul probei Fe15 clusterii de Fe sunt distribuiti aleator in matricea de Au, in cazul probei Fe30, clusterii sunt organizati in coloane filiforme perpendiculare pe substrat (implicand anizotropii magnetice perpendiculare). Masuratorile de magnetometrie vectoriala prin effect Kerr magneto-optic (Fig.4.6) au aratat in cazul probei Fe30 cicluri de histerezis specific sistemelor cu anizotropie uniaxiala in planul filmului, conducand la idea ca de fapt coloanele perpendiculare pe substrat se asambleaza la randul lor intre ele, formand lamele cu lungimea mult mai mare decat latimea (egala cu grosimea filmului).

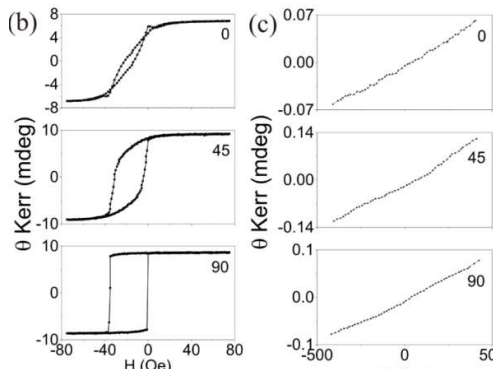


Fig. 4.6. Cicluri MOKE obtinute prin rotirea directiei azei [110] a substratului de Si in propriul plan, in raport cu directia campului magnetic aplicat pe proba Fe30 (stanga), respective Fe15 (dreapta)

Pe de alta parte, comportamentul probei Fe15 este specific clusterilor superparamagnetici, aratand faptul ca prin organizarea in lamele, clusterii de aceeaasi dimensiune (3 nm) devin ingetati magnetic, datorita interactiilor interparticula. Evident, diferenta de comportament magnetic este ilustrata si in comportamentul de magneconductie al celor 2 sisteme (Fig.4.7)

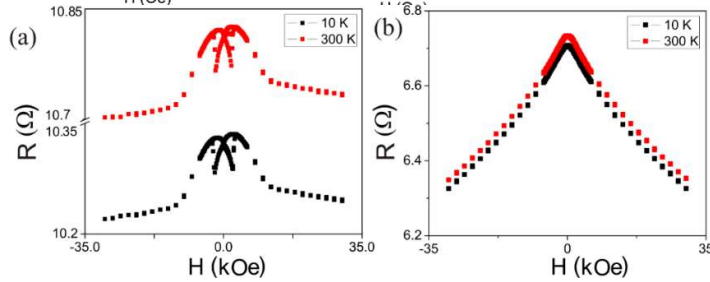


Fig.4.7. Dependenta rezistentei de campul magnetic aplicat la 10 K (puncte negre) si la 300 K (puncte rosii) in geometrie perpendiculara pentru Fe30 (a) si Fe15 (b)

Difractogramele filmelor de FeCo-Ag sunt prezentate in Fig.4.8, impreuna cu 2 imagini de interferometrie TIC din care se deduce cu precizie grosimea filmelor.

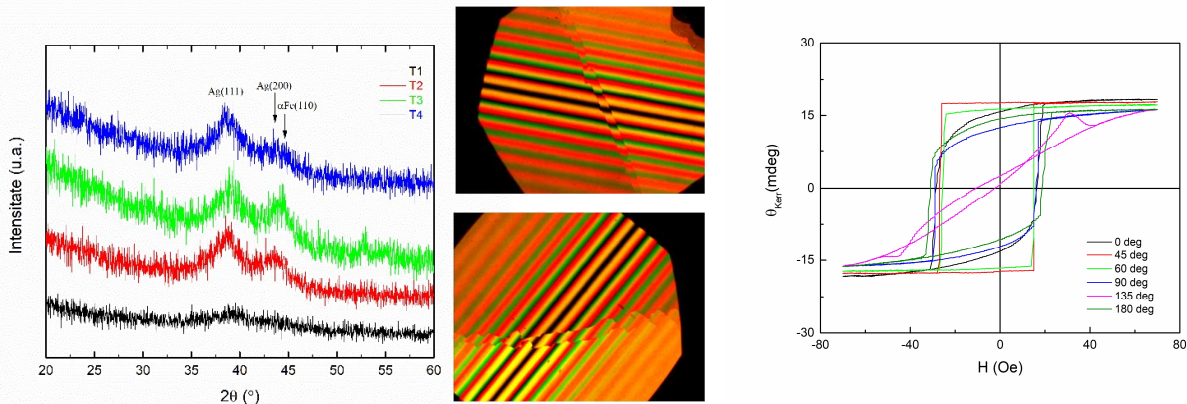


Fig. 4.8. Difractograme ale probelor de FeCo-Ag impreuna cu imagini TIC pentru proba T1 (sus) si T3 (jos) si cicluri MOKE vectoriale obtinute pe proba T3.

Din comportamentul liniilor XRD se deduce ca filmul de Ag consta dintr-o matrice policristalina cu lungime de coerența structuralas de ordinul nm, similara cu dimensiunea clusterilor metalici de FeCo, clusterii de Fe cel mai bine formati fiind in proba T3, care de fapt indica si cea mai buna texturare magnetica in plan, similara pr Fe30.

Activitatea A1.25 s-a concentrat pe sinteza si caracterizare nanofluid cu magnetizare ridicata pe baza de apa cu nanoparticule de Fe3O4 stabilizate steric. Au fost preparate 5 probe (MF1-MF5) de nanofluid magnetic (MNF) cu stabilizare sterica cu acid oleic (OA), acid miristic (MA) si acid lauric (LA) a nanoparticulelor de magnetita printr-un procedeu in doua etape. Au fost masurate curbele de magnetizare statica a probelor MF1-MF5 cu un echipament ADE Technologies VSM880, la temperatura camerei. Curbele de magnetizare (Fig.4.9) au fost prelucrate prin magne-to-granulometrie, determinandu-se distributiile dimensionale ale NP (Fig.4.10).

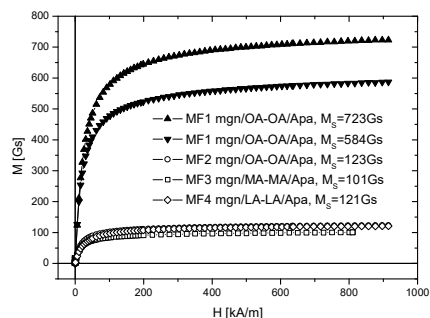


Fig.4.9 Curbele de magnetizare ale celor 5 probe de nanofluid magnetic.

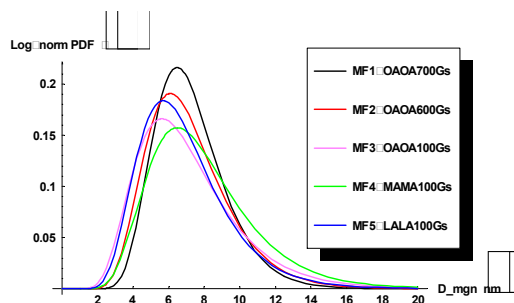


Fig.4.10. distributiile dimensionale ale diametrului magnetic ale nanoparticulelor din cele 5 probe de nanofluid magnetic.

Au fost efectuate masuratori reologice si magnetoreologice ale probelor MF1 si MF2. Masuratorile au fost efectuate la $t = 20^\circ\text{C}$ (Fig.4.11 si Fig.4.12)

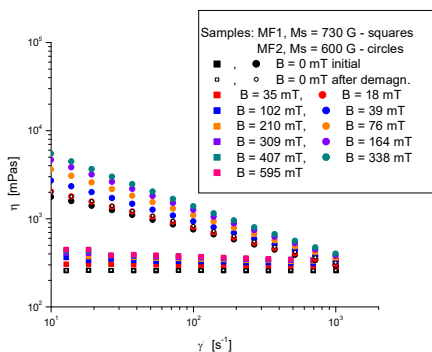


Fig.4.11 Curbele de vascozitate (stanga) si effect MV (dreapta) la diferite valori ale inductiei campului magnetic.

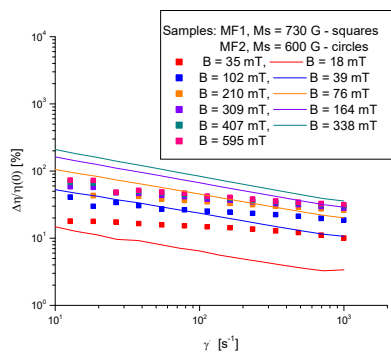


Fig.4.12. Efectul MV la $t = 20^\circ\text{C}$ functie de viteza de forfecare la diferite valori ale inductiei campului magnetic

In absenta campului magnetic proba MF1 se comporta Newtonian, adica vascozitatea nu depinde de viteza de forfecare. Aceasta reflecta stabilitatea deosebita a probei, faptul ca nu exista aglomerari de nanoparticule de magnetite in absenta c.m. La aplicarea c.m. se manifesta efectul magnetovascos, deci in proba se induce aglomerari de particule care sunt deranjate de intensificarea forfecarii, efectul conduce la o comportare **usor** shear-thinning (pseudoplastica), adica o scadere mica a vascozitatii cand incepe cresterea vitezei de forfecare. Proba MF2 desi are magnetizatia de saturatie mai mica (deci concentratia de nanoparticule de magnetita mai mica) este mai vascoasa. Ea contine aglomerari de particule deja in absenta campului magnetic (prezentand o comportare accentuat shear-thinning), aglomerari a caror densitate creste in prezenta campului magnetic.

Din punct de vedere al indicatorilor de realizare, **proiectul 4 a furnizat urmatoarele rezultate**: 4 rapoarte stiintifice (stabilire conditii sinteza, preparari si caracterizari de compozite de nanoparticule de Fe_2O_3 si DWCNT, selectare precursori si optimizare parametri de sinteza si sinteze preliminare de nanoparticule bimetalice Fe-Pt, strategii de obtinere si preparari preliminare de aliaje nanogranulare de Fe si FeCo in matrici de Au si Ag si sinteza si caracterizarea de ferrofluide pe baza de nanoparticule de magnetita dispersate in apa), 20 de sisteme de tip nanocompozit Fe_2O_3 +NP Fe-Pt+filme nanoglobulare Fe-(Au,Ag)+ferofluide, impreuna cu cele 4 retete de preparare/fise de produs. De asemenea au fost publicate 4 articole ISI si 2 articole ISI au fost trimise spre publicare, iar rezultatele au facut obiectul a 5 prezentari la conferinte internationale. Au fost angajati 3 tineri cercetatori (2 la INCDFM, 1 la ARFT) si 3 cercetatori din INCDFM au facut o vizita la ARFT pe baza ceurilor (**A1.26**).

Director Proiect Complex,
Victor Kuncser

