

**Titlu proiect – Magneti permanenti fara pamanturi rare cu eficiența energetica ridicata**  
**MAGNEF**  
**RAPORT FINAL Contract 275/2014**

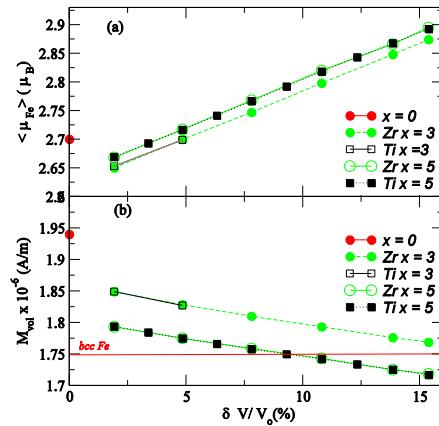
**REZUMAT**

Proiectul a vizat producerea de nanoparticule de nitrura de fier ordonata cu structura martensitica  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  prin metode chimice in solutie sau prin macinare mecanica in moara cu bile si realizarea unei tehnologii de producere a unui magnet permanent utilizand aceste nanoparticule. S-au utilizat doua tehnologii de producere a magnetului permanent: (i) orientarea si presarea nanoparticulelor in camp magnetic, (ii) amestecarea nanoparticulelor cu liant si orientarea nanoparticulelor in camp magnetic in timpul solidificarii liantului pentru obtinerea de magneti legati. S-au efectuat calcule de structura electronica utilizand programele WIEN2k si SPR-KKR pentru structuri de tip  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$  pentru estimarea cresterii stabilitatii fazei  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  in functie de elementul de dopaj si pentru substitutiile M=Zr, Ti, V se obtine o crestere a stabilitatii fazei  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . S-au efectuat eforturi deosebite privind prepararea de componete macinate in moara planetara cu bile si tratate ulterior in atmosfera de argon s-au amoniac pentru obtinerea fazei  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . S-a pornit de la pulberi de fier si alte metale utilizate ca dopanti (de exemplu Zr) sau de la compusi (de exemplu azotat de amoniu si  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) dar toate macinarile si tratamentele termice ulterioare in flux de azot sau amoniac au condus la obtinerea unui procent mic de faza  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ , iar proprietatile magnetice sunt mult diminuate fata de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  produs pe cale chimica. S-au abordat mai multe metode chimice in solutie pentru prepararea nanoparticulelor precursoare de oxihidroxizi de Fe (ce au fost utilizate pentru obtinerea  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ) de urmatorul tip: (i) oxihidroxizi de fier (goetita, akaganeita, lepidocrocita) sintetizati prin metoda coprecipitarii (pornind de la solutii apoase  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sau  $\text{FeCl}_3$  si  $\text{KOH}$  sau  $\text{NaOH}$ ), (ii) oxihidroxizi complecsi de fier sintetizati prin iradierea in microunde a solutiilor apoase de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  si uree, (iii) goetita obtinuta prin oxidarea controlata a unei solutiilor de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  la starea de valenta  $\text{Fe}^{3+}$  obtinandu-se precipitarea particulelor pornind de la solutii apoase de  $\text{FeSO}_4$  si  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nanoparticulele de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  au fost obtinute prin procesarea nanoparticulelor precursoare de oxizi sau oxihidroxizi de fier prin reducere in flux de  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  urmata de nitrurare in flux de  $\text{NH}_3$  gazos. Probele nitrurate la temperatura de  $130^\circ\text{C}$  prezinta mai mult fier metalic iar la temperaturi de nitrurare peste  $150^\circ\text{C}$  incep sa se formeze  $\text{Fe}_3\text{N}$  si  $\text{Fe}_4\text{N}$  cu efect negativ asupra proprietatilor magnetice. Cele mai bune proprietati magnetice s-au obtinut pentru nanoparticulele de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  provenite din goetita aciculara, cand faza dorita se formeaza in proportie de peste 95% (restul fiind oxid datorita procesarii in aer). Nanoparticule de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  sintetizate in acest mod prezinta la temperatura ambianta: magnetizare la saturatie masurata in 50000 Oe,  $M_s = 193 \text{ emu/g}$ , camp coercitiv  $H_c=1120 \text{ Oe}$  si remanenta  $R = 29.3\%$  iar produsul energetic dat de curba de histerezis este  $31.9 \text{ kJ/m}^3$ . Aceste nanoparticule au stat la baza magnetilor presati in camp magnetic sau mixati cu liant si solidificati (magneti legati) realizati in proiect. Prin presarea pulberilor (0.8 GPa) in camp magnetic (0.5 T) se obtin magneti cu  $M_s = 193 \text{ emu/g}$ , remanenta =  $40.7\%$  si coercitivitatea  $H_c=980 \text{ Oe}$  pentru geometria de masura cu campul magnetic aplicat in planul probei. Magnetii prezinta anizotropie de forma semnificativa (pentru geometrie de masura perpendiculara pe planul probei remanenta este 12.3%). Remanenta creste evident pentru pulberea presata in camp magnetic ( $R=40.7\%$  fata de  $R=29.3\%$  pentru pulberea nepresata). Produsul energetic dat de curba de histerezis este  $30.6 \text{ kJ/m}^3$ , usor mai scazut fata de pulberea nepresata de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . S-au preparat si magneti legati prin mixarea cu liant a nanoparticulelor de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  si orientare in camp magnetic de 1T aplicat in timpul solidificarii si se observa faptul ca  $H_c$  nu este modificat semnificativ, dar remanenta creste la 38% fata de 29.3% pentru pulberea initiala. **Obiectivele proiectului au fost indeplinite integral.**

## **Descriere obiective prevazute/realizate si gradul de atingere a rezultatelor estimate**

**Obiectiv 1:** Calcule de structura electronica pentru  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  dopat cu metale tranzitionale si nemetale pentru identificarea structurilor cu stabilitate termica si proprietati magnetice favorabile realizarii unor magneti permanenti eficienti.

Calculele self-consistente ale structurii electronice pentru compusii  $\alpha''\text{-}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$  cu ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}; x = 0, 0.03$  si  $0.05$ ) au fost efectuate folosind metoda spin-polarizata complet relativista Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) in aproximatia sferelor atomice (ASA) implementata in codul SPR-KKR. Metoda de calcul se bazeaza pe formalismul functiei Green care face uz de teoria imprastierilor multiple. Pentru energia de corelatie si schimb se foloseste aproximatia densitatii de spin locale (LSDA). Aditional, interactiunea Coulomb intre electronii 3d localizati ai atomilor de tip M (Fe, Ti, Zr) a fost luata in considerare prin metoda LSDA +U. Interactiunea locala efectiva a fost parametrizata prin parametrii Hubbard U si respectiv parametrul interactiunii de schimb Hund J. Parametrii Hubbard U sunt  $3.12, 3.2$  si respectiv  $3.99$  eV pentru Fe/M 4e, in timp ce parametrii J au valorile de  $0.59, 0.61$  si  $0.64$  eV pentru aceeasi secenta de ocupare. Investigatiile noastre asupra proprietatilor electronice si magnetice ale compusului  $\alpha''\text{-}\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  dopat cu Ti arata ca atomii de Ti au tendinta de a ocupa pozitiile Fe (pozitia  $8h$ ) din vecinatatea atomului de N, in acord cu afinitatea mai crescuta a N fata de Ti decat fata de Fe. Deoarece si Zr prezinta o afinitate mai crescuta fata de N decat Fe, ocuparea preferentiala a atomilor de Ti si Zr pentru pozitia  $8h$  a fost luata in considerare in calculele teoretice efectuate. Deoarece raza atomica a Ti ( $1.76$  Å) si respectiv a Zr ( $2.06$  Å) sunt mai mari decat ale Fe, volumul celulei elementare creste la dopaj. In Fig. 1.1 sunt prezentate valorile medii ale momentelor magnetice ale Fe si respectiv magnetizarea volumica pentru compusii  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$  unde  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  si se observa ca momentele magnetice medii ale Fe cresc la expansiunea retelei compusului dopat, datorita efectului magneto-volumic. Pe de alta parte, la calcularea magnetizarii volumice, se constata ca aceasta scade cu concentratia pentru toate elementele dopante ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  cu  $x=3, 5$ ). Aceasta scadere este similara pentru Zr si Ti, fiind cu atat mai pronuntata cu cat cantitatea de dopant este mai mare (5% vs. 3%).



**Fig 1.1** (a) Momentul magnetic mediu al Fe  $<\mu_F>$  (in  $\mu\text{B}$ ) vs.  $\delta V/V_0(\%)$  in compusul  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$ ,  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ . (b) Magnetizarea volumica  $M_{vol}$  vs.  $\delta V/V_0$  (%) in compusul  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$ , unde  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ .

Momentele magnetice calculate cu metoda SPR-KKR in aproximatia LSDA+U pentru  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$ , considerand o expansiune volumica de 1.9 % in acord cu datele experimentale

sunt prezentate in Tabelul 1.1. Momentele magnetice calculate pentru compusul nedopat  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  sunt luate ca referinta.

**Tabel 1.1** Momentele magnetice de spin( $m_s$ ) si orbital ( $m_l$ ) (in  $\mu\text{B}$ ) in compusii  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{16}\text{N}_2$ , cu  $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}; x = 0, 0.03$  and  $0.05$ , calculate prin KKR-ASA cu LSDA+U.

dopant/ concentratie		N	Fe 4e	Fe 8h	M 8h	Fe 4d
-	$m_s$	-0.19	2.48	2.53		2.98
	$m_l$	0.0	0.11	0.09		0.11
experiment	$m_s$		2.33	2.45		3.05
Zr 3%	$m_s$	-0.175	2.44	2.58	-0.48	2.91
	$m_l$	0.0	0.11	0.09	0.02	0.12
Zr 5%	$m_s$	-0.16	2.39	2.59	-0.48	2.85
	$m_l$	0.00	0.11	0.09	0.02	0.012
Ti 3 %	$m_s$	-0.18	2.47	2.57	-0.77	2.94
	$m_l$	0.00	0.12	0.09	0.03	0.12
Ti 5%	$m_s$	-0.16	2.44	2.57	-0.75	2.90
	$m_l$	0.00	0.11	0.09	0.03	0.12

Calculele KKR - LSDA+U sunt in acord cu masuratorile experimentale, aratand cea mai mare valoare a momentului magnetic pentru Fe 4d si respectiv valoarea cea mai mica pentru Fe 4e. Aceasta secenta a marimilor momentelor magnetice este pastrata si dupa substitutia cu Ti/Zr.

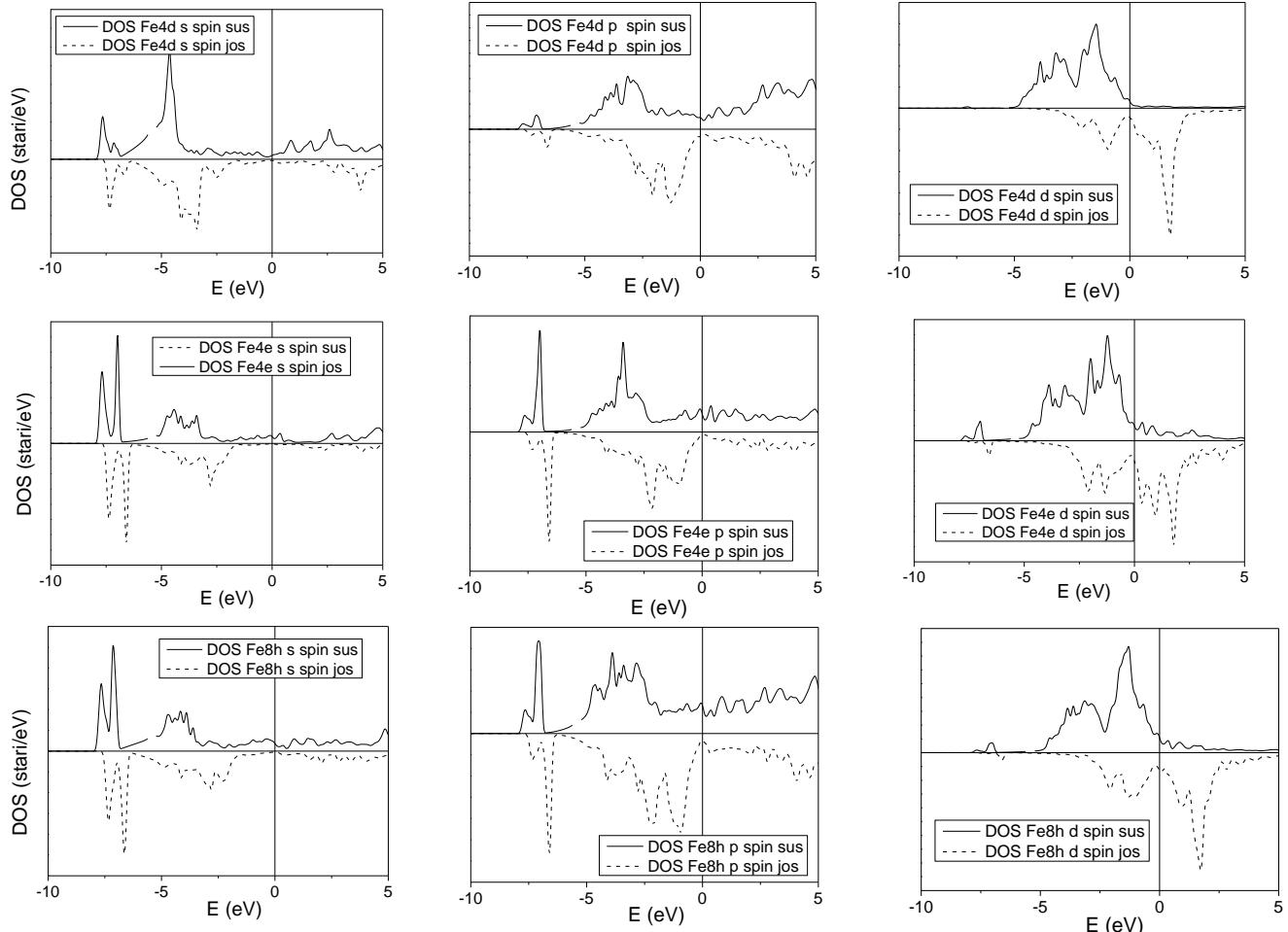
La doparea fazelor Fe-N cu metale de tranzitie 3d cu o afinitate crescuta fata de N in comparatie cu cea a Fe, aceste impuritati actioneaza ca niste capcane pentru N, opunandu-se difuziei N in afara probei. Deoarece entalpia de formare a TiN este semnificativa (-170kJ/mol), comparativ cu a  $\text{Fe}_4\text{N}$  (-2.4 kJ/mol) si a  $\text{Fe}_2\text{N}$  (-1.3 kJ/mol), exista o tendinta clara de formare a legaturilor directe intre Ti si N. S-au efectuat calcule de energie totala, pentru a determina pozitiile cristalografice ocupate preferential de catre atomii de Ti care substituie in faza  $\alpha''$ - $(\text{Fe},\text{Ti})_{16}\text{N}_2$ . Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 1.2 si se poate observa ca in cazul (i-cu expansiunea retelei) Ti ocupa cu precadere pozitiile 4e, in timp ce in cazul (ii-fara expansiune), ocuparea preferentiala a Ti se face pe pozitiile 8h, iar pentru o ocupare mixta (8h si 4e) este necesar un aport energetic relativ scazut (~10 mRy). Putem concluziona ca atomii de Ti au tendinta de a ocupa pozitiile cristalografice (4e si 8h) ce formeaza un octaedru in jurul atomilor de N.

**Tabel 1.2.** Variatia energiei totale, obtinuta prin calcule LSDA, pentru diferite distributii ale atomilor de Ti pe pozitiile cristalografice ale Fe (4e, 8h si 4d).

Pozitii			$a = 6.13 \text{ \AA}$ $c = 6.32 \text{ \AA}$ (i)	$a = 5.72 \text{ \AA}$ $c = 6.29 \text{ \AA}$ (ii)
4e	8h	4d		
continut Ti			$\Delta E_{\text{tot}}$	$\Delta E_{\text{tot}}$
(%)			(mRy.)	(mRy)
5	5	5	14.3645	10.5577
10	0	10	14.9473	16.9562
0	5	10	21.9471	13.6606
10	5	0	6.9735	7.4245
0	0	20	29.5627	22.6366
0	10	0	9.0996	0
20	0	0	0	10.9593

La substitutia Fe cu Ti, magnetizarea sistemului scade, daca expansiunea retelei este neglijata. In schimb, considerand expansiunea retelei, marimea momentelor magnetice creste datorita efectului magnetovolumic. Folosind valorile momentelor magnetice pe formula unitate, s-au calculat magnetizarile fazelor  $\alpha''$ - $(\text{Fe}, \text{Ti})_{16}\text{N}_2$ . S-a obtinut o magnetizare a fazei  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  de  $1.94 \times 10^6$  A/m, in buna concordanta cu datele experimentale, fiind mai ridicata decat valoarea corespunzatoare a Fe ( $1.75 \times 10^6$  A/m) cu structura cubica cu volum centrat (cvc). Calculele pentru  $\alpha''$ - $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{16}\text{N}_2$  arata o scadere a magnetizarii (la  $1.71 \times 10^6$  A/m) in cazul (i) in care expansiunea retelei este luata in considerare; o valoare mai ridicata ( $1.80 \times 10^6$  A/m) este obtinuta in cazul (ii) in care expansiunea retelei la dopajul cu Ti este neglijata.

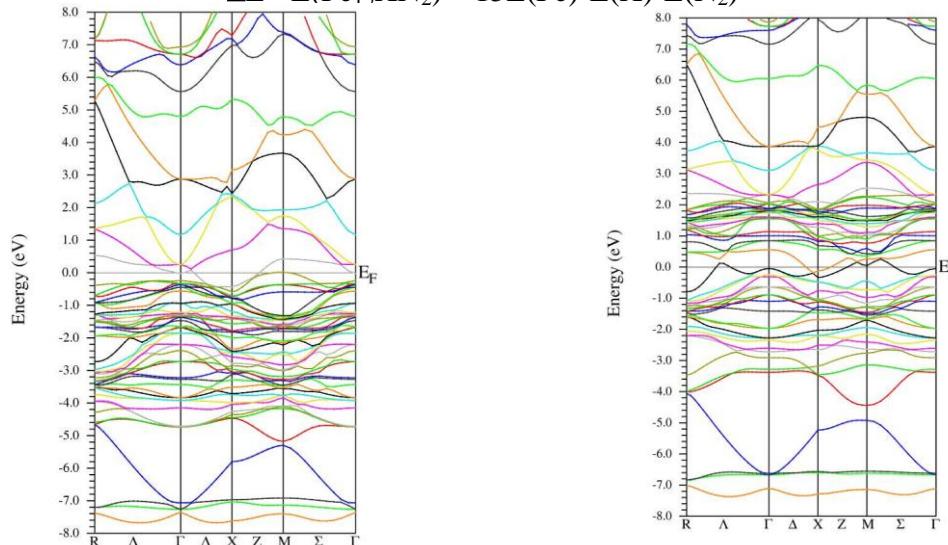
Au fost efectuate calcule de benzi energetice utilizand codul WIEN2k pentru compusul original  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  si pentru compusii de tip  $\text{Fe}_{15}\text{XN}_2$  in care un atom de fier este substituit de metalul X. Structura  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  este de tip tetragonal cu volum centrat (grup cristalin I4/mmm) iar fierul ocupa in celula cristalina pozitiile cristalografice Wyckoff 4d, 4e, 8h si azotul ocupa pozitia 2a. Aceasta structura apare prin distorsia de-a lungul axei c a structurii cubice cu volum centrat (cvc) a Fe ca urmare a intrarii N in structura originala cvc a Fe. In Fig. 1.2 sunt descrise densitatile de stari proiectate pe atomii din celula elementara: Fe(4d), Fe(4e), Fe(8h), N(2a). In partea pozitiva/ negativa a axei este data contributia cu spin majoritar respectiv minoritar.



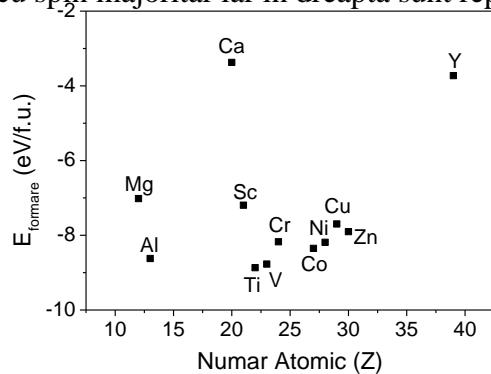
**Fig. 1.2** Densitatile de stari proiectate pe atomii din celula elementara a  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (Fe(4e), Fe(4d), Fe(8h)) si descompuse in termeni spectrali (s,p,d) (DOS cu spin majoritar / minoritar).

Din diagramele densitatilor de stari se observa ca feromagnetismul compusului  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  este datorat faptului ca o parte importanta din starile d cu spin minoritar sunt deplasate peste nivelul Fermi, devenind neocupate. Contributia esentiala la nivelul Fermi este data de starile hibride d-p ale Fe. Benzile de energie pentru compusul  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  sunt reprezentate in Fig. 1.3 si arata caracter metalic pentru ambele contributii ale spinului. Pentru a evalua stabilitatea compusului cu substitutie  $\text{Fe}_{15}\text{XN}_2$  ( $\text{X}=\text{metal}$ ) care se obtine prin inlocuirea unui atom de Fe cu metalul X s-au aflat valorile energiei de formare utilizand energiile totale rezultate in urma calculelor pentru diferiti compusi in acord cu relatia care ia in considerare diferența intre energia compusului rezultat  $\text{Fe}_{15}\text{XN}_2$  si energia atomilor constituenti (conform ecuatiei 1). Pentru  $\text{N}_2$  s-a efectuat un calcul separat in care s-a inserat molecula de  $\text{N}_2$  intr-o celula elementara ce contine spatii libere suficient de mari astfel incat sa se evite interactia intre moleculele invecinate

$$\Delta E = E(\text{Fe}_{15}\text{XN}_2) - 15E(\text{Fe}) - E(\text{X}) - E(\text{N}_2) \quad (1)$$



**Fig. 1.3** Structura de benzi energetice pentru  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  (in stanga sunt reprezentate benzile energetice cu spin majoritar iar in dreapta sunt reprezentate benzile cu spin minoritar)



**Fig. 1.4** Variatia energiei de formare a compusului  $\text{Fe}_{15}\text{XN}_2$  din elementele constitutive

In Fig. 1.4 se observa variatia energiei de formare calculate conform ecuatiei (1) pentru diferite metale din sistemul periodic. Se observa faptul ca substitutia cu Ti sau V a unui Fe in  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  genereaza un compus mai stabil care ar trebui sa se descompuna la o temperatura mai ridicata, peste  $200^{\circ}\text{C}$ . In concluzie substitutia Fe cu V, Ti, Zr poate creste stabilitatea fazei  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .

**Obiectiv 2:** Prepararea si caracterizarea complexa a particulelor de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (eventual modificate prin aditie de metale tranzitionale) obtinute prin metode chimice in solutie care prezinta proprietati magnetice potrivite pentru realizarea unui magnet permanent eficient.

Realizarea acestui obiectiv a presupus eforturi si resurse deosebite avand in vedere varietatea procedurilor de preparare si dificultatea optimizarii conditiilor de preparare. Faza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> a fost sintetizata cu succes prin prepararea diversilor precursori oxidici si oxihidroxidici de fier cu morfologii si dimensiuni variate care au fost apoi tratati in flux de 5% H<sub>2</sub>/ Ar si ulterior in flux de NH<sub>3</sub> gaz cu puritate 5.0 la diverse temperaturi si timpi de tratament. Sinteza nanoparticulelor ce contin faza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> cu puritate de peste 95% (restul fiind oxid datorita manipularii in aer), prezintand diverse dimensiuni si morfologii, a aratat indeplinirea integrala a obiectivului previzionat in propunerea de proiect si obtinerea in procent de 100% a rezultatelor estimate. S-au folosit mai multe rute de preparare a  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> prin metode chimice dupa cum urmeaza:

1. S-au preparat oxi-hidroxizi de fier (goetita, akaganeita, lepidocrocita) prin metoda coprecipitarii. S-a pornit de la solutiile apoase de saruri de Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>) si saruri de Fe<sup>3+</sup> (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>) si KOH. S-au schimbat parametrii (proprietati initiale, timp tratament termic, temperatura), iar in cazul sarurilor de Fe<sup>2+</sup> s-a utilizat metoda oxidarii controlate prin ajustarea fluxului de aer in timpul tratamentului. Cele mai importante rezultate au fost urmatoarele: (i) In cazul solutiilor apoase 5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O + 1M KOH tratate la 70 °C timp de cel putin 48 h s-a format goetita ( $\alpha$ -FeOOH) cu structura aciculara conform datelor de difractie de raze X (Fig. 2.1), spectroscopiei FTIR (Fig. 2.2) si imaginilor de microscopie SEM (Fig. 2.3)

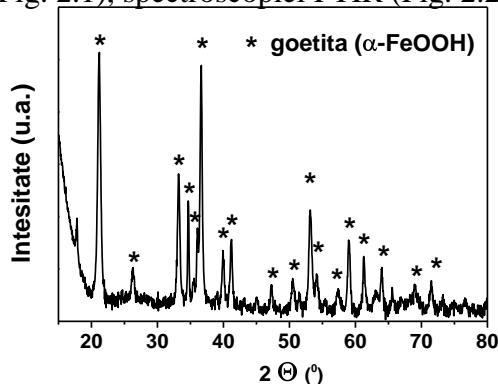


Fig. 2.1 Spectru XRD pentru goetita obtinuta din 5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 1M KOH 70°C/ 96h

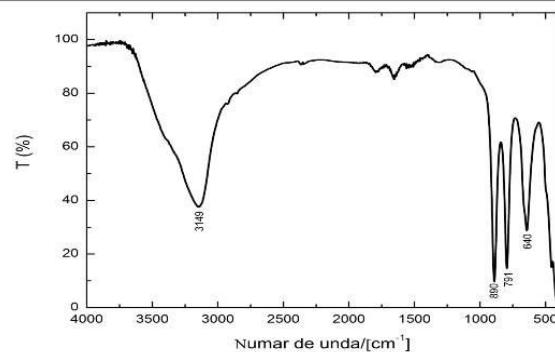
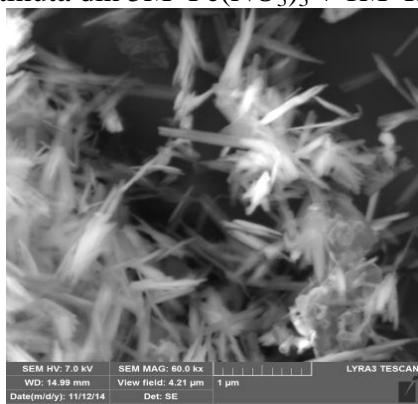
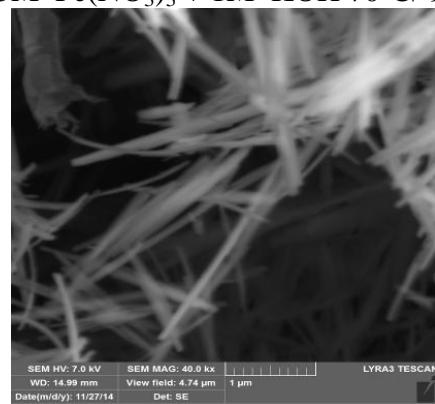


Fig. 2.2 Spectru FTIR pentru goetita obtinuta din 5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 1M KOH 70°C/ 96h

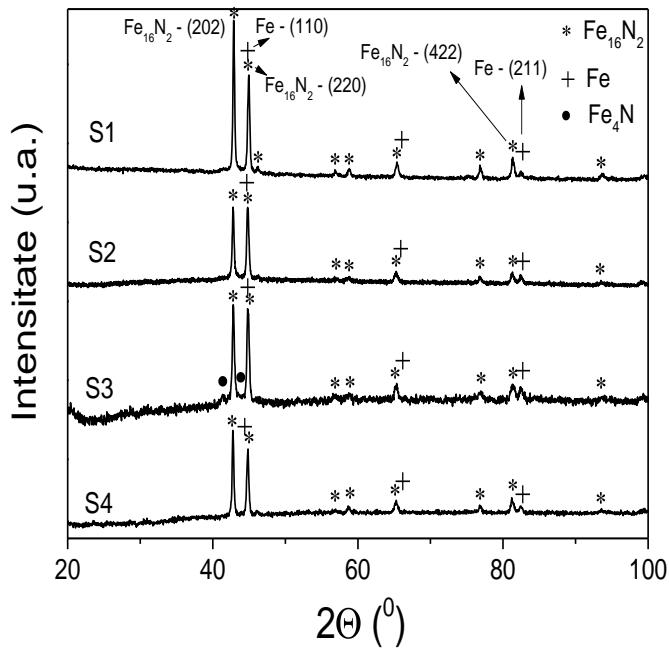


(A)

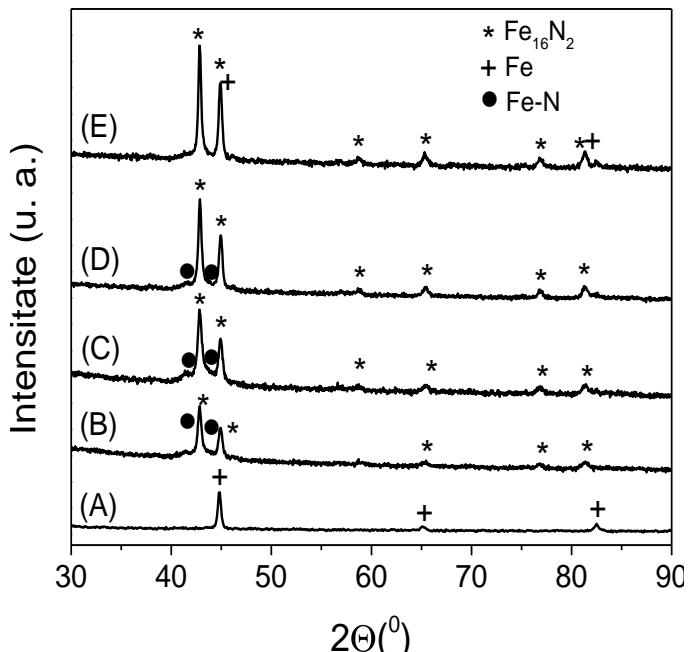


(B)

Fig. 2.3 Imagini SEM pentru goetita (5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 1M KOH ): (A)- 50h/70 °C, (B)-96h/70 °C

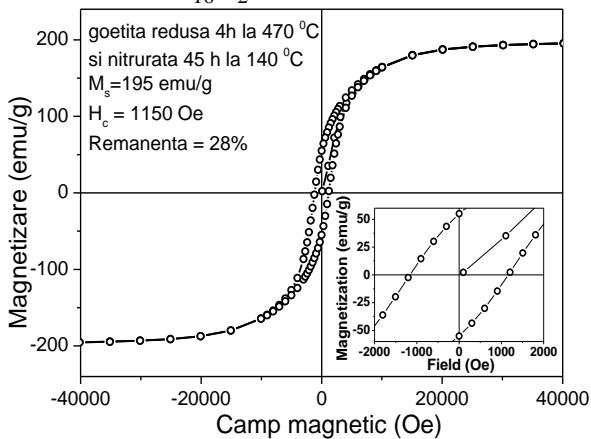
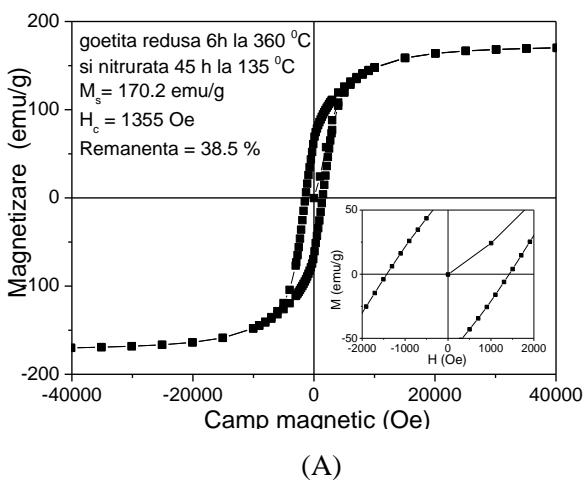


**Fig. 2.4** Spectre de difractie pentru goetita redusa 4h la  $470^{\circ}\text{C}$  si apoi nitrurata in flux  $\text{NH}_3$ . S1- goetita nitrurata  $140^{\circ}\text{C}$ , S2 -hematita nitrurata, S3-goetita nitrurata la  $150^{\circ}\text{C}$ , S4-goetita mojarata si ultrasonata nitrurata la  $140^{\circ}\text{C}$



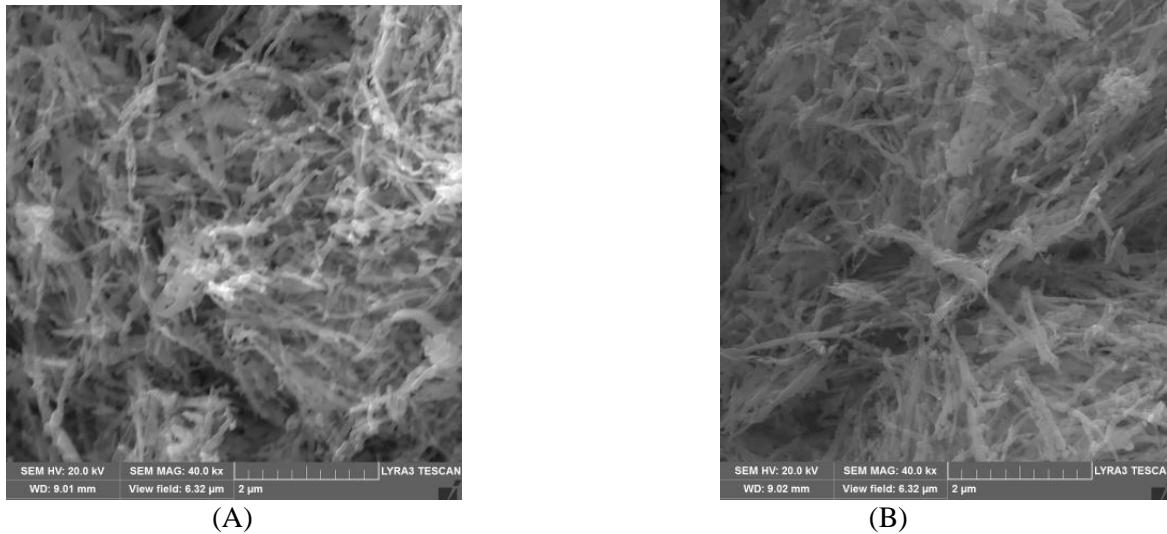
**Fig. 2.5** Spectre de difractie pentru goetita redusa 6h la  $355^{\circ}\text{C}$  (A) si goetita nitrurata la  $140^{\circ}\text{C}$  dupa reducere la  $355^{\circ}\text{C}$  (B),  $360^{\circ}\text{C}$  (B),  $385^{\circ}\text{C}$  (D)  $425^{\circ}\text{C}$  (E)

Pentru obtinerea fazei  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  s-au efectuat tratamente de reducere la diverse temperaturi ( $355 \div 470^{\circ}\text{C}$ ) in flux de  $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$  pentru precursorul de goetita aciculara urmante de nitrurare in flux de  $\text{NH}_3$  la diverse temperaturi ( $130 \div 160^{\circ}\text{C}$ ). Spectrele de difractie pentru goetita redusa la  $470^{\circ}\text{C}$  si nitrurata la diverse temperaturi sunt reprezentate in Fig. 2.4 iar cele pentru goetita redusa la diverse temperaturi si nitrurata la  $140^{\circ}\text{C}$  sunt reprezentate in Fig. 2.5. Probele nitrurate la temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$  prezinta mai mult fier metalic iar la temperaturi de nitrurare peste  $150^{\circ}\text{C}$  incep sa se formeze fazele  $\text{Fe}_3\text{N}$  si  $\text{Fe}_4\text{N}$  cu efect negativ asupra proprietatilor magnetice. Reducerea la o temperatura mai scazuta (de exemplu  $360^{\circ}\text{C}$  urmata de nitrurare la  $140^{\circ}\text{C}$ ) duce de asemenea la formarea de faze aditionale  $\text{Fe-N}$  in afara de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .



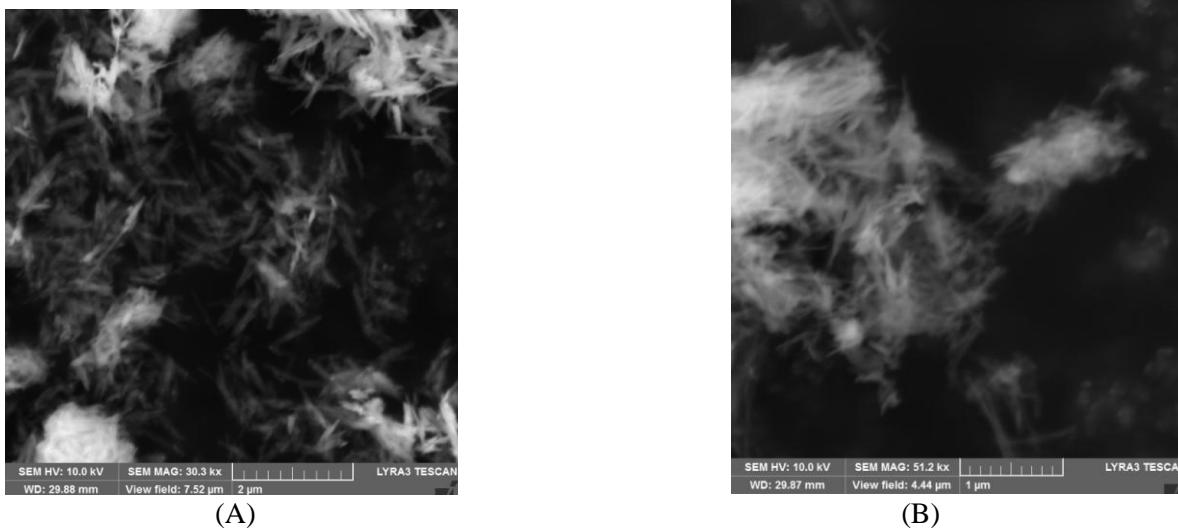
**Fig. 2.6** Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru: (A)- goetita redusa 6h/  $360^{\circ}\text{C}$  si nitrurata 45 h/  $135^{\circ}\text{C}$ , (B)- goetita redusa 4h/  $470^{\circ}\text{C}$  si nitrurata 45h/  $140^{\circ}\text{C}$

Cea mai mare valoare a remanentei si coercitivitatii se obtine pentru goetita redusa la 360 °C si nitrurata la 135 °C, dar magnetizarea la saturatie masurata in 40000 Oe este mai mica,  $M_s=170.2$  emu/g iar cea mai mare valoare  $M_s=195$  emu/g, dar valori mai mici ale coercitivitatii si remanentei se obtin pentru goetita redusa la 470 °C si nitrurata la 140 °C (Fig. 2.6).



**Fig. 2.7** Imagini SEM pentru  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  din goetita redusa in flux de 5% H<sub>2</sub>/Ar 4h/ 470 °C si apoi nitrurata in flux de NH<sub>3</sub>: (A)- 45h/ 140 °C si (B) – 45h/ 150 °C

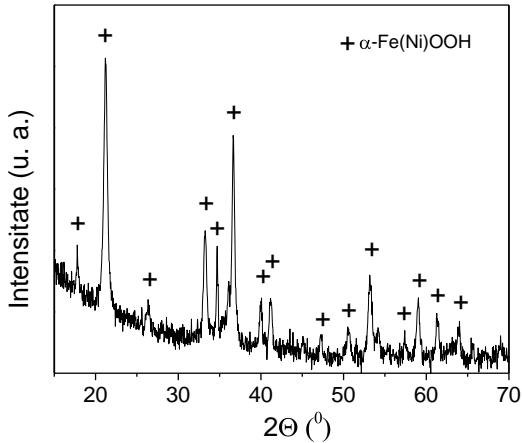
Imaginiile SEM din Fig. 2.7 arata morfologia nanoparticulelor de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  obtinute din goetita redusa si nitrurata. Se observa structuri filamentare bine delimitate pentru probele nitrurate la 140 °C in timp ce pentru probele nitrurate la 150 °C structurile filamentare incep sa se lipeasca.



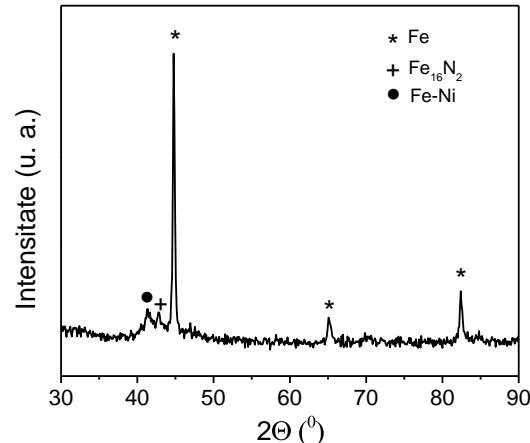
**Fig. 2.8** Imagini SEM pentru goetita cu substitutie: (A) –  $\alpha\text{-}(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})\text{OOH}$ , (B) –  $\alpha\text{-}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{OOH}$

Nanoparticule de goetita cu substitutie de 5% Ni, Co, Mn, Cr, etc. au fost preparate prin coprecipitare pornind de la solutiile azotatilor metalelor constitutive (in proportiile dorite) si KOH. Pentru exemplificare in Fig. 2.8 sunt prezentate imaginile SEM pentru goetita cu substitutie de Ni si cea cu substitutie de Co. Se observa structuri aciculare cu particule mult mai

fine decat pentru goetita nedopata. Spectrele de difractie (exemplificat pentru goetita cu substitutie de Ni in Fig. 2.9) arata doar prezena goetitei, fapt care indica substitutia Ni in structura goetitei. Incercarile de reducere si nitrurare ale  $\alpha$ -(Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)OOH au condus la formarea de putina faza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, de Fe majoritar si a unei faze Fe-Ni minoritare (Fig. 2.10).



**Fig. 2.9** Spectru de difractie pentru  $\alpha$ -(Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)OOH

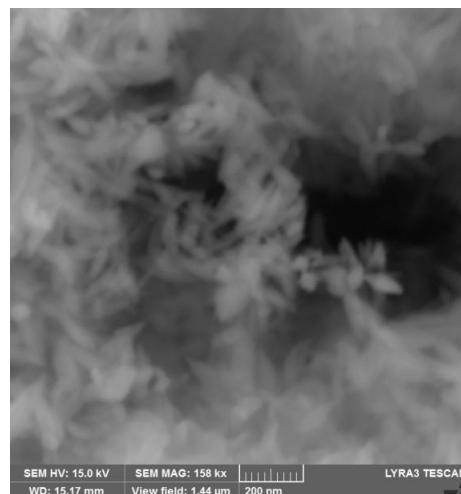


**Fig. 2.10** Spectru de difractie pentru  $\alpha$ -(Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)OOH redusa la 450 °C si nitrurata la 140 °C

2. O alta varianta de preparare a nanoparticulelor precursoare de oxihidroxizi de fier presupune oxidarea controlata a unei solutii de ioni Fe<sup>2+</sup> (precursor de FeSO<sub>4</sub>) la starea de valenta Fe<sup>3+</sup> obtinandu-se precipitarea particulelor. In acest scop s-au folosit solutii apoase de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O si Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in proportii variabile. Un timp de tratament de 2 h este insuficient pentru obtinerea unor particule aciculare lungi, pentru un timp de tratament de 8h particulele cresc transversal pierzandu-si forma aciculara iar temperatura de 60 °C este nefavorabila obtinerii unui grad de acicularitate ridicat. Pentru exemplificare, imaginile SEM din Fig. 2.11 arata doua cazuri.



(A)

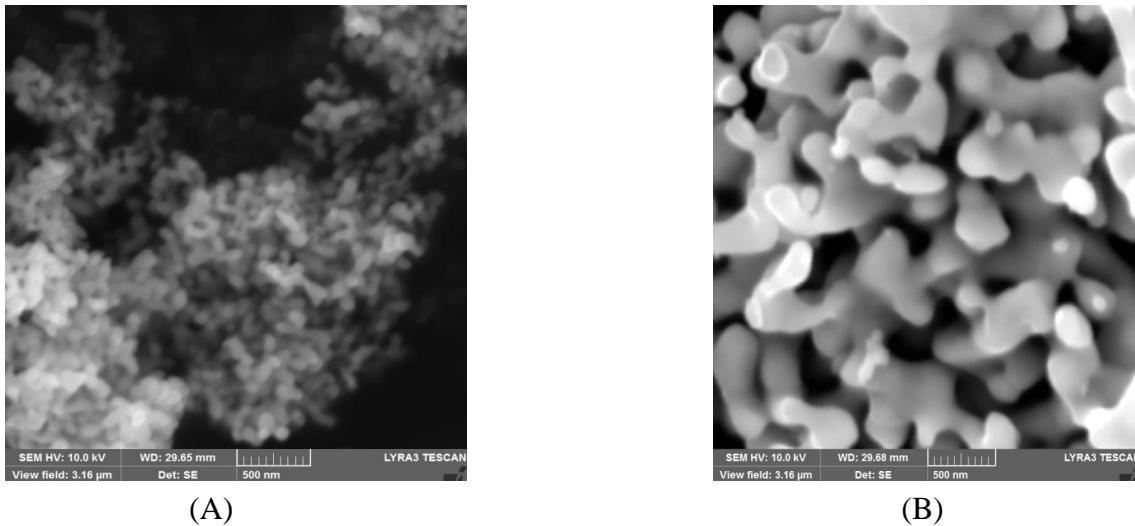


(B)

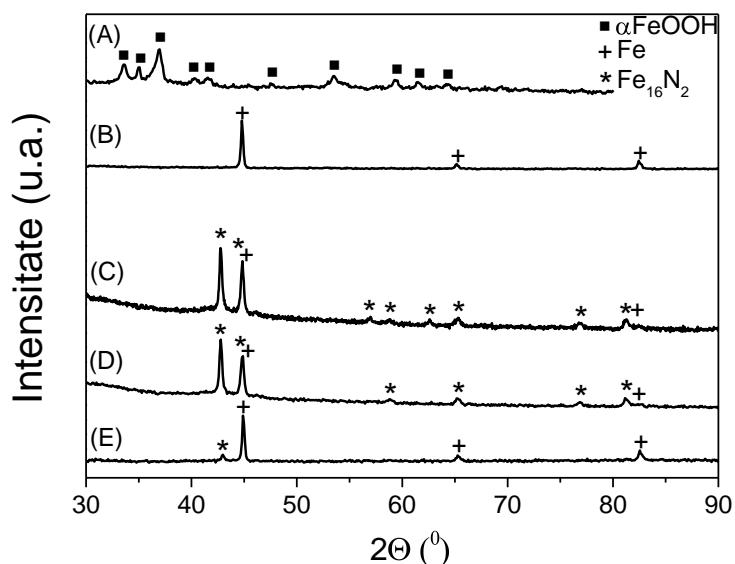
**Fig. 2.11** Imagini SEM pentru probele preparate din FeSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> si tratate in flux de aer: (A) - 4h la 40 °C, (B) - 8h la 40 °C

Cele mai bune rezultate privind obtinerea unor particule aciculare de goetita s-au obtinut pentru propoportia molara CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> de 1.5, concentratii molare 0.6 M pentru FeSO<sub>4</sub> si 0.9 M pentru

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , temperatura de preparare de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  si fluxul de aer de  $2\text{L}/\text{min}$ , timp de barbotare de aer,  $4\text{h}$ . Dupa obtinerea goetitei aciculare ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), prin aceasta metoda carbonatata probele au fost reduse in flux de  $5\%$   $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $150\text{ ml/min}$ ) si ulterior nitrurate in flux de amoniac ( $50\text{ ml/min}$ ). Imaginile SEM pentru probele de goetita obtinute prin metoda carbonatata reduse si nitrurate sunt prezentate in Fig. 2.12. Reducerea la temperatura de  $360\text{ }^\circ\text{C}$  mentine particulele la dimensiuni mici, care se pastreaza si dupa nitrurarea la temperatura de  $143\text{ }^\circ\text{C}$ , dar reducerea la  $450\text{ }^\circ\text{C}$  formeaza particule mari interconectate cu proprietati magnetice defavorabile.



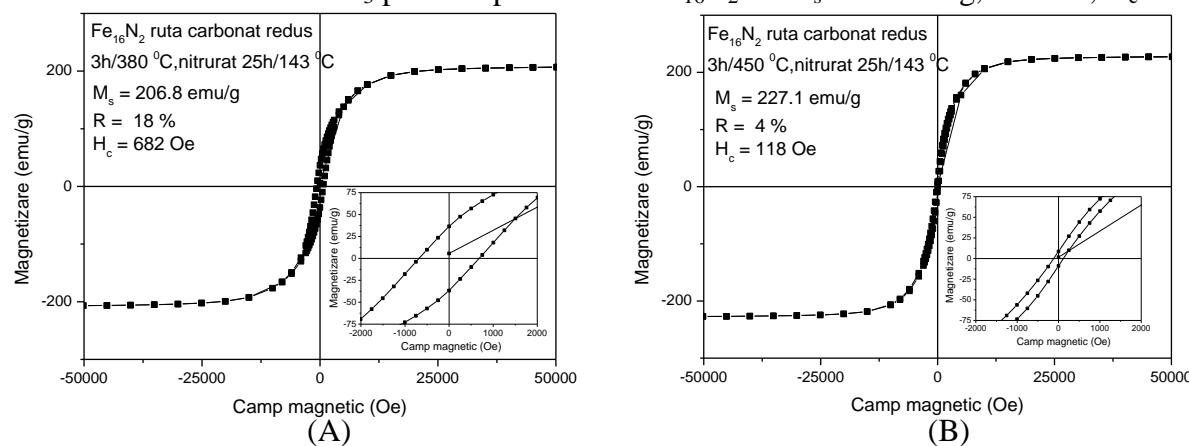
**Fig. 2.12** Imagini SEM pentru probele  $0.6\text{M FeSO}_4/0.9\text{M Na}_2\text{CO}_3$  oxidate controlat  $2\text{L/min}$  flux aer  $4\text{h} / 40\text{ }^\circ\text{C}$  ai apoi procesate prin: (A) - reducere  $3\text{h} / 360\text{ }^\circ\text{C}$  si nitrurare  $25\text{ h} / 143\text{ }^\circ\text{C}$ , (B) - reducere  $3\text{h} / 450\text{ }^\circ\text{C}$  si nitrurare  $25\text{ h} / 143\text{ }^\circ\text{C}$



**Fig. 2.13** Spectre difractie pentru probele de goetita obtinuta prin metoda carbonatata proba: (A) direct din solutie, (B) – reducere  $3\text{h}/360\text{ }^\circ\text{C}$ , (C) – reducere  $3\text{h}/380\text{ }^\circ\text{C}$  si nitrurare  $25\text{h}/143\text{ }^\circ\text{C}$ , (D)-reducere  $3\text{h}/390\text{ }^\circ\text{C}$  si nitrurare  $25\text{h}/143\text{ }^\circ\text{C}$ , (E)–reducere  $3\text{h}/450\text{ }^\circ\text{C}$  si nitrurare  $25\text{h}/143\text{ }^\circ\text{C}$

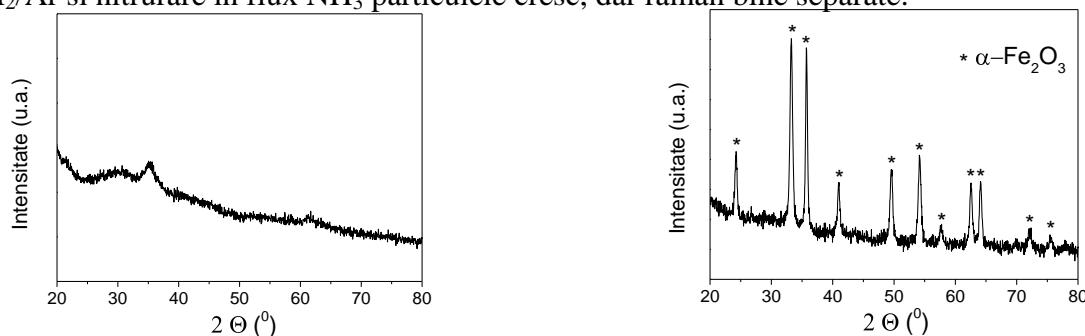
Masuratorile XRD pentru probele reduse si nitrurate (la parametrii conform textului figurei) sunt prezentate in Fig. 2.13. Pentru proba  $\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  obtinuta prin oxidare controlata  $4\text{h}$  la  $40\text{ }^\circ\text{C}$

se obtine numai  $\alpha$ -FeOOH (goetita) si nu apare nici o urma de alt oxihidroxid de fier sau magnetita. La temperatura de 360 °C goetita se reduce complet la fier metalic. La temperaturile de reducere de 380 °C si 390 °C urmante de nitrurare la 143 °C se formeaza majoritar  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> si putin fier metalic. Prin reducere la 450 °C urmata de nitrurare la 143 °C se formeaza majoritar fier metalic si foarte putina faza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Acest lucru se coreleaza bine cu imaginile SEM unde prin reducere la 450 °C se formeaza graanti mari interconectati, care fac dificila penetrarea amoniacului si producerea  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. In Fig. 2.14 sunt prezentate curbele de histerezis pentru probele reduse si nitrurate conform textului figurii. Pentru proba redusa la 450 °C si apoi nitrurata la 143 °C se obtin cele mai mici valori H<sub>c</sub>=118 Oe si R=4% datorita grauntilor mari interconectati si cantitatii foarte mici de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Reducerea 3h/380 °C in 5% H<sub>2</sub>/ Ar urmata de nitrurare 25h/143 °C in NH<sub>3</sub> produce particule de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> cu M<sub>s</sub>=207 emu/g, R=18%, H<sub>c</sub>=682 Oe.

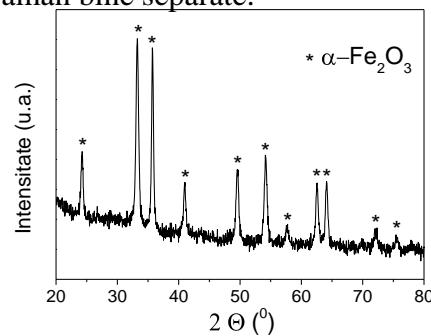


**Fig. 2.14** Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru nanoparticule de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> obtinut prin metoda carbonatata: (A)-reducere 3h/ 380 °C si nitrurare 25h/ 143 °C, (B)-reducere 3h/ 450 °C si nitrurare 25h/ 143 °C

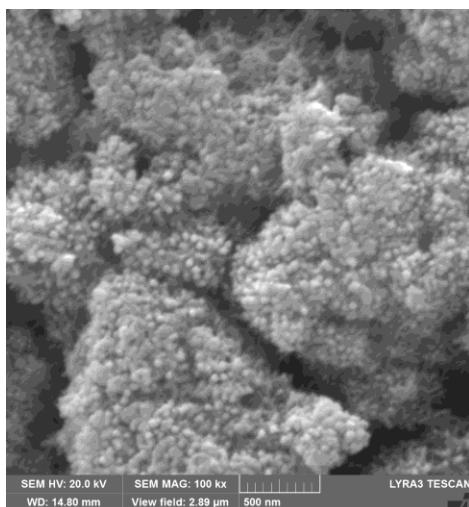
3. O alta ruta de preparare a particulelor precursoare pentru  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> a presupus iradierea in camp de microunde. Pornind de la solutii apoase de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  si uree s-a format precursorul pentru sinteza nanoparticulelor utilizand iradierea in microunde de putere variabila (300÷700 W). Datele de difractie de raze X (Fig. 2.15) indica o structura amorfa care poate fi atribuita unui complex ce contine oxihidroxizi de fier si carbon si azot. Prin tratare in aer la 400 °C (Fig. 2.16) pentru 3 h compusul devine hematita -  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu peakuri relativ inguste ceea ce indica particule bine cristalizate. Imaginea SEM pentru proba obtinuta in microunde (Fig. 2.17) arata particule sferice de dimensiuni mici (sub 50 nm). Prin reducere in flux 5% H<sub>2</sub>/Ar si nitrurare in flux NH<sub>3</sub> particulele cresc, dar raman bine separate.



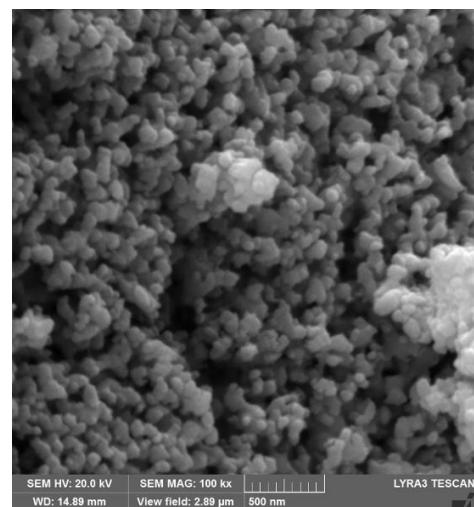
**Fig. 2.15** Spectrul XRD pentru proba  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + uree preparata in microunde



**Fig. 2.16** Spectrul XRD pentru proba preparata in microunde si tratata la 400 °C in aer

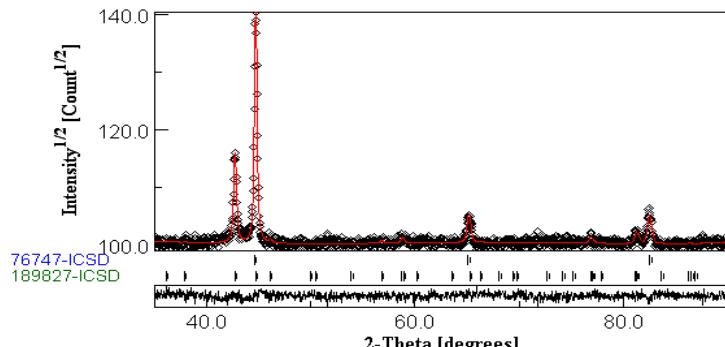


(A)

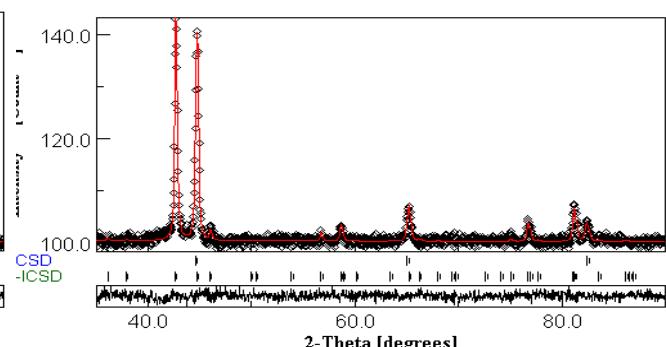


(B)

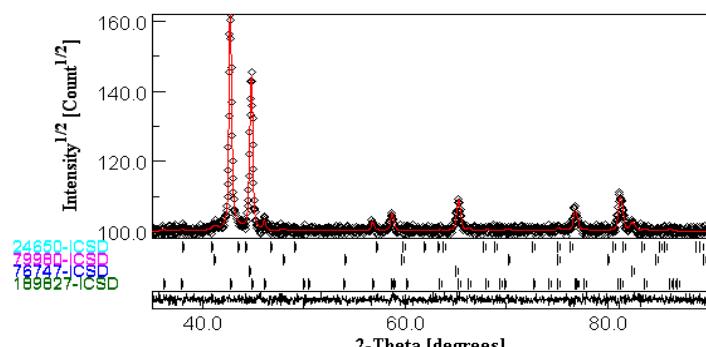
**Fig. 2.17** Imagini SEM pentru: (A)-particule amorse de complex Fe-OOH obtinute prin iradiere in microunde, (B)-particule de complex Fe-OOH obtinute in microunde reduse in flux 5% H<sub>2</sub>/Ar 10h/ 420 °C si apoi nitrurate in flux NH<sub>3</sub> 45h/ 140 °C



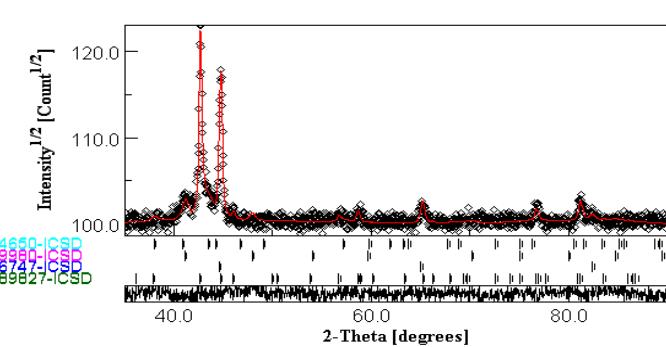
(A)



(B)



(C)



(D)

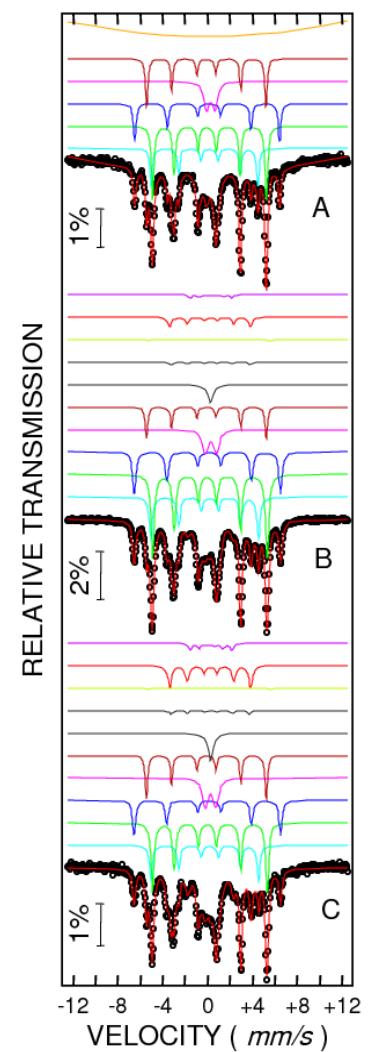
**Fig. 2.18** Rafinamente Rietveld pentru probele obtinute prin iradiere in camp de microunde si reduse la 420 °C si apoi nitrurate la temperaturile: 130 °C (A), 140 °C (B), 150 °C (C),160 °C (D)

Conform rafinamentelor Rietveld efectuate cu programul MAUD (Fig. 2.18) se observa ca la 130 °C se formeaza preponderent fier metalic (ICSD – 76747) si mai putin  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (ICSD-189827). La celelalte temperaturi se formeaza mai mult  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> decat Fe, dar incepand cu 150 °C si mai ales la 160 °C se formeaza fazele slab cristalizate Fe<sub>3</sub>N (ICSD-24650) si Fe<sub>4</sub>N

(ICSD-74747) cu efect nedorit asupra proprietatilor magnetice. Dimensiunea de cristalit creste cu temperatura de nitrurare pentru  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  si Fe, dar aceste faze au o dimensiune de cristalit mult mai mare decat cea a fazelor  $\text{Fe}_3\text{N}$  si  $\text{Fe}_4\text{N}$  prezente in probe.

**Tabel 2.1** Fazele cristaline si parametrii hiperfini corespunzatori pentru probele obtinute din precursor obtinut prin iradiere in camp de microunde, apoi redus la  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  si nitrurat la  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  si  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Proba	Faza	Fe pos.	IS(mm/s) ref. Fe met	QS (mm/s)	H (T)	R.A. (%) (Mössbauer)
MW- $140\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	4e	0.07(2)	-0.44(2)	29.59(3)	17.1(3)
		8h	0.19(2)	0.21(2)	31.53(3)	34.1(4)
		4d	0.17(2)	-0.17(2)	40.16(3)	17.1(3)
	oxide		0.39(2)	0.74(3)	-	10.0(1)
	cvc Fe		0.00	0.00	32.99(3)	21.7(3)
MW- $150\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	4e	0.08(2)	-0.46(2)	29.67(3)	17.8(3)
		8h	0.20(2)	0.21(2)	31.57(3)	35.6(4)
		4d	0.18(2)	-0.16(2)	40.28(3)	17.8(3)
	oxide		0.39(2)	0.95(3)	-	9.6(2)
	cvc Fe		0.00	0.00	32.98(3)	9.5(3)
	Fe-N spm		0.35(3)	0.00	-	2.2(2)
	$\text{Fe}_4\text{N}$	1a	0.32	0.00	21.60	1.3(2)
	$\text{Fe}_4\text{N}$	3c	0.25	0.02	34.00	0.4(2)
MW- $160\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	4e	0.08(2)	-0.45(2)	29.66(3)	13.9(3)
		8h	0.21(2)	0.22(2)	31.59(3)	27.9(4)
		4d	0.18(2)	-0.16(2)	40.32(3)	13.9(3)
	oxide		0.38(3)	0.92(4)	-	9.9(3)
	cvc Fe		0.00	0.00	33.00(3)	13.1(3)
	Fe-N spm		0.38(3)	0.00	-	4.9(3)
	$\text{Fe}_4\text{N}$	1a	0.32	0.00	21.60	1.8(2)

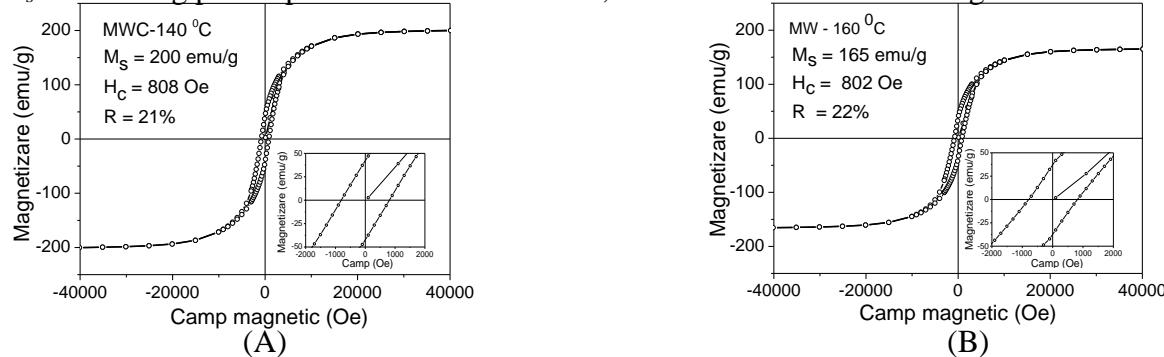


**Fig. 2.19** Spectre Mossbauer masurate la temperatura ambianta pentru probele descrise in tabelul 2.1:

(A)- MW- $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (B)-MW- $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (C)-MW- $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  si pentru fiecare spectru este prezentata descompunerea in subspectre corespunzatoare diferitelor faze si pozitii cristalografice

Conform tabelului 2.1 si Fig. 2.19, toate probele contin  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  (cel mai mare procent in proba nitrurata la  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  si cel mai mic in proba nitrurata la  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  este caracterizata de 3 pozitii neechivalente ale Fe (cate un sextet pentru fiecare pozitie) cu valori ale campului magnetic hiperfin H de aproximativ 40.25 T pentru Fe(4d), 31.55 T pentru Fe(8h) si 29.65 T for Fe(4e). Toate probele contin si o cantitate de fier metalic ( $10\% \div 20\%$ ), cvc Fe (sextet cu  $H=33\text{ T}$ ). Datorita manipularii in aer, toate probele contin  $5\div 10\%$  oxid de fier superparamagnetic (magnetita), care la temperatura ambianta apare ca un dublet. Oxidul de fier superparamagnetic nu poate fi pus in evidenta in spectrele de difractie datorita continutului

scazut, structurii defecte si cristalitelor mici. Probele nitrurate la 150 °C si 160 °C contin si fazele nedorite Fe<sub>3</sub>N si Fe<sub>4</sub>N, precum si Fe-N spm (superparamagnetic) care se prezinta ca un singlet in spectrul Mossbauer, toate aceste faze cauzand deteriorarea proprietatilor magnetice. Atat oxidul de fier cat si Fe-N superparamagnetic au magnetizare foarte mica si scad M<sub>s</sub> total al probei. Cea mai mare valoare M<sub>s</sub> = 200 emu/g se obtine pentru proba nitrurata la 140 °C, iar cea mai mica M<sub>s</sub>=165 emu/g pentru proba nitrurata la 160 °C, conform Tabelului 2.1 si Fig. 2.20.



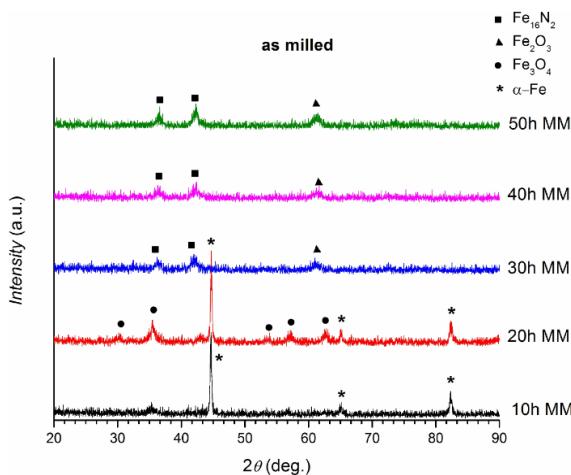
**Fig. 2.20** Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru nanoparticule de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> obtinute prin tehnica microundelor: (A) - reducere 10h/420 °C si nitrurare 45h/140 °C, (B) - reducere 10h/420 °C si nitrurare 45h/160 °C

**Obiectiv 3:** Prepararea si caracterizarea complexa a compositelor de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> cu aditie de metale tranzitionale si nemetale obtinute prin macinare in moara cu bile in atmosfera reactiva care prezinta proprietati magnetice potrivite pentru realizarea unui magnet permanent eficient.

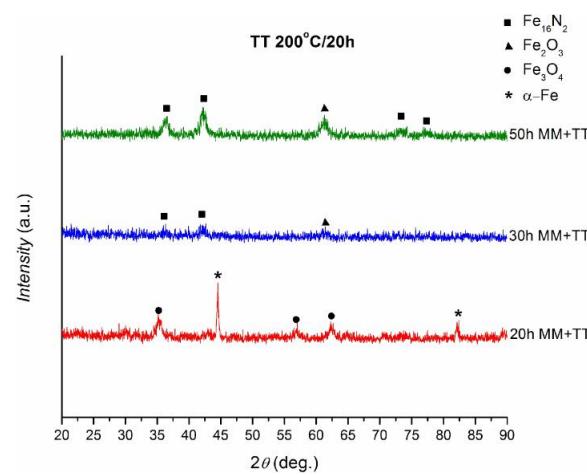
S-au efectuat eforturi deosebite privind prepararea de comozite macinate in moara planetara cu bile si tratate ulterior in atmosfera de argon s-au amoniac pentru obtinerea fazei  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. S-a pornit de la pulberi de fier si alte metale (utilizate ca si dopanti) sau de la compusi (de exemplu azotat de amoniu si Fe<sub>4</sub>N). S-au utilizat diferite conditii de macinare (timp macinare, mediu uscat de macinare sau macinare in solvent, tipuri de bile). Toate macinarile si tratamentele termice ulterioare in flux de azot sau amoniac au condus la obtinerea unui procent mic de faza Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, iar proprietatile magnetice sunt mult diminuate fata de cele ale nanoparticulele de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> produse pe cale chimica. Desi eforturile depuse privind prepararile prin macinare mecanica au fost foarte mari, rezultatele privind sinteza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> cu proprietati magnetice bune prin aceasta metoda au fost modeste.

S-a incercat obtinerea fazei  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> prin macinarea mecanica a unui amestec de Fe si azotat de amoniu (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), acesta constituind o sursa solida de azot. S-a utilizat amestecul Fe:NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in proportia de 2:1 care a fost macinat uscat in Ar pana la 50 de ore, folosind bile de otel cu  $\varnothing=10$  mm iar raportul masa bile:masa pulbere a fost 10:1. Dupa macinare, probele au fost tratate termic in vid dinamic la 200 °C timp de 20 de ore. Spectrele de raze X corespunzatoare probelor macinate sunt prezentate in Fig. 3.1 iar cele pentru probele macinate si tratate in vid dinamic in Fig. 3.2. Probele macinate mecanic timp de 10 si 20 de ore contin doar  $\alpha$ -Fe si Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Oxidul de fier se datoreaza oxigenului din azotatul de amoniu care se descompune in timpul macinarii si reactioneaza cu Fe din amestec. După 30 de ore de macinare, in difractograme se regasesc peakurile corespunzatoare fazei  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, respectiv ale fazei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. S-a efectuat un tratament termic pe probele macinate 20, 30, respectiv 50 h la o temperatura de 200 °C in vid dinamic timp de 20 h. Spectrele de difractie pentru probele tratate termic sunt prezentate in Fig.

3.2. Probele macinate timp de 20 h, respectiv 30 h si tratate termic nu prezinta diferente fata de probele macinate initial. Pe de alta parte, pentru proba macinata mecanic timp de 50 h si tratata termic, peakurile fazei  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  cresc in intensitate dupa tratament. Rezultatele masuratorilor magnetice la 4 K, respectiv 300 K pentru nanocompozitele obtinute prin macinare sunt prezentate in Fig. 3.3. Dupa tratamentul termic, magnetizarea la saturatie creste, pe cand coercitivitatea probelor scade. Valorile magnetizarii la saturatie sufera o scadere mica de la 4 la 300 K, sugerand faptul ca faza  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  este ordonata magnetic peste temperatura camerei.

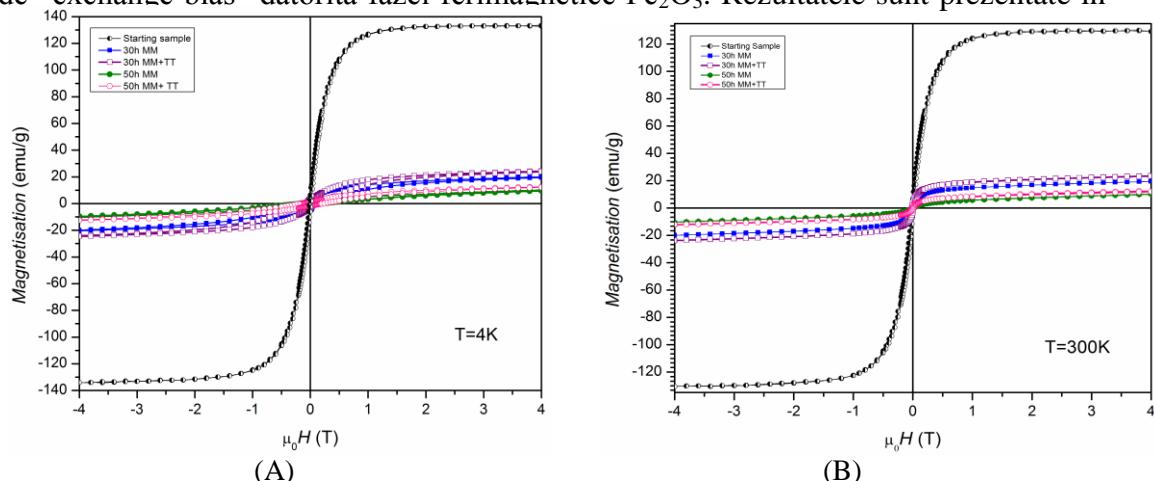


**Fig. 3.1** Difractogramele de raze X ale probelor macinate mecanic pentru diferiti timpi.



**Fig. 3.2** Difractogramele probelor macinate diferiti timpi, tratate la 200 °C in vid dinamic 20h

Coercitivitatea scade de la 4 K la 300 K si ramane la 300 K practic independenta de timpul de macinare sau de tratament. Acest lucru se poate datora scaderii campului de anizotropie cu cresterea temperaturii. Curbele de histerezis sunt deplasate catre stanga, indicand prezenta unui mecanism de "exchange bias" datorita fazei ferimagnetice  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Rezultatele sunt prezentate in tabelul 3.1



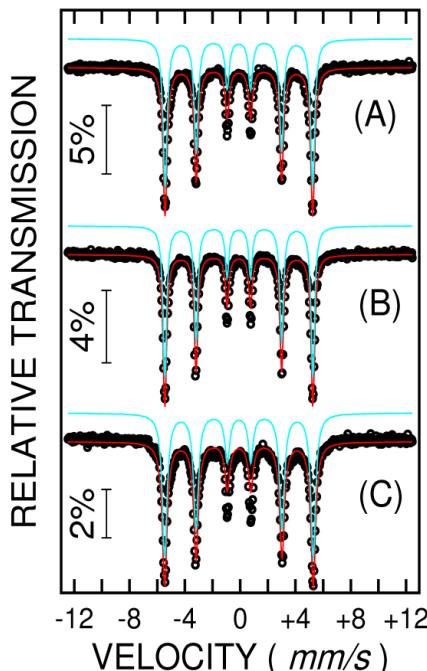
**Fig. 3.3** Curbele de histerezis masurate la 4 K (a), respectiv 300 K (b) pentru proba de start, respectiv pentru probele macinate diversi timpi si cele macinate diversi timpi si apoi tratate termic.

**Tabelul 3.1** Valorile magnetizarii la saturatie, a remanentei si a campurilor coercitive si de polarizare pentru proba de start, respectiv pentru probele macinate si cele tratate termic la 4 K si la 300 K.

Sample	$M_s$ (4K) (emu/g)	$M_s$ (300K) (emu/g)	$M_r$ (4K) (emu/g)	$M_r$ (300K) (emu/g)	$\mu_0 H_c$ (4K) (mT)	$\mu_0 H_{bias}$ (4K) (mT)	$\mu_0 H_c$ (300K) (mT)	$\mu_0 H_{bias}$ (300K) (mT)
Start	129.5	135.7	5.6	5.9	13.9	0.6	13.3	0.1
30h MM	17.4	16.3	3.9	2.3	122.3	14.9	14.8	0.6
50h MM	5.2	5.2	1.0	0.4	194.1	8.5	15.2	0.4
30h MM+TT	21.1	20.5	3.0	3.4	92.1	12.2	15.9	0.3
50h MM+TT	10.1	8.4	1.4	1.1	181.3	27.2	15.8	0.6

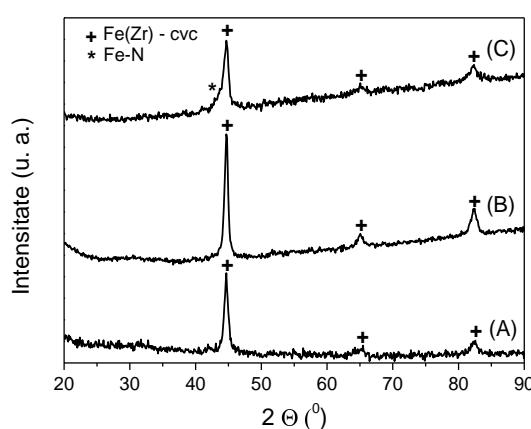
Conform calculelor efectuate, substitutia Fe cu Zr in  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  poate creste stabilitatea fazei  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . In acest scop s-au preparat prin macinare mecanica pulberi in raportul Fe:Zr de 19:1. Un alt set de probe a fost preparat prin amestecarea de pulbere de Fe, Zr, respectiv  $\text{Fe}_4\text{N}$  intr-un raport atomic de Fe:Zr:N de 15.2:0.8:2. S-au utilizat timpi de macinare de pana la 8h, raport masa bila : masa pulbere de 10 :1 si bile de 10 mm sau de 15 mm diametru. Dupa macinare, probele au fost tratate termic in atmosfera de azot sau  $\text{NH}_3$  la temperaturi de  $200 \div 300$  °C timp de 8 h. Spectrele Mossbauer (Fig. 3.4) pentru probele macinate si tratate termic au fost masurate la temperatura ambianta utilizand un spectrometru cu acceleratie constanta si o sursa radioactiva de  $^{57}\text{Co}$ . Parametrii hiperfini sunt prezentati in tabelul 3.2 iar spectrele corespunzatoare in Fig. 3.4.

**Tabel 3.2** Parametrii hiperfini pentru  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$  macinat si tratat in flux de amoniac

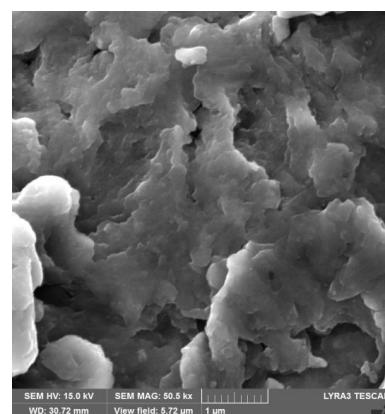


Proba	Camp hiperfin (T)	Deplasare izomera (mm/s)	Despicare cuadrupolară (mm/s)	Largime linie (mm/s)
$\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ macinat	33.08(3)	0.017(5)	0.002(5)	0.36(2)
$\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ macinat si tratat la 160 °C	33.17(3)	0.014(5)	0.005(5)	0.32(2)
$\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$ macinat si tratat la 220 °C	33.29(3)	0.025(5)	0.001(5)	0.42(2)

**Fig. 3.4** Spectre Mossbauer pentru pulberi macinate (A), macinate si apoi tratate la 160 °C (B) respectiv la 220 °C (C) in flux de amoniac

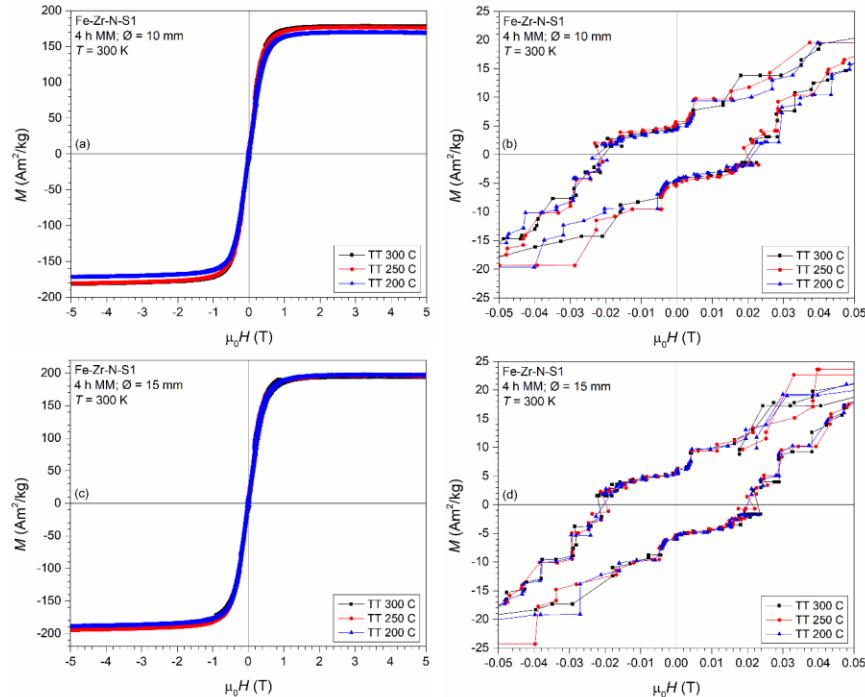


**Fig. 3.5** Spectre difracție pentru Fe-Zr: (A)-macinat, (B)-macinat si tratat termic in flux  $\text{NH}_3$  la 160 °C (C)-macinat si tratat termic in flux  $\text{NH}_3$  la 220 °C



**Fig. 3.6** Imagine SEM pentru Fe-Zr macinat si tratat la 220 °C

Se observa o crestere a campului magnetic hiperfin cu cresterea temperaturii de tratament in amoniac care sugereaza patrunderea azotului in structura fierului. Deplasarea izomera creste cu cantitatea de azot care intra in reteaua cristalina a fierului, accesata cantitate fiind mai mare la temperaturi ridicate. De asemenea, largimea liniei Mossbauer are valoarea maxima pentru proba tratata la 220 °C care sugereaza o dezordine cristalina mai mare (se coreleaza bine cu spectrul de difractie de raze X) si o distributie de vecinatati a fierului cu inconjurari de azot. Spectrele Mossbauer sunt specifice fierului metalic care prezinta o singura pozitie neechivalenta a fierului. Din masuratorile de spectroscopie Mossbauer tragem concluzia ca nu se formeaza faza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Spectrele de difractie (Fig. 3.5) ale probelor Fe-Zr macinate si tratate termic in flux de NH<sub>3</sub> indica Fe metalic, dar la 220 °C pe langa Fe metalic apare o cantitate foarte mica de nitrura de fier care nu este  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.



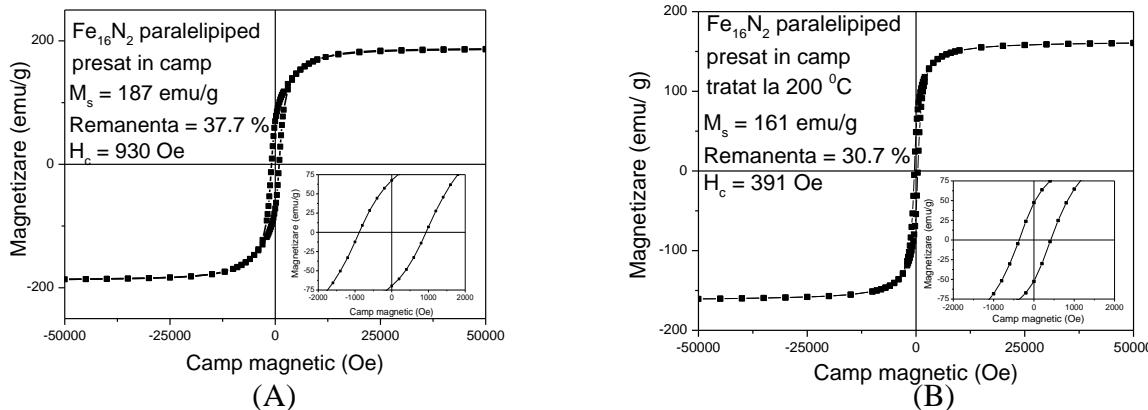
**Fig. 3.7** Curbe de histerezis magnetic pentru setul de probe Fe-Zr (19:1), macinate mecanic timp de 4 h, cu bile avand diametrul de 10 (a), respectiv 15 mm (c), masurate la 300 K; (b) si (d) zoom-in intre -0.05 si 0.05 T pe curbele de histerezis corespunzatoare probelor macinate

Pentru seturile de probe produse prin macinarea Fe-Zr, respectiv Fe-Fe<sub>4</sub>N-Zr preparate timpi diferiti si utilizand bile de 15 mm sau 10 mm diametru, care au fost tratate termic ulterior la temperaturi intre 200  $\div$  300 °C au fost masurate curbe de histerezis magnetic la temperatura ambianta. Pentru exemplificare, in Fig. 3.7 sunt prezentate curbele de histerezis pentru probele Fe-Zr (raport 19:1) macinate mecanic timp de 4 h cu bile avand diametrul de 10, respectiv 15 mm si tratate la temperaturi de 200, 250, respectiv 300 °C. Magnetizarea satureaza pentru un camp aplicat in jur de 1.5 T, iar magnetizarea la saturatie creste usor cu timpul de tratament termic. Coercitivitatea ramane constanta cu temperatura de tratament la aproximativ 0.02 T, materialele fiind magnetic moi. Pentru toate probele macinate, atat pentru Fe-Zr, cat si pentru Fe-Fe<sub>4</sub>N-Zr se observa un camp coercitiv in jur de 0.02 T, mult mai mic decat cel obtinut pentru nanoparticulele de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> obtinute pe cale chimica. In functie de tipul de bile utilizate si de temperatura de tratament in flux de azot s-au obtinut valori ale magnetizarii la saturatie Ms in

intervalul  $170 \div 195$  emu/g. În același timp, valoarea remanentei este mult mai mică decât cea obținută pentru nanoparticulele de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  obținute pe cale chimică, compozitele macinate având comportare de magnet "moale". Deși valoarea  $M_s$  se apropie în unele cazuri de cea a nanoparticulelor de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  obținute pe cale chimică, valorile remanentei și coercitivitatii pentru compozitele macinate sunt mult mai mici decât cele obținute pentru nanoparticulele de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  obținute pe cale chimică.

**Obiectiv 4:** Realizarea unei tehnologii inovative de producere de magneti permanenti cu produs energetic ridicat pe baza de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  modificat cu metale și nemetale prin orientare în camp magnetic aplicat, presare și sinterizare

Pornind de la pulbere de goetita, prin reducere (flux 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) și ulterior nitrurare (flux  $\text{NH}_3$ ) se obține  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  cu parametrii magnetici (magnetizare la saturatie măsurată în 50000 Oe,  $M_s = 193$  emu/g și camp coerciv  $H_c = 1120$  Oe și remanentă  $R = 29.3\%$ ). Aceasta pulbere a fost apoi presată utilizând o matrita nemagnetică specială construită în cadrul acestui proiect ce permite obținerea de forme aproape paralelipipedice cu lungimea de 8 mm și latimea de 2 mm. Pulberile au fost presate în forma paralelipipedică în camp magnetic (0.8 T) prin aplicarea unei presiuni de 0.5 GPa. Aplicarea unei presiuni mai mari a condus la flambarea poansonului matrităi (deoarece are lungimea de 8 mm și latimea de 2 mm fiind prelucrat din otel inox nemagnetic care nu este durificat). Campul magnetic a fost aplicat pe direcția lungimii paralelipipedului și perpendicular pe direcția de presare pentru a induce orientarea grauntilor și anizotropia magnetică a formării.



**Fig. 4.1** Curbe de histerezis măsurate la temperatură ambientă pentru nanoparticule de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  presate în camp magnetic (A) și pentru nanoparticule tratate termic în flux de azot după presare (B)

Pentru formele aproape paralelipipedice presate în camp magnetic se observă o scădere usoară a  $M_s$  și  $H_c$  în raport cu pulberea constitutenta de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Acest fapt este cauzat de apropierea și lipirea grauntilor de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  în timpul presării. Pe de altă parte, datorită presării și orientării în camp magnetic, remanentă  $R$  crește la 37.7 % față de 29.3 % cât a fost obținut pentru pulberea nepresată. Tratamentul termic în flux de azot la diferite temperaturi ( $150^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$  și  $200^\circ\text{C}$ ) duce la înrautarea proprietăților magnetice. Acest lucru este mai semnificativ începând cu  $170^\circ\text{C}$  când începe să se formeze faze aditionale (în afara de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ), iar la temperatura  $200^\circ\text{C}$ , când o mare parte din  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  se transformă în  $\text{Fe}_4\text{N}$ , proprietățile magnetice se deteriorează puternic ( $M_s = 161$  emu/g,  $H_c = 391$  Oe,  $R = 30.7\%$  pentru proba trataată la  $200^\circ\text{C}$  față de  $M_s = 187$  emu/g,  $H_c = 930$  Oe,  $R = 37.7\%$  pentru proba presată fără tratament conform Fig.4.1).

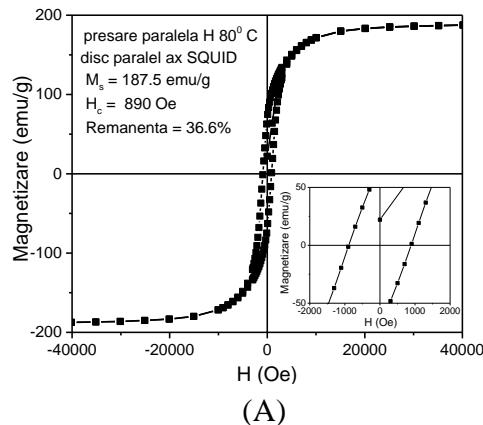


(A)

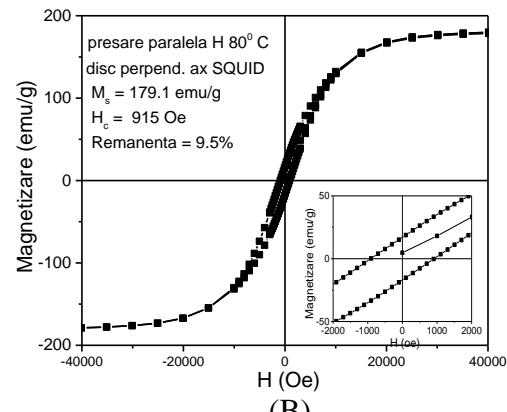


(B)

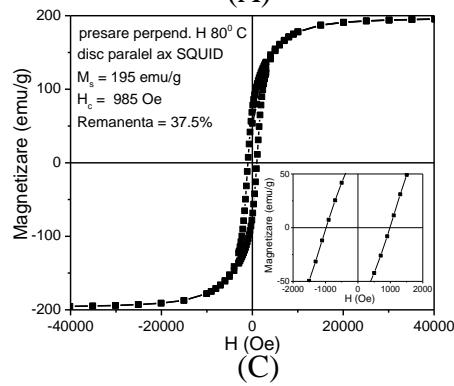
**Fig. 4.2** Matrite nemagnetice utilizate pentru obtinerea de pastile paralelipipedice (A) si rotunde (B) prin presare in camp magnetic



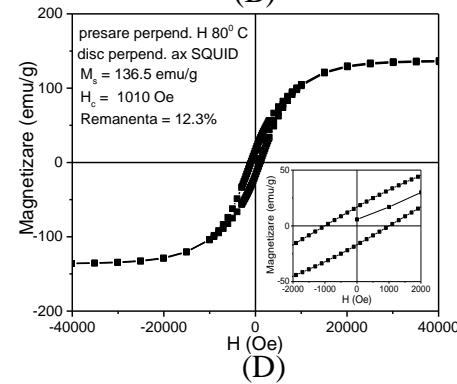
(A)



(B)



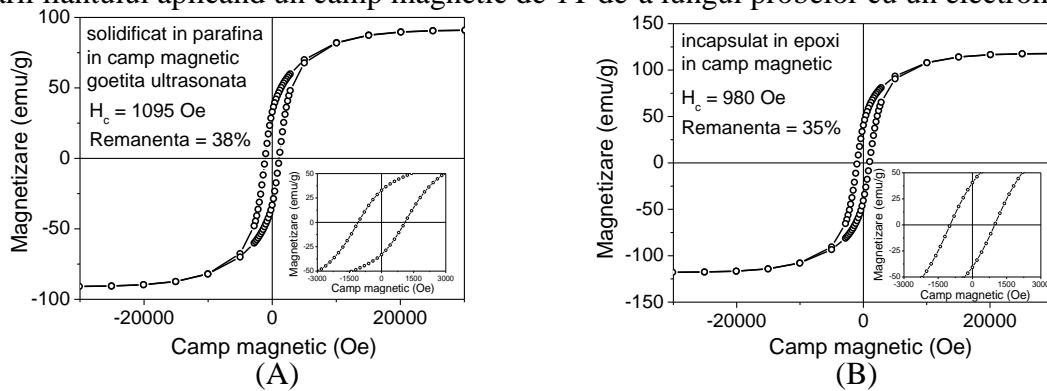
(C)



(D)

**Fig. 4.3** Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru probele presate in camp magnetic in forma cilindrica la 80 °C: (A)- presare paralela cu campul magnetic si geometrie de masura paralela cu planul probei, (B)-presare paralela cu campul magnetic si geometrie de masura perpendiculara pe planul probei, (C)- presare perpendiculara pe campul magnetic si geometrie de masura paralela cu planul probei, (D)- presare perpendiculara pe campul magnetic si geometrie de masura perpendiculara pe planul probei

In Fig. 4.2 sunt prezentate matriele nemagnetice realizate in cadrul prezentului proiect pentru presarea pulberilor in camp magnetic. Matria din Fig. 4.2A construita din otel inox permite obtinerea de pastile paralelipipedice (campul magnetic fiind aplicat perpendicular pe directia de presare). Matriele din Fig. 4.2 B construite din alama permit obtinerea de pastile cilindrice, campul magnetic fiind aplicat atat pe directia de presare cat si perpendicular pe directia de presare, presiunea de presare ajungand la 0.8 GPa. Pentru aceste matrie s-a realizat si un sistem electric pentru incalzirea pulberilor in timpul presarii in camp magnetic. Campul magnetic de 0.5 T folosit la presarea de-a lungul directiei campului a fost produs utilizand magneti cilindrici de  $Nd_2Fe_{14}B$ . Campul magnetic de pana la 1 T utilizat pentru presarea perpendiculara pe directia campului s-a obtinut fie cu magneti paralelipipedici de  $Nd_2Fe_{14}B$  fie efectuand presarea intre polii unui electromagnet. In Fig. 4.3 sunt prezentate masuratorile de histerezis pentru cilindrii presati in camp magnetic (perpendicular sau paralel cu directia de presare) din care au fost decupati paralelipipezi pe directia de magnetizare remanenta maxima. Probele au fost masurate in SQUID cu directia campului magnetic de masura paralel cu planul probei si perpendicular pe planul probei. Se observa pentru ambele tipuri de presare inducerea anizotropiei de forma magnetica semnalata de valorile mari ale remanentei pentru geometria de masura paralela cu planul probei. Pentru presarea perpendiculara pe directia campului magnetic se obtin valori mai mari pentru remanenta si magnetizare la saturatie decat pentru presarea paralela cu directia campului magnetic. In afara de presare in camp magnetic s-au obtinut probe pornind de la  $\alpha''-Fe_{16}N_2$  obtinut prin reducerea si nitrurarea goetitei prin amestecarea pulberii cu liant si in timpul solidificarii liantului aplicand un camp magnetic de 1T de-a lungul probelor cu un electromagnet.



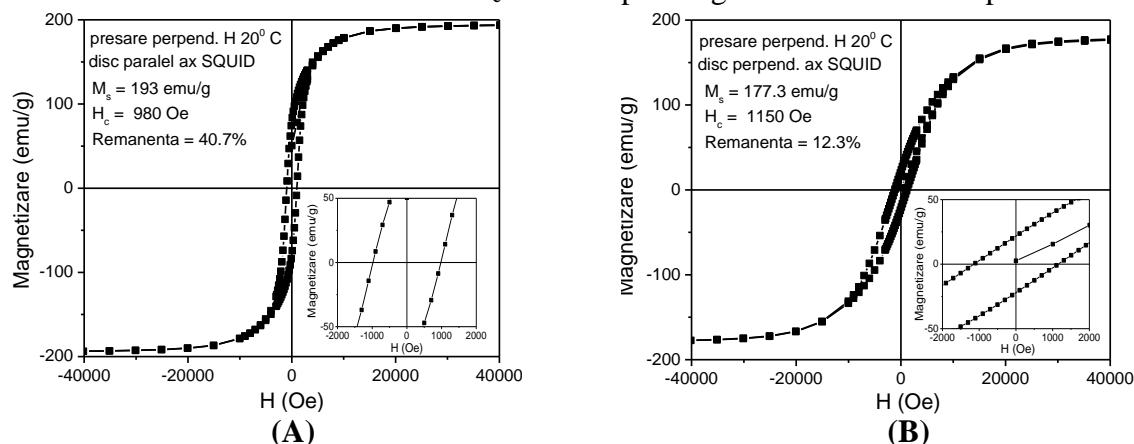
**Fig. 4.4** Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru probe obtinute prin mixarea  $\alpha''-Fe_{16}N_2$  cu liant urmata de solidificarea liantului in camp magnetic: (A)-liant parafina , (B)-liant rasina epoxidica

S-a amestecat  $\alpha''-Fe_{16}N_2$  provenit din goetita cu: (A) - parafina in proportia 50% : 50% (B) - rasina epoxidica in proportia 70%:30% si s-a aplicat camp magnetic de 1 T in timpul solidificarii, paralel cu directia probelor pentru obtinerea de magneti legati. Pentru proba solidificata in parafina se observa o valoare mai ridicata a remanentei decat pentru proba solidificata in rasina epoxidica. In cazul solidificarii in parafina apare o scadere la jumata a magnetizarii la saturatie comparativ cu pulberea initiala de  $\alpha''-Fe_{16}N_2$ , dar campul coercitiv nu este modificat semnificativ, remanenta crescand la 38% fata de 29.3% pentru pulberea initiala.

## **5. Impactul rezultatelor obtinute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obtinut**

Cele mai bune rezultate privind obtinerea de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  in proportie de peste 95% (restul fiind oxid datorita procesarii in aer) au fost obtinute utilizand nanoparticulele precursoare aciculare de goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) descrise anterior (produse din solutie apoasa 5M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  + 1M KOH, tratata 96h la 70 °C). Ulterior nanoparticulele de goetita au fost reduse in flux de 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  timp de 4h/ 470 °C si apoi ntrurate in flux de  $\text{NH}_3$  gazos timp de 25h/ 143°C) pentru a obtine nanoparticule de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Nanoparticule de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  obtinute prezinta la temperatura ambianta: magnetizare la saturatie masurata in 50000 Oe,  $M_s = 193$  emu/g, camp coercitiv  $H_c=1120$  Oe si remanenta  $R = 29.3$  % iar produsul energetic dat de curba de histerezis de 31.9 kJ/m<sup>3</sup>. Aceste nanoparticule au stat la baza magnetilor presati in camp magnetic sau mixati cu liant si solidificati in camp magnetic (magneti legati) realizati in cadrul acestui proiect.

In Fig. 5.1 sunt prezentate masuratorile de histerezis pentru cilindrii presati in camp magnetic (0.5 T) perpendicular pe directia de presare (presiunea 0.8 GPa) din care au fost decupati paralelipipezi pe directia de magnetizare remanenta maxima. Probele au fost masurate in SQUID cu directia campului magnetic de masura paralel cu planul probei si perpendicular pe planul probei. Se observa introducerea anizotropiei de forma magnetica semnalata de valorile mult mai mari ale remanentei pentru geometria de masura paralela cu planul probei, fata de cea perpendiculara pe planul probei. Se obtin valorile: magnetizarea la saturatie  $M_s = 193$  emu/g, remanenta = 40.7 % si coercitivitatea  $H_c=980$  Oe pentru geometria de masura paralela.



**Fig. 5.1** Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru pulberile presate in camp magnetic in forma cilindrica la 20 °C: (A)- presare perpendiculara pe campul magnetic si geometrie de masura paralela cu planul probei, (B)- presare perpendiculara pe campul magnetic si geometrie de masura perpendiculara pe planul probei



**Fig. 5.2** Magnet aproape paralelipipedic (8 mm X 2 mm X 0.5 mm, dar cu forma rotunjita la margini) obtinut prin presarea nanoparticulelor de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  in camp magnetic (0.8 T) aplicat perpendicular pe directia de presare, presiunea de presare fiind de 0.5 GPa

In Fig. 5.1 se observa ca valoarea magnetizarii la saturatie este practic neschimbata ( $M_s=193$  emu/g) in comparatie cu pulberea nepresata, campul coercitiv scade usor pentru pulberea presata in camp magnetic ( $H_c=980$  Oe fata de  $H_c=1120$  Oe pentru pulberea nepresata), dar remanenta creste evident pentru pulberea presata in camp magnetic ( $R=40.7\%$  fata de  $R=29.3\%$  pentru pulberea nepresata). Produsul energetic dat de curba de histerezis este  $30.6 \text{ kJ/m}^3$ , usor mai scazut fata de pulberea nepresata de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  care are produsul energetic de  $31.9 \text{ kJ/m}^3$ . Datorita faptului ca in timpul presarii in forme paralelipipedice nu se poate depasi presiunea de 0.5 GPa datorita flambariei capului poansonului de otel inox (cu latimea de 2 mm) remanenta pulberilor presate in camp magnetic in forme aproape paralelipipedice (8 mm X 2 mm X 0.5 mm) nu depaseste 37.7 %. Ca urmare a acestui fapt produsul energetic pentru magnetii presati in forme paralelipipedice (Fig. 5.2) in camp magnetic de 0.8 T este de  $26.2 \text{ kJ/m}^3$  (magnetizarea la saturatie  $M_s = 187$  emu/g,  $H_c = 930$  Oe, Remanenta = 37.7%).

### **Obiectivele proiectului au fost indeplinite integral.**

### **BREVETARE SI DISEMINARE**

**S-a depus la OSIM cererea de brevet de inventie nr. A 00686 din 20.09.2017 cu titlul “Material magnetic pe baza de nanoparticule de nitrura de fier ordonata cu structura martensistica si procedeu de obtinere a lui”**

#### **Articole ISI publicate**

1.

- 1.“Structural, magnetic and Mossbauer investigation of ordered iron nitride with martensitic structure obtained from amorphous hematite synthesized via microwave route”, Palade, P., Plapcianu, C., Mercioniu, I., Comanescu, C. C., Schintie G., Leca, A., Vidu, R., ***Industrial & Engineering Chemistry Research*** **56**(11) (2017) 2958-2966.
- 2.“Mossbauer and magnetic investigation of iron nitride with martensite structure synthesized from oxy-hydroxide type precursor”, Palade, P., Plapcianu, C., Mercioniu, I., Comanescu, C. C., Schintie, G., ***Digest J. of Nanomaterials and Biostructures*** **11**(1) (2016) 53-63.
- 3.“Electronic structure and magnetic properties of the  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  doped with Ti”, Benea, D., Isnard, O., Pop, V., ***J. Magnetism and Magnetic Materials*** **420** (2016) 75-80.
- 4.“Significant change of local atomic configurations at surface of reduced activation Eurofer steels induced by hydrogenation treatments”, Greculeasa, S. G., Palade, P., Schintie, G., Kuncser, A., Stanciu, A., Lungu, G. A., Porosnicu, C., Lungu, C. P., Kuncser, V., ***Surface Science*** **402**(2017) 114-119.
- 5.“Small interfacial distortions lead to significant changes of the half-metallic and magnetic properties in Heusler alloys: The case of the new CoFeZrSi compound”, Birsan A., ***J. Alloys and Compounds*** **710**(2017) 393-398.
- 6.“Cross over between ferro and antiferromagnetic order in Fe itinerant electron magnetism: An experimental and theoretical study of the model  $(\text{Hf},\text{Ta})\text{Fe}_2$  Laves phases”, Diop, L. V. B., Benea, D., Mankovsky, S., Isnard, O., ***J. Alloys and Compounds*** **643** (2015) 239–246.

#### **Articole BDI publicate**

- 1.“ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles as precursors for  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  phase synthesis”, One, R.A., Bortnic, R., Mican, S., Barbu-Tudoran, L., Pop, V., ***Studia Univ. "Babes-Bolyai", Physica***, **61**(1) (2016) 93-98.
- 2.“Surfactant effect on the structural and magnetic properties of Fe powders prepared by wet milling”, Hirian, R., Mican, S., Neamtu, B., Pop, V., ***Studia Univ. "Babes-Bolyai", Physica***, **60**(2) (2015) 53-58.

### **Participari la conferinte internationale**

1. "Electronic Structure and Magnetic Properties of the Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> doped with Ti", Benea, D., Isnard, O., Pop, V. a fost prezentata ca si contributie orala la conferinta **ROCAM 2015**, 7-10 iulie 2015, Bucuresti, Romania.
2. "Synthesis, structural, electronic and magnetic properties of  $\alpha''$ -(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (M = Ti, Zr)", One R.,A., Mican S., Benea, D., Pop, V., poster prezentat la **11<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM)**, 8-14 septembrie 2016, Cluj-Napoca, Romania.
3. "Hard Magnetic Materials: Present and Perspectives ", Pop, V., lectie invitata la **International Conference on Powder Metallurgy & Advanced Material (RoPM-AM 2017)**, 17-20 septembrie 2017, Cluj-Napoca, Romania.