

Titlu proiect – Magneti permanenti fara pamanturi rare cu eficienta energetica ridicata MAGNEF
- RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC Contract 275/2014 Etapa 4 (Anul 2017)

REZUMAT

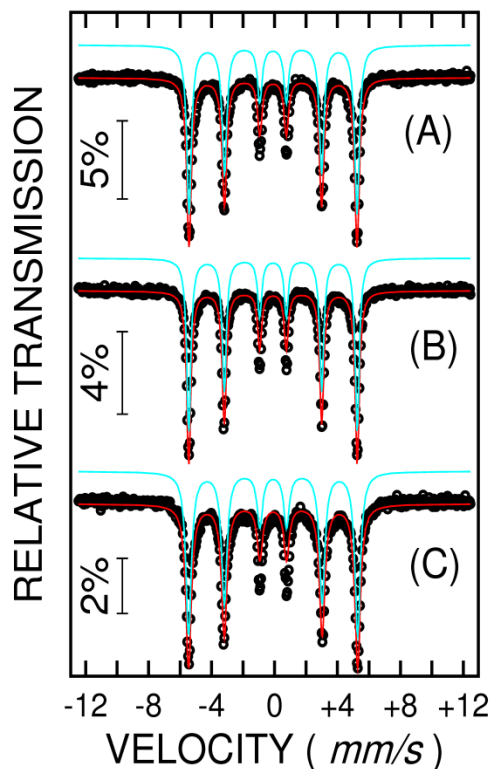
Pornind de la pulbere de Fe:Zr in raport masic de 19:1 au fost preparate probe prin macinare mecanica in argon in moara cu bile planetara, folosind bile de otel avand $\varnothing=10$ mm si $\varnothing=15$ mm. Al doilea set, a fost preparat prin amestecarea pulberilor de Fe, Zr, respectiv Fe_4N intr-un raport atomic de Fe:Zr:N de 15.2:0.8:2. Timpii de macinare au fost 4h si 8h. Raportul dintre viteza discului si a bolurilor a fost $\Omega/\omega=333/-900$ rpm, iar raportul dintre masa bilelor si a pulberii a fost de 10:1. Apoi probele au fost reduse in 5% H_2/Ar si tratate intre 160 °C ÷ 300 °C in flux de azot sau amoniac. Se observa o crestere a campului magnetic hiperfin cu cresterea temperaturii de tratament in amoniac care sugereaza patrunderea azotului in structura fierului, iar liniile de difractie se largesc cu temperatura, totusi spectrele Mossbauer nu arata formarea $Fe_{16}N_2$. Coercitivitate ramane constanta cu temperatura de tratament la aproximativ 0.02 T, materialele fiind magnetic moi. Pentru probele macinate cu bile de 10 mm, magnetizarea la saturatie (M_s) creste cu timpul de macinare si cu temperatura de tratament termic iar pentru probele macinate cu bile de 15 mm, M_s scade cu timpul de macinare si cu timpul de tratament. Probele macinate pornind de la pulberi Fe:Zr si cele macinate pornind de la Fe:Zr: Fe_4N au comportare similara. Pornind de la nanoparticule de goetita, prin reducere (flux 5% H_2/Ar) si ulterior nitrurare (flux NH_3) se obtin nanoparticule de $\alpha''-Fe_{16}N_2$ cu parametri (M_s masurata in 50000 Oe, $M_s = 193$ emu/g, camp coercitiv $H_c=1120$ Oe si remanenta $R = 29.3$ %). Nanoparticulele au fost presate utilizand o matrita nemagnetica special construita in cadrul acestui proiect ce permite producerea de forme aproape paralelipipedice cu lungimea de 8 mm si latimea de 2 mm prin presare in camp magnetic (0.8 T) sub presiune de 0.5 GPa, campul magnetic fiind perpendicular pe directia de presare. Remanenta creste la 37.7 % dupa presare fata de 29.3 % pentru pulberea initiala. Tratamentul termic in flux de azot peste 150 °C duce la inrautatarea proprietatilor magnetice iar la 200 °C se formeaza mult Fe_4N (se observa in spectrele Mossbauer si difractie) care inrautatesta drastic proprietatile magnetice. S-a obtinut goetita prin oxidarea controlata a ionilor Fe^{2+} (pornind de la solutii $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ si Na_2CO_3 amestecate in proportii variabile) si tratament in flux de aer. Cele mai bune rezultate privind obtinerea unor particule aciculare de goetita s-au obtinut pentru proportia molară CO_3^-/Fe^{2+} de 1.5, concentratii molare 0.6 M pentru $FeSO_4$ si 0.9 M pentru Na_2CO_3 , temperatura de preparare de 40 °C si fluxul de aer de 2L /min, timp de barbotare de aer de 4h. Reducerea la 450 °C genereaza particule de dimensiuni mari care formeaza o structura interconectata cu efect defavorabil asupra proprietatilor magnetice. Reducerea 3h/380 °C in flux de 5% H_2/Ar urmata de nitrurare in flux de amoniac 25h/143 °C produce nanoparticule de $\alpha''-Fe_{16}N_2$ cu o forma mai apropiata de o structura simetrica ($M_s=207$ emu/g, $R=18\%$, $H_c=682$ Oe). Pentru goetita obtinuta din $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si KOH tratata la 70 °C si apoi redusa 4h/ 470 °C in 5% H_2/Ar si nitrurata 24 h/ 142 °C in NH_3 se obtine $\alpha''-Fe_{16}N_2$ in proportie de 95% (restul de 5% fiind oxid) cu remanenta ridicata ($R=29.3\%$) si coercitivitate ($H_c=1120$ Oe) mult mai bune decat cele obtinute prin ruta carbonatata si cu scadere mica a magnetizarii la saturatie ($M_s=193$ emu/g). O remanenta ($R=23\%$) si coercitivitate ($H_c=820$ Oe) mai mici, dar $M_s=196.8$ emu/g mai mare se obtin pentru $Fe_{16}N_2$ din hematita produsa prin iradierea solutiei $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + uree in microunde, redusa 4h/ 420 °C si nitrurata 24 h/ 142 °C in 100 ml/min NH_3 . Pornind de la $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si surfactant Pluronic, dupa tratament hidrotermal, uscare si calcinare urmate de reducere si nitrurare se obtin particule elipsoidale de $Fe_{16}N_2$ cu $M_s=185$ emu/g, $R=31\%$ si $H_c=1380$ Oe. Atat pentru nanoparticulele de $Fe_{16}N_2$ obtinute prin metoda surfactata cat si pentru cele obtinute din $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si KOH se obtin valori ale produsului energetic mai mari de 30 kJ/m³. **Obiectivele etapei au fost realizate integral.**

DESCRIEREA STIINTIFICA SI TEHNICA

Activitate 4.1

Pentru primul set, denumit Fe-Zr-N-S1, compozitia de start s-a preparat amestecand pulbere comerciala de Fe NC 100.24 (Hoganas) cu pulbere de Zr într-un raport atomic Fe:Zr de 19:1. Amestecul a fost macinat uscat in atmosfera de Ar pana la 8 de ore. Macinarea s-a realizat într-o moara planetara Fritsch Pulverisette 4, folosind bile de otel avand $\varnothing=10$ mm, respectiv $\varnothing=15$. Al doilea set, denumit Fe-Zr-N-S2, a fost preparat prin amestecarea de pulbere de Fe, Zr, respectiv Fe_4N într-un raport atomic de Fe:Zr:N de 15.2:0.8:2. Amestecul a fost macinat uscat in atmosfera de Ar până la 4 ore. Macinarea s-a realizat într-o moara planetara Fritsch Pulverisette 4, folosind bile de otel avand $\varnothing=10$ mm. Raportul dintre viteza discului și a bolurilor a fost $\Omega/\omega=333/-900$ rpm, iar raportul dintre masa bilelor si a pulberii a fost de 10:1. Dupa macinare, probele au fost tratate termic in atmosfera de azot la temperaturi între 200 ÷ 300 °C timp de 8 de ore. Pentru măsuratori magnetice, probele au fost blocate in rasina epoxidica. Masuratorile magnetice s-au realizat folosind un magnetometru cu proba vibranta (VSM) la temperaturi între 4 si 300 K in campuri aplicate de până la 12 T.

Activitate 4.2 Au fost preparate probe prin macinarea mecanica a pulberilor de Fe si Zr in proportia de 19:1 utilizand 26 de sfere de 10 mm diametru . Pulberile macinate au fost apoi tratate in flux de 5% hidrogen/ argon (200 ml/min) timp de 6 h la 450 °C ai apoi in flux de amoniac (50 ml/min) timp de 8h la temperaturile de 160 °C si 220 °C. Spectrele Mossbauer au fost masurate la temperatura ambianta utilizand un spectrometru cu acceleratie constanta si o sursa radioactiva de ^{57}Co . Parametrii hiperfini sunt prezentati in tabelul de mai jos iar spectrele corespunzatoare in Fig. 2.1.



Tabel 2.1 Parametrii hiperfini pentru $Fe_{95}Zr_5$ macinat si tratat in flux de amoniac

Proba	Camp hiperfin (T)	Deplasare izomera (mm/s)	Despicare cuadropolara (mm/s)	Largime linie (mm/s)
$Fe_{95}Zr_5$ macinat	33.08(3)	0.017(5)	0.002(5)	0.36(2)
$Fe_{95}Zr_5$ macinat si tratat la 160 °C	33.17(3)	0.014(5)	0.005(5)	0.32(2)
$Fe_{95}Zr_5$ macinat si tratat la 220 °C	33.29(3)	0.025(5)	0.001(5)	0.42(2)

Fig. 2.1 Spectre Mossbauer pentru pulberi: macinate (A), macinate si apoi tratate la 160 °C (B), respectiv la 220 °C (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 reseaua cristalina a fierului, fiind mai mare la temperaturi ridicate. De asemenea, largimea liniei Mossbauer este 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. Distorsia locala nu creste semnificativ deoarece despicarea cuadropolara are valori mici. Spectrele Mossbauer sunt specifice fierului metalic care prezinta o singura pozitie neechivalenta a fierului. Spectrele Mossbauer arata clar faptul ca nu se formeaza faza α'' -Fe₁₆N₂ (caracterizata de 3 sexteti - componente spectrale) si nici vreo alta nitrura de fier chiar la temperaturi de 220 °C. Explicatia ar putea fi gradul mare de compactizare al pulberilor obtinute prin macinare mecanica in moara cu bile care nu permite penetrarea unei cantitati semnificative de azot pentru formarea de nitruri. In afara de masuratorile de spectroscopie Mossbauer au fost efectuate si caracterizari morfologice si compositionale utilizand microscopia electronica cu scanare (SEM) si analiza EDAX. In imaginile SEM din Fig. 2.2 si Fig. 2.3 pentru probele macinate in moara cu bile si apoi tratate termic in flux de amoniac la 160 °C, respectiv 220 °C se observa formarea unor conglomerate compacte, de dimensiuni mai mari pentru proba tratata la 220 °C, si aceasta comportare face dificila patrunderea unei cantitati de azot suficienta pentru formarea α'' -Fe₁₆N₂.

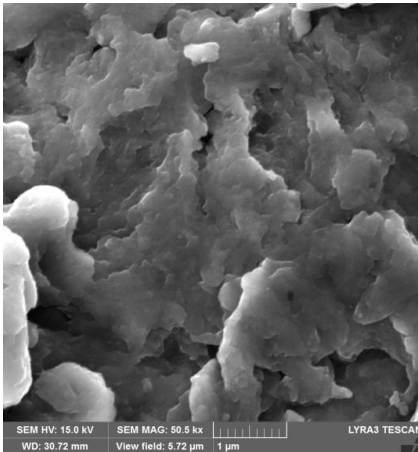


Fig. 2.2 Imagine SEM pentru Fe₉₅Zr₅ macinat si tratat in flux de amoniac la 160 °C

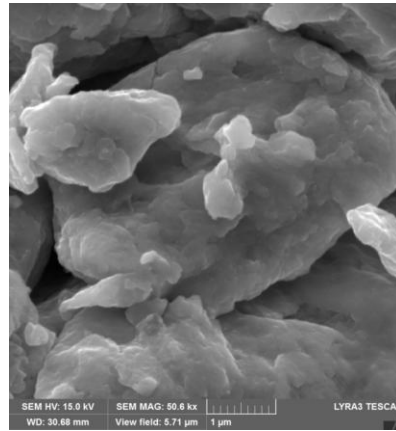
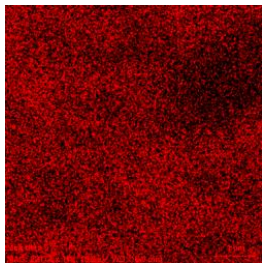
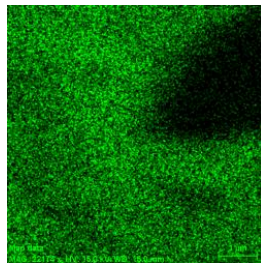


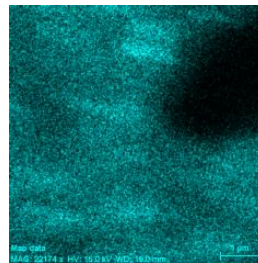
Fig. 2.3 Imagine SEM pentru Fe₉₅Zr₅ macinat si tratat in flux de amoniac la 220 °C



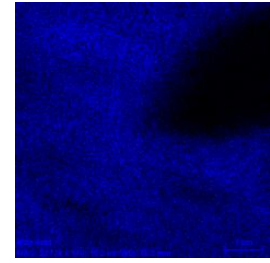
Fe



N



Zr



O

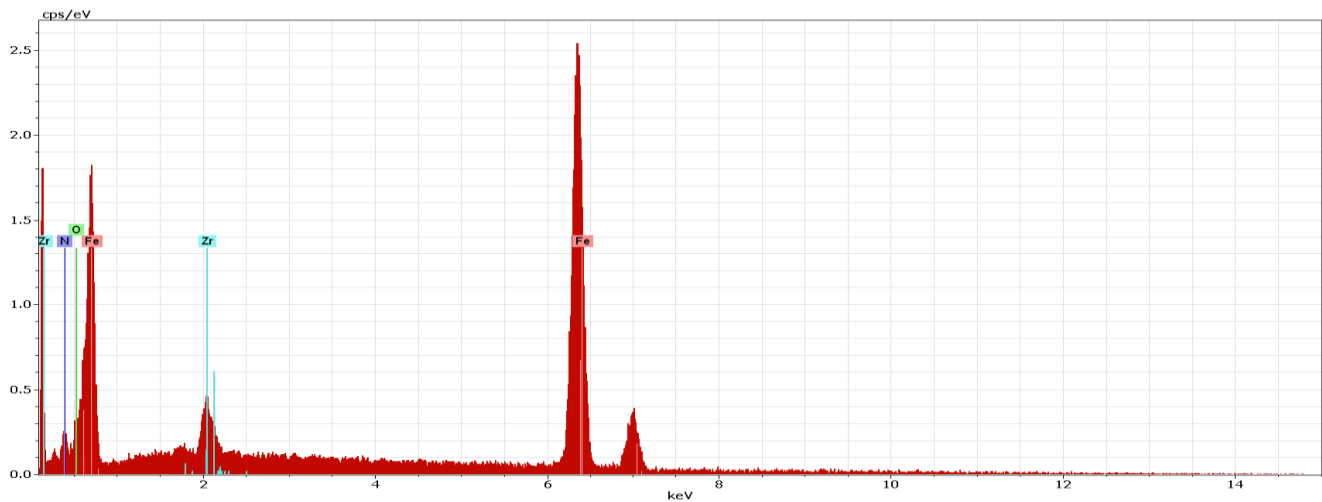


Fig. 2.4 Spectru si harti EDAX pentru $Fe_{95}Zr_5$ macinat si tratat in flux de amoniac la $220\text{ }^{\circ}C$

In Fig. 2.4 se observa, pentru $Fe_{95}Zr_5$ macinat si tratat in flux de amoniac la $220\text{ }^{\circ}C$, in afara de componentele Fe si Zr majoritare si o cantitate mica de azot ($1\div 2$ at%) care penetreaza in reseaua fierului. Se observa si oxigenul care formeaza oxizi de suprafata datorita procesarii in aer. Hartile EDAX pentru componentele fierului, azotului, zirconului si oxigenului arata o distributie uniforma care demonstreaza o omonegitate foarte buna a probelor.

Activitate 4.3

S-au efectuat calcule de structura electronica de benzi pentru clusterii de Fe cu structura cubica cu volum centrat (cvc) si pentru clusterii de Fe_4N . Structura cristalina a Fe_4N (grup spatial $Pm\bar{3}m$ nr. 221, parametru de retea 3.797 \AA) este foarte apropiata de cea a $Fe_{16}N_2$, avand doua pozitii cristalografice ale fierului, iar octaedrul format de atomii de Fe in jurul N fiind similar cu cel din $Fe_{16}N_2$ (Fig. 3.1). De notat ca pozitiile Fe_b devin neechivalente la aplicarea cuplajului spin-orbita, rezultand Fe_b si Fe_c. S-a considerat ca acesti clusteri nu interactioneaza si sunt situati in vacuum. Densitatea electronica de stari in functie de raza clusterilor este reprezentata in Fig. 3.2.

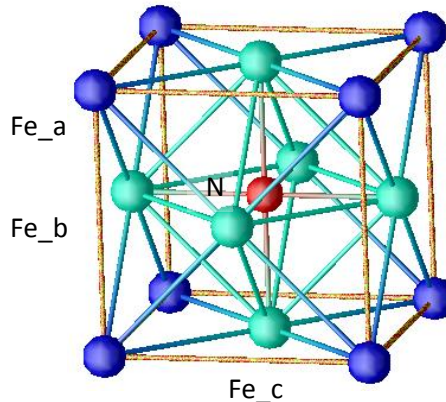


Fig. 3.1 Structura cristalografica a Fe_4N

In Fig. 3.2 se observa o despicare de schimb mult mai ridicata pentru atomii Fe_a, care nu au in prima vecinatate atomii de N, in comparatie cu Fe_b si Fe_c, care formeaza laturile octaedrului din jurul atomului de N. Despicarile de schimb sunt legate direct proportional de valorile momentelor magnetice. De asemenea, cuplajul de schimb este influentat de dimensiunea clusterilor.

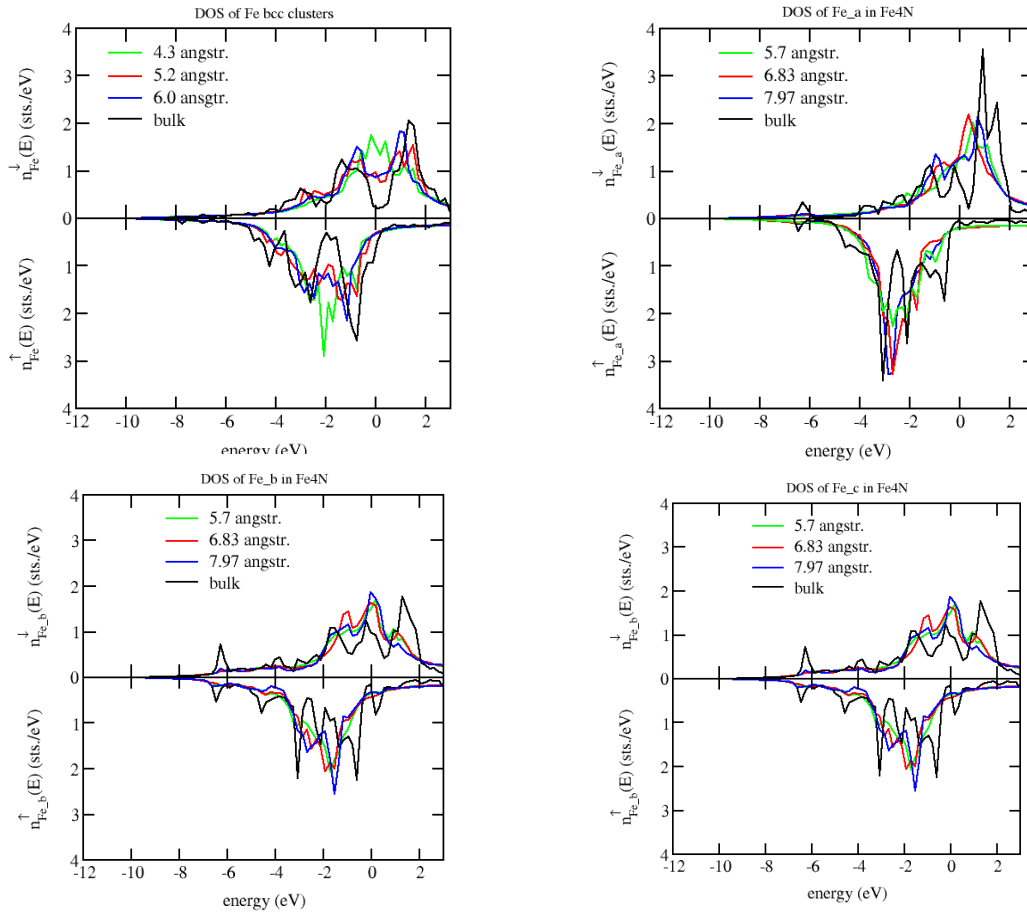


Fig. 3.2 Densitatea de stari a atomilor de Fe in clusterii de cvc Fe si respectiv Fe₄N, in functie de dimensiunea clusterilor.

Au fost efectuate simulari utilizand programul OOMMF (Object Oriented Micromagnetic Framework) pentru ansambluri de nanofire de Fe cu lungime 100 nm si diametru de 20 nm situate la distanta variabila astfel incat sa acopere omogen o arie data. Raportul intre aria transversala a nanofirelor si aria sectiunii date il reprezinta factorul de impachetare, restul ariei fiind dat de liant.

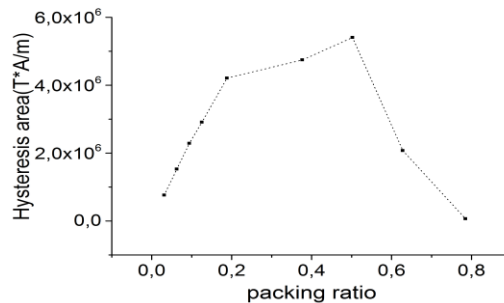


Fig. 3.3 Aria ciclului de histerzis (produsul energetic) pentru ansambluri de nanofire in functie de factorul de impachetare (M_s creste cu numarul de nanofire si H_c scade cu micșorarea distantei între ele)

In Fig. 3.3 se observa ca produsul energetic maxim se obtine pentru un factor de impachetare (raportul volumic între nanofire si liant) de 0.55.

Activitate 4.4

Pornind de la pulbere de goetita, prin reducere (flux 5% H₂/Ar) si ulterior nitrurare (flux NH₃) se obtine α'' -Fe₁₆N₂ cu parametrii magnetici (magnetizare la saturatie masurata in 50000 Oe, M_s = 193 emu/g, camp coercitiv H_c=1120 Oe si remanenta R = 29.3 %). Aceasta pulbere a fost apoi presata utilizand o matrita nemagnetica special construita in cadrul acestui proiect ce permite obtinerea de forme aproape paralelipipedice cu lungimea de 8 mm si latimea de 2 mm. Pulberile au fost presate in forma paralelipipedica in camp magnetic (0.8 T) prin aplicarea unei presiuni de 0.5 GPa. Aplicarea unei presiuni mai mari a condus la flambarea poansonului matritei (deoarece are lungimea de 8 mm si latimea de 2 mm fiind prelucrat din otel inox nemagnetic care nu este durificat). Campul magnetic a fost aplicat pe directia lungimii paralelipipedului si perpendicular pe directia de presare pentru a induce orientarea grauntilor si anizotropia magnetica de forma. Ulterior, pastilelele paralelipipedice presate si orientate in camp magnetic au fost tratate in flux de azot la diverse temperaturi. Masuratorile de histerezis magnetic au fost efectuate la temperatura camerei utilizand VSM – PPMS Quantum Design.

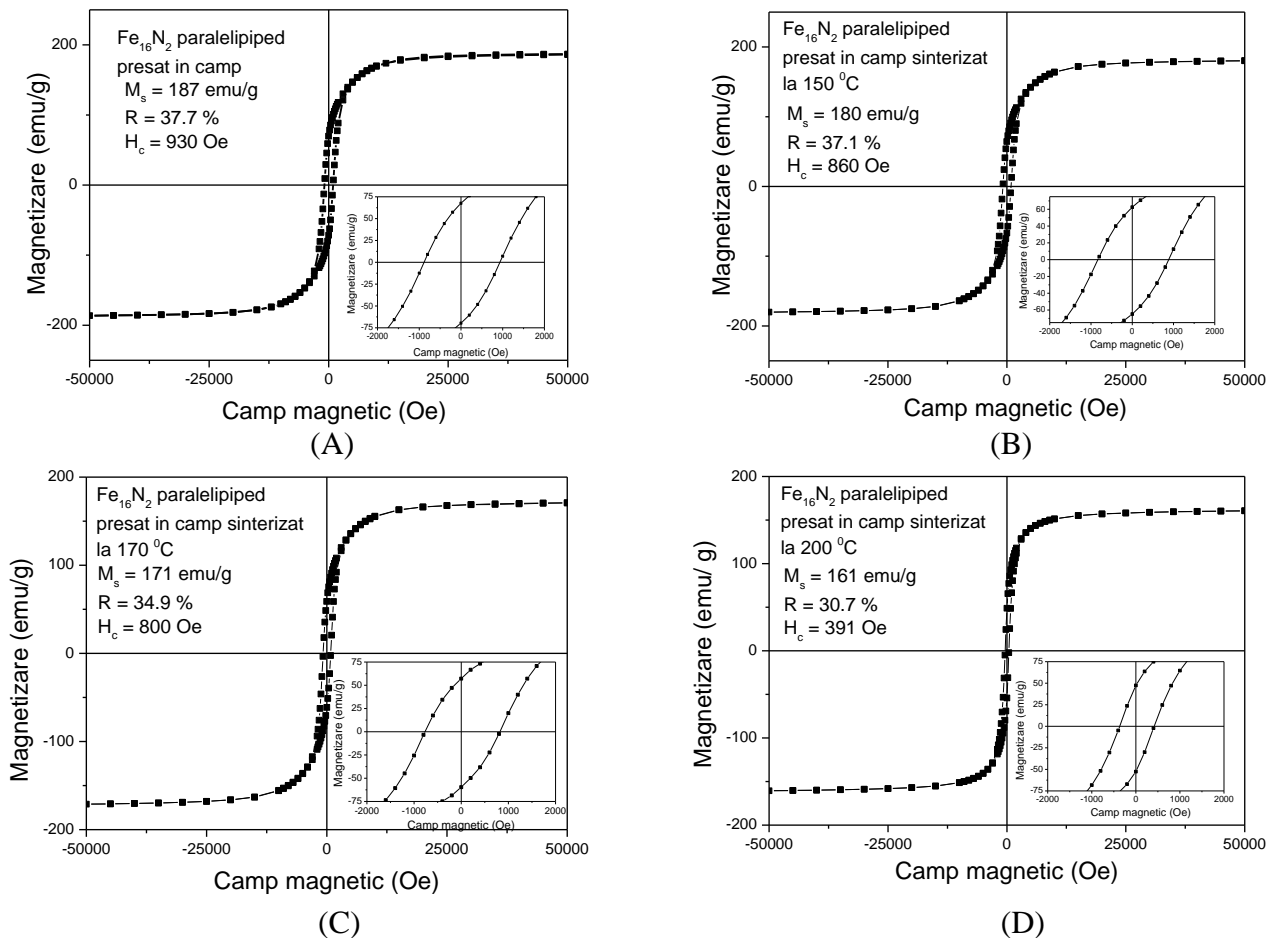


Fig. 4.1 Curbe de histerezis la temperatura ambianta pentru probele de α'' -Fe₁₆N₂ paralelipipedice presate si orientate in camp magnetic si apoi tratate termic in flux de azot la 150 °C (B) , 170 °C (C), 200 °C (D).

Pentru formele aproape paralelipipedice presate in camp magnetic se observa o scadere usoara a M_s si H_c in raport cu pulbera constitutenta de α'' -Fe₁₆N₂. Acest fapt este cauzat de apropierea si

lipirea graunților în timpul presării. Pe de altă parte, datorită presării și orientării în câmp magnetic remanentă R crește la 37.7 % față de 29.3 % cât a fost obținut pentru pulberea inițială. Tratatamentul termic în flux de azot la diferite temperaturi (150 °C, 170 °C și 200 °C) duce la înrăutățirea proprietăților magnetice. Acesta comportare este mai evidentă începând cu 170 °C, când încep să se formeze faze secundare adiționale, iar la 200 °C, atunci când o mare parte din $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ se transformă în Fe_4N , proprietățile magnetice se deteriorează drastic (M_s devine 161 emu/g față de 187 emu/g pentru probă presată fără sinterizare, H_c devine 391 Oe față de 930 Oe fără tratament termic iar remanentă R devine 30.7% față de 37.7%).

Activitate 4.5

Pentru seturile de probe Fe-Zr-N-S1, respectiv Fe-Zr-N-S2, preparate prin macinare, s-au realizat măsurători de cicluri de histererezis magnetic la temperatura de 300 K între -5 și 5 T. Curbele de histererezis magnetic pentru probele Fe-Zr-N-S1 macinate mecanic timp de 4 h cu bile având diametrul de 10, respectiv 15 mm și tratate la temperaturi de 200, 250, respectiv 300 °C, sunt prezentate în Fig. 5.1a-5.1d. Magnetizarea saturează pentru un câmp aplicat în jur de 1.5 T, iar magnetizarea la saturație crește ușor cu timpul de tratament termic. Coercitivitatea rămâne constantă cu temperatura de tratament la aproximativ 0.02 T, materialele fiind magnetic moi.

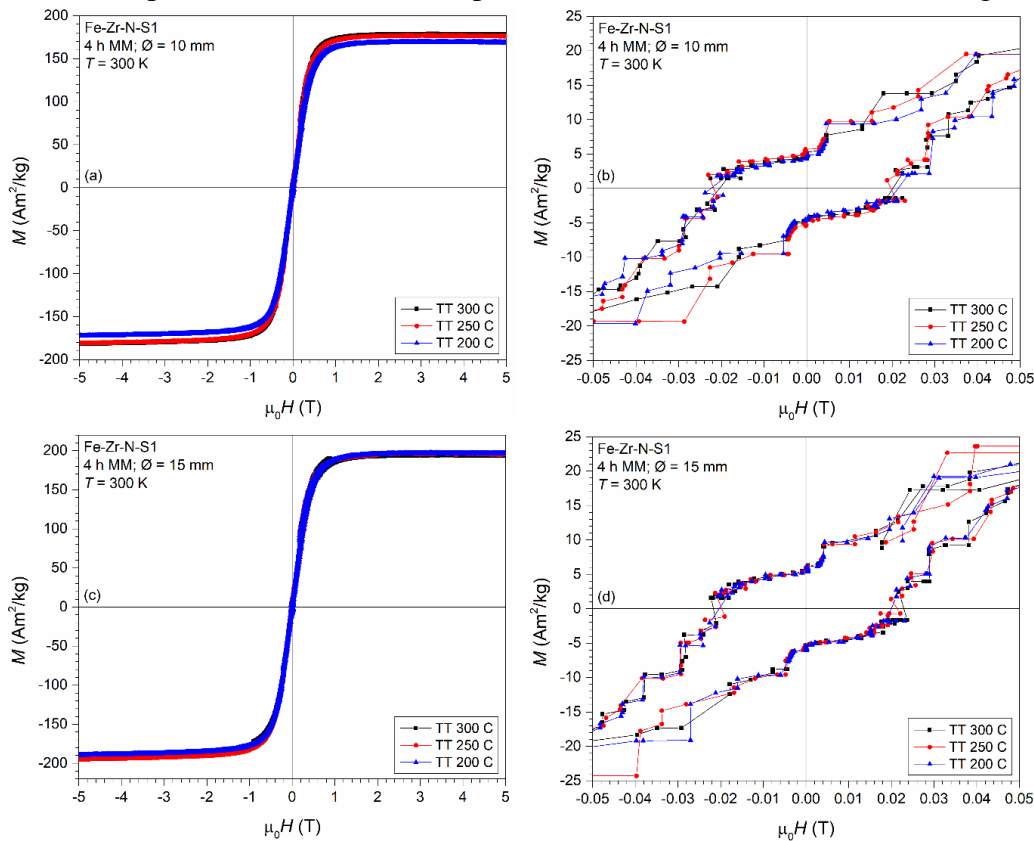


Fig. 5.1 Curbe de histererezis magnetic pentru setul de probe Fe-Zr-N-S1, macinate mecanic timp de 4 h, cu bile având diametrul de 10 (a), respectiv 15 mm (c), măsurate la 300 K; zoom-in între -0.05 și 0.05 T pe curba de histererezis corespunzătoare probei macinate cu bile de diametru 10 mm (b), respectiv 15 mm (d).

Curbele de histererezis magnetic pentru probele Fe-Zr-N-S1 macinate mecanic timp de 8 h cu bile având diametrul de 10, respectiv 15 mm și tratate la temperaturi de 200, 250, respectiv 300 °C,

sunt prezentate in Fig. 5.2a-5.2d. Probele macinate timp de 8 h prezinta un comportament asemnator cu cele macinate 4 h, magnetizarea ajungand la saturatie intr-un camp aplicat de circa 1.5 T. Magnetizarea la saturatie variaza lent cu temperatura de tratament, pe cand coercitivitatea ramane constanta in jurul valorii de 0.02 T.

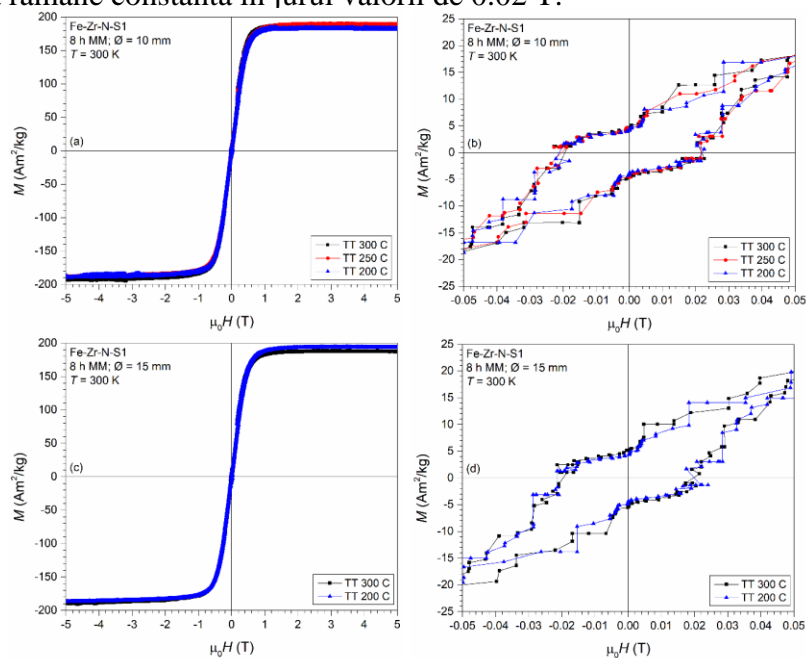


Fig. 5.2 Curbe de histerzis magnetic pentru setul de probe Fe-Zr-N-S1, macinate mecanic timp de 8 h, cu bile avand diametrul de 10 (a), respectiv 15 mm (c), masurate la 300 K; zoom-in intre -0.05 și 0.05 T pe curba de histerzis corespunzatoare probei macinate cu bile de diametru 10 mm (c), respectiv 15 mm (d).

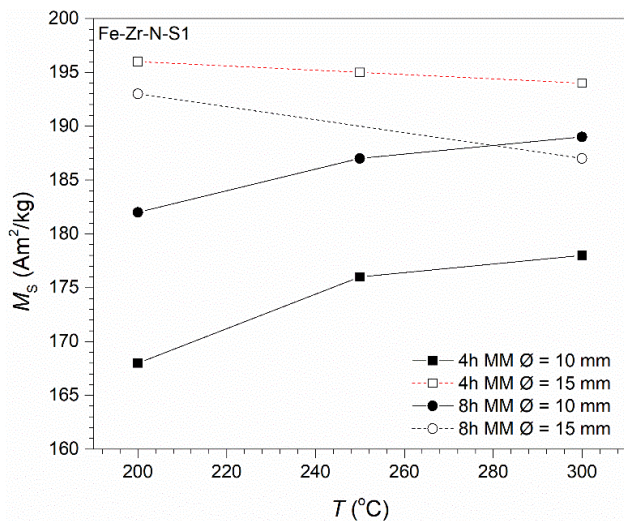


Fig. 5.3 M_s pentru probele Fe-Zr-N-S1

In Figura 5.3 sunt prezentate valorile M_s (magnetizarea la saturatie) functie de temperatura de tratament pentru probele Fe-Zr-N-S1 macinate timp de 4, respectiv 8 h, cu bile de diametru 10, respectiv 15 mm. Pentru probele macinate cu bile de diametru 10 mm, magnetizarea la saturatie creste cu timpul de macinare si cu temperatura de tratament termic. Cresterea magnetizarii la saturatie cu temperatura de tratament poate fi atribuita unei posibile cresteri a concentrației de faza α'' -Fe₁₆N₂, impreuna cu eliminarea tensiunilor cauzate de macinarea mecanica. Cresterea magnetizarii la saturatie cu cresterea timpului de macinare se poate datora mai multor factori.

Un prim factor poate fi dimensiunea cristalitelor, care scade cu cresterea timpului de macinare mecanica. In consecinta, randamentul de nitrurare este mai mare, conducand la cresterea concentratiei de fază α'' -Fe₁₆N₂. Cresterea magnetizarii la saturatie mai poate fi atribuita si unei posibile scaderi a barierei de potential pentru formarea fazei α'' -Fe₁₆N₂ in urma macinarii, lucru

ce poate duce la o crestere a concentratiei de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ in pulberea tratata termic. In cazul probelor Fe-Zr-N-S1 macinate mecanic cu bile de diametru 15 mm, magnetizarea la saturatie este mai mare decat in cazul probelor macinate cu bile de diametru 10 mm. Acest lucru poate fi explicat prin caracterul amorf mai redus al pulberilor in cazul macinarii cu bile de diametre mai mari. Pe de alta parte, magnetizarea la saturatie scade cu timpul de macinare si cu timpul de tratament. Scaderea magnetizarii la saturatie cu timpul de macinare se poate atribui cresterii densitatii de defecte si tensiunilor induse in pulbere in timpul procesului de măcinare. Scaderea magnetizarii la saturatie cu temperatura de tratament ar putea fi datorata unei stabilitati termice

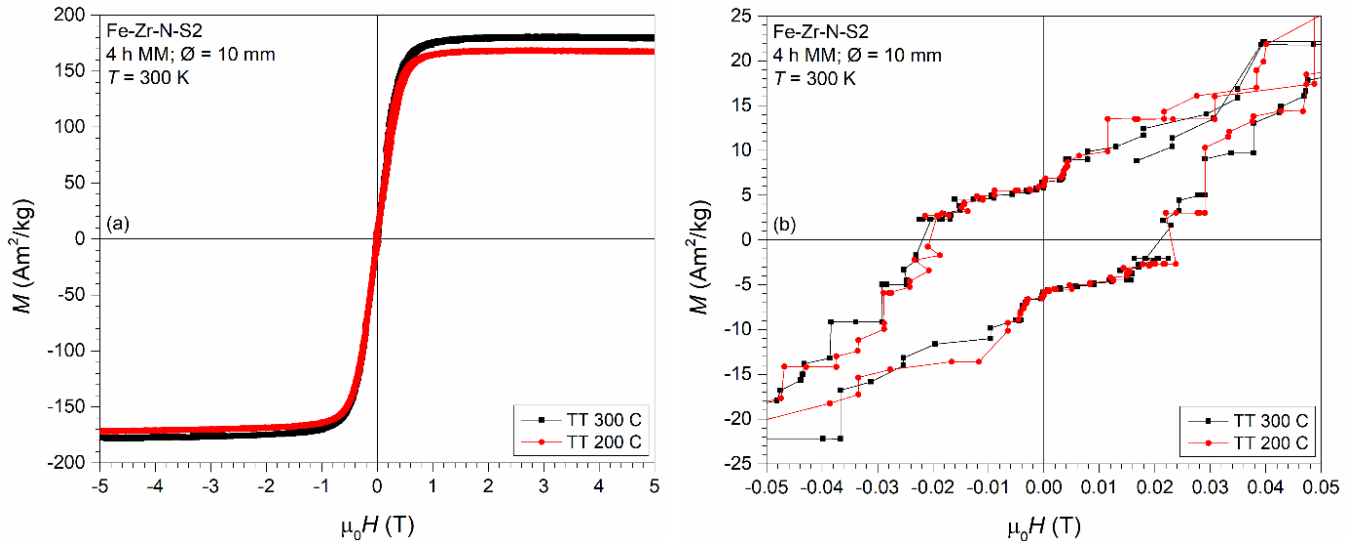


Fig. 5.4 (a) Curbe de histerzis magnetic pentru setul de probe Fe-Zr-N-S2 macinate mecanic timp de 4 h cu bile de diametru 10 mm si tratate la 200, respectiva 300 °C; (b) zoom-in pe aceleasi curbe intre -0.05 si 0.05 T.

reduse a fazei $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ in cazul probelor macinate cu bile de diametru 15 mm fata de pulberile macinate cu bile de diametru 10 mm.

Curbele de histerzis pentru probele Fe-Zr-N-S2 sunt prezentate in Fig. 5.4a - 5.4b. Se poate observa ca magnetizarea la saturatie creste cu timpul de tratament, pe cand coercitivitatea ramane constanta in jurul valorii de 0.02 T. Evolutia magnetizarii la saturatie cu temperatura de tratament pentru seturile de probe Fe-Zr-N-S1, respectiv Fe-Zr-N-S2 este asemanatoare, diferentele dintre cele doua rute de preparare fiind nesemnificative. De exemplu, pentru setul de probe Fe-Zr-N-S1 macinate timp de 4 h cu bile de diametru 10 mm s-au obtinut valori ale magnetizarii la saturatie de 168 Am^2/kg pentru proba tratata la 200 °C, respectiv 178 Am^2/kg pentru proba tratata la 300 °C, pe cand pentru setul de probe Fe-Zr-N-S2 macinate timp de 4 h cu bile de diametru 10 mm s-au obtinut valori ale magnetizarii la saturatie de 167 Am^2/kg pentru proba tratata la 200 °C, respectiv 179 Am^2/kg pentru proba tratata la 300 °C.

Activitate 4.6

Pentru probele paralelipipedice (cu forma paralelipipedica rotunjita la margini) presate si orientate in camp magnetic si ulterior tratate termic in flux de azot obtinute pornind de la nanoparticule de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ sintetizate prin reducerea si nitrurarea goetitei au fost efectuate masuratori structurale si morfologice – difractie de raze X si SEM. Imaginile SEM au fost obtinute atat pentru suprafata paralelipipezilor cat si in sectiune transversala obtinuta prin fracturarea unei portiuni de paralelipiped.

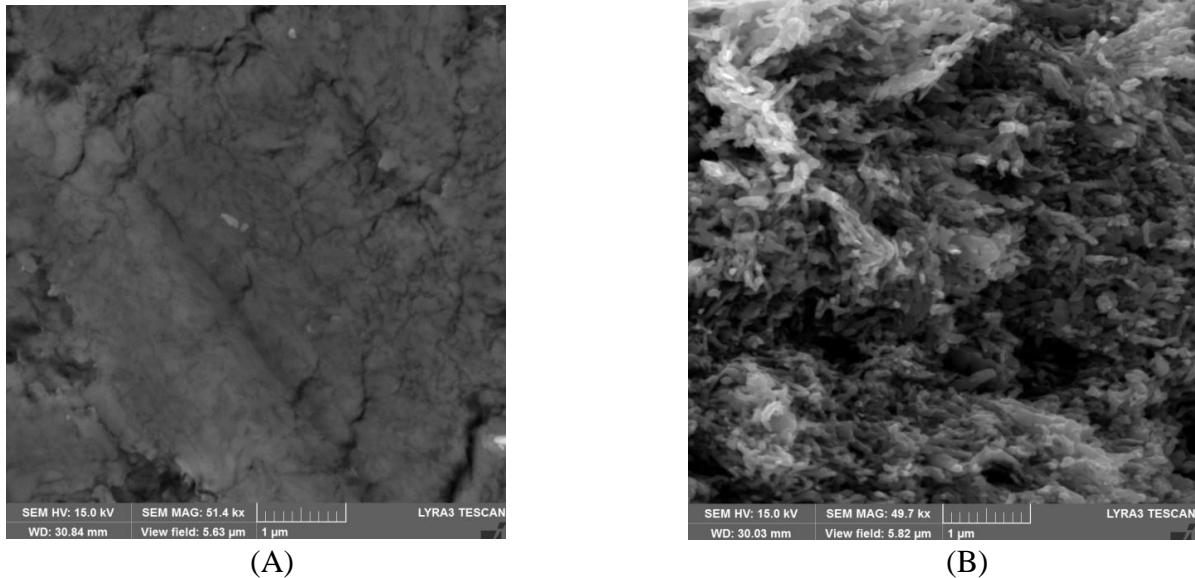


Fig. 6.1 Imagini SEM pentru paralelipiped presat si orientat in camp magnetic: (A) suprafata paralelipiped, (B) sectiune transversala paralelipiped

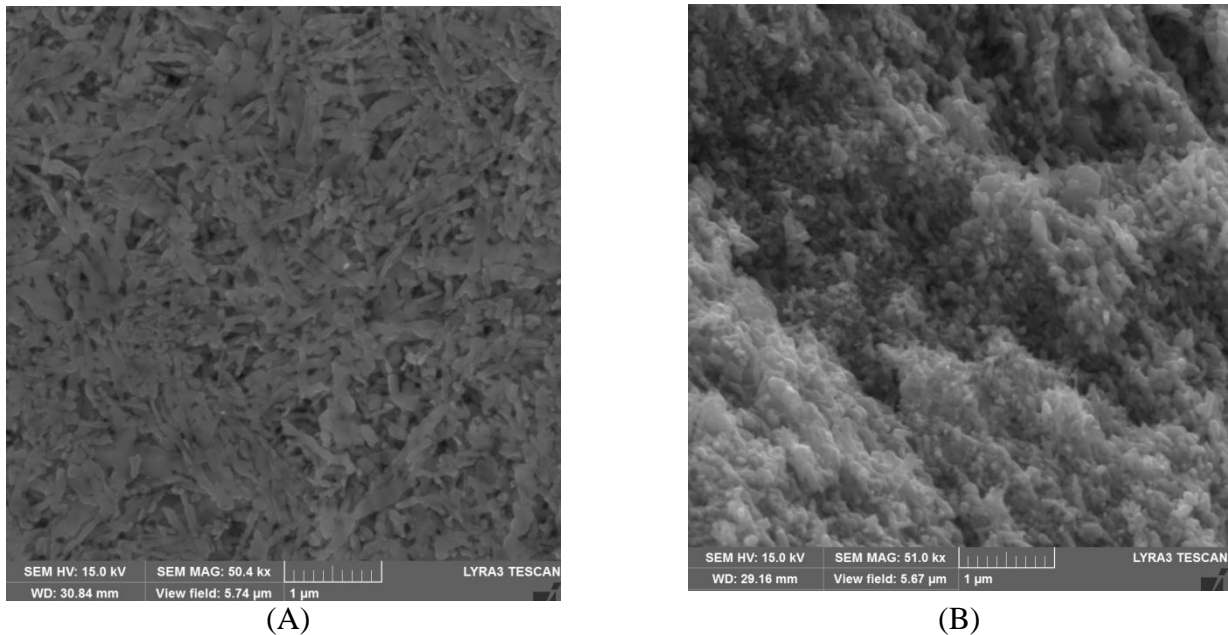
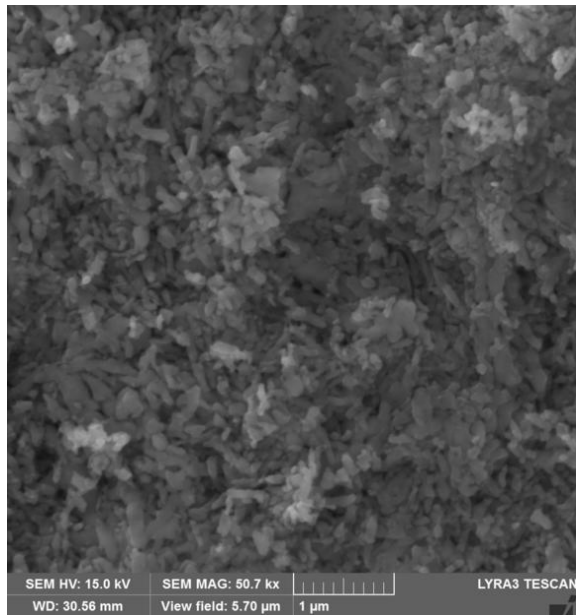
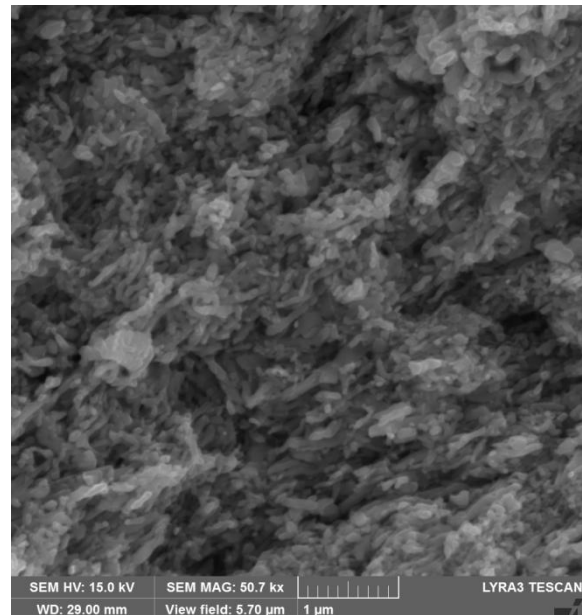


Fig. 6.2 Imagini SEM pentru paralelipiped presat, orientat in camp magnetic si tratat termic la 170 °C in flux de azot: (A) suprafata paralelipiped, (B) sectiune transversala paralelipiped



(A)



(B)

Fig. 6.3 Imagini SEM pentru paralelipiped presat, orientat in camp magnetic si tratat termic la 200 °C in flux de azot: (A) suprafata paralelipiped, (B) sectiune transversala paralelipiped

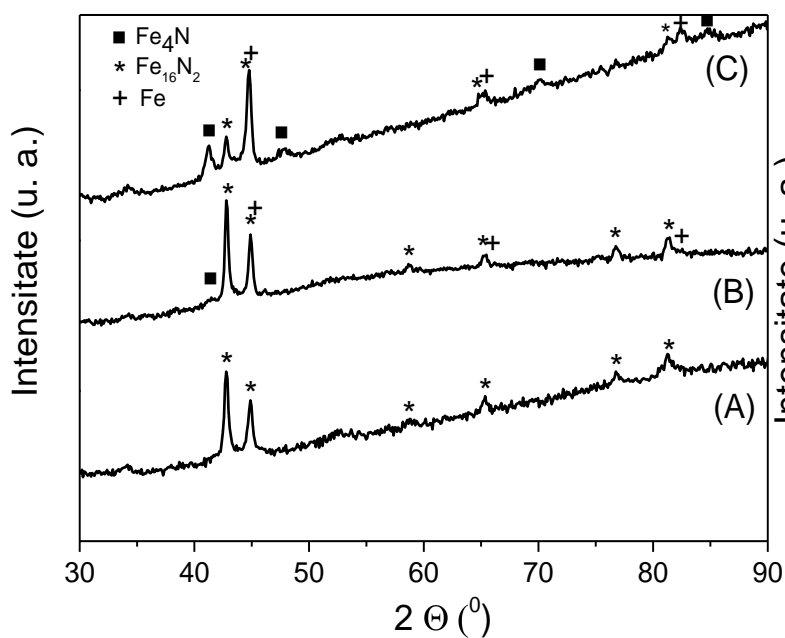


Fig. 6.4 Spectru difractie pentru probele presate in camp magnetic si sinterizate (N_2): (A) – fara tratament termic, (B) tratat 170 °C, (C) - 200 °C

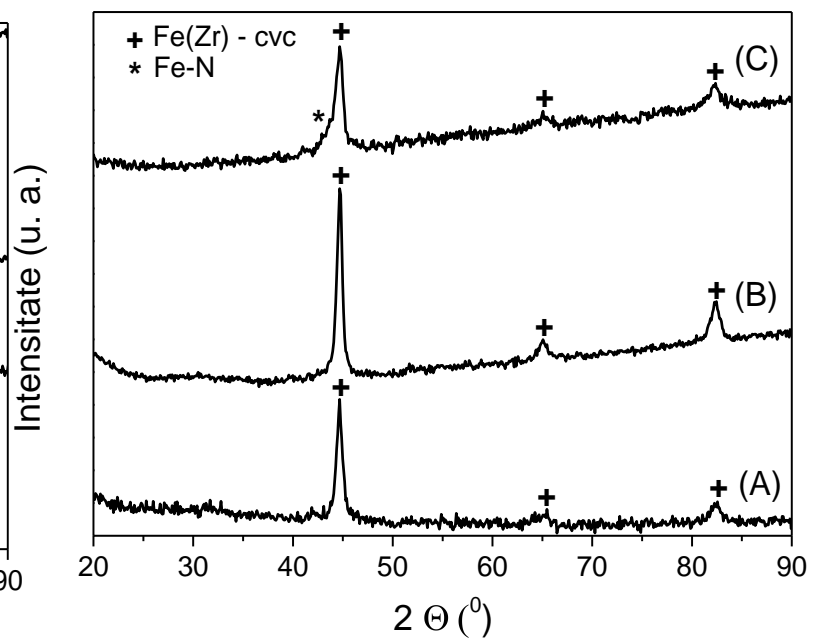


Fig. 6.5 Spectru difractie pentru probele macinate (A) si cele macinate si tratate in flux de amoniac la 160 °C (B) si la 200 °C (C)

In imaginile SEM in sectiune (Fig. 6.1B, Fig. 6.2B si Fig. 6.3B) se observa cum grauntii alungiti proveniti din nanoparticulele de α'' -Fe₁₆N₂ se lipesc crescand temperatura de tratament termic (la proba presata fara tratament termic exista inca spatii largi intre graunti – trebuie reamintit ca presiunea aplicata in timpul presarii a fost de maxim 0.5 GPa datorita flambarii poansonului de otel inox moale cu varf de lungime 8 mm si latime 2 mm). Pentru proba tratata termic la 200 °C grauntii au dimensiuni mai mari comparativ cu proba tratata termic la 170 °C. Grauntii isi mentin o anumita alungire si dupa presare si sinterizare, chiar daca dimensiunea lor transversala creste comparativ cu cea a nanoparticulelor initiale. Proba netratata termic (imaginea SEM din Fig. 6.1 A) are suprafata foarte neteda si nu se pot observa graunti. Pentru probele tratate termic la 170 °C si 200 °C suprafetele incep sa aiba crapaturi prin care se observa grauntii alungiti de α'' -Fe₁₆N₂ (a se vedea imaginea SEM din Fig. 6.2 A pentru proba tratata la 170 °C si imaginea SEM din Fig. 6.3 A pentru proba tratata la 200 °C). Grauntii incep sa se lipeasca la 170 °C iar la 200 °C structura este mai compacta si dimensiunea transversala a grauntilor incepe sa creasca. In proba tratata la 200 °C exista o cantitate importanta de Fe₄N care deterioreaza proprietatile magnetice si schimba microstructura.

In Fig. 6.4 sunt prezentate spectrele de difractie de raze X pentru paralipipezii orientati si presati in camp magnetic si ulterior tratati termic in flux de azot. Pentru proba netratata termic (Fig. 6.4 A) apare doar faza α'' -Fe₁₆N₂, in proba tratata la 170 °C incep sa apara fazele Fe₄N si Fe iar proba tratata la 200 °C contine o cantitate mica de faza dorita (α'' -Fe₁₆N₂) si un procent mare de Fe₄N si Fe, faze care apar prin descompunerea fazei α'' -Fe₁₆N₂. In consecinta, desi sinterizarea la 200 °C genereaza o structura relativ compacta, temperatura de tratament de 200 °C este prea mare pentru mentinerea fazei metastabile α'' -Fe₁₆N₂ si acest fapt conduce la deteriorarea proprietatilor magnetice (scad magnetizarea, remanenta si campul coercitiv).

Pulberile macinate Fe₉₅Zr₅ au fost reduse in flux de 5% H₂/Ar si apoi tratate in flux de amoniac la 160 °C si 220 °C timp de 8h. Spectrele Mossbauer prezentate anterior sugereaza patrunderea unei cantitati mici de azot in retea fierului, insuficienta pentru formarea fazei α'' -Fe₁₆N₂. Spectrul de difractie prezentat in Fig. 6.5A pentru proba preparata prin macinarea pulberilor constituite de Fe si Zr arata prezenta unei faze cubice cu volum centrat. Aceasta comportare sugereaza faptul ca, prin macinare, Zr formeaza o solutie solida cu Fe, care mentine structura cristalina originala cubica cu volum centrat a Fe. Structura cristalina a pulberilor macinate prezinta defecte asa cum indica ingrosarea liniilor de difractie. Prin tratament termic in flux de amoniac la 160 °C (Fig. 6.5 B) liniile de difractie se subtiaza, fapt care indica o diminuare a defectelor din structura cristalina in urma tratamentului termic. Totusi, temperatura de 160 °C este insuficienta pentru formarea unei nitruri de fier.

In urma tratamentului la temperatura de 200 °C, pe langa faza principala cvc (cubica cu volum centrat) care incepe sa aiba linii largi ca urmare a penetrarii unei cantitati mici de azot in retea cvc a Fe(Zr), apare si o mica cantitate de nitrura de fier Fe-N sugerata de asimetria peakului de la $2\theta = 45^\circ$. Aceasta nitrura nu este α'' -Fe₁₆N₂, care ar avea peakul principal in jurul valorii $2\theta = 42.7^\circ$, deci tratamentul nu este benefic pentru imbunatatirea proprietatilor magnetice ale pulberilor macinate. Tratamentul in flux de amoniac produce o pulbere foarte fina comparativ cu pulberea obtinuta imediat dupa macinare care sugereaza un mecanism de decrepitare cauzat de patrunderea azotului in structura solutiei solide Fe(Zr).

Activitate 4.7

Pentru probele paralelipipedice presate si orientate in camp magnetic au fost efectuate masuratori SEM / EDAX pentru studierea compozitiei.

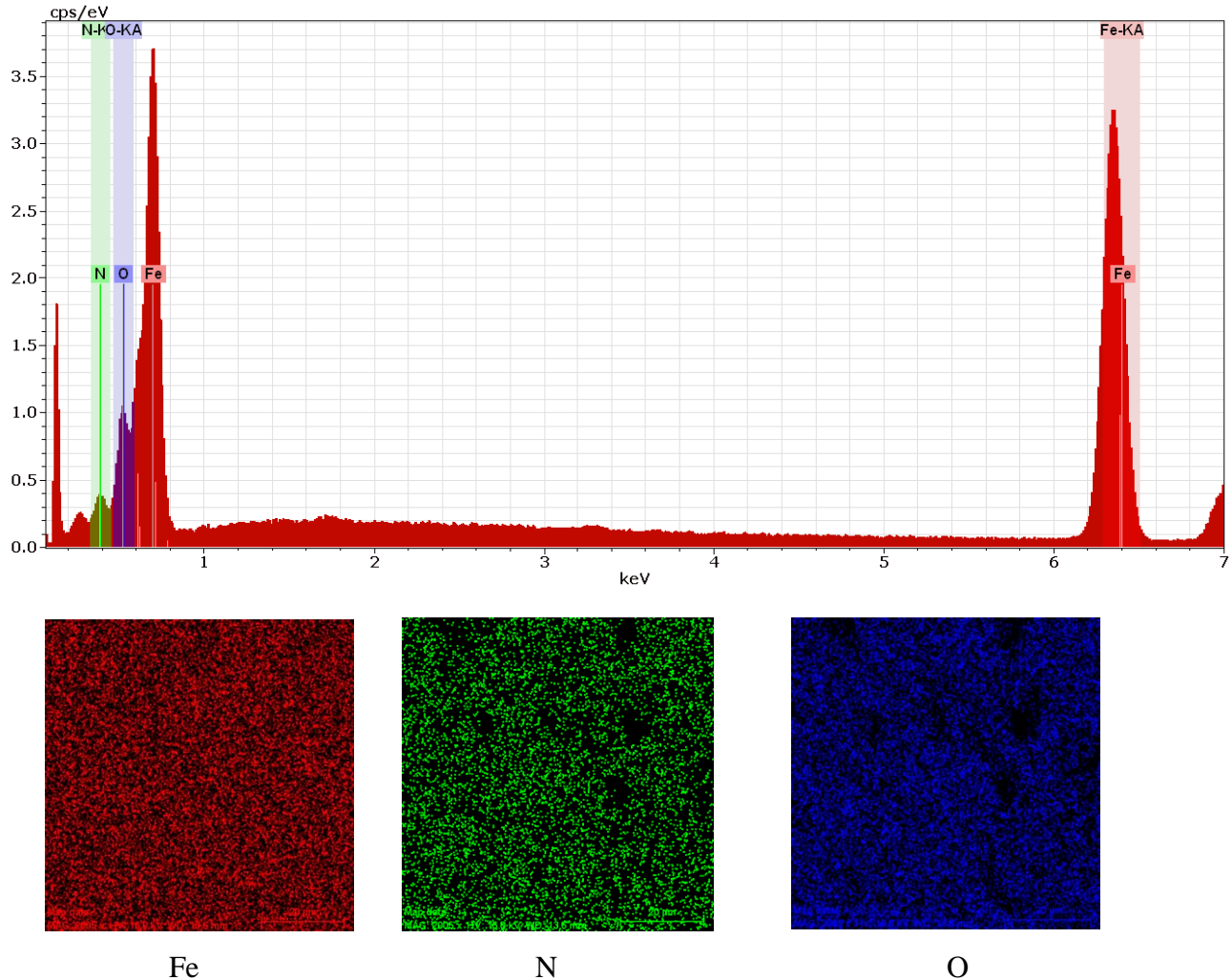


Fig. 7.1 Masuratori SEM/EDAX si harti elementale EDAX pentru proba paralelipipedica presata si orientata in camp magnetic si tratata termic la 200 °C

In diagrama SEM/EDAX din Fig. 7.1 se observa prezenta majoritara a Fe dar apare si N intr-un procent de 10% atomic. Additional, se observa oxigen pe suprafata. Hartile elementale EDAX arata distributia omogena a N din proba, deci $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ si Fe_4N sunt distribuite omogen in proba iar grauntii sunt mici (sub limita de rezolutie a hartilor elementale EDAX).

Spectroscopia Mossbauer cu izotopul ^{57}Fe ne permite decelarea proportiei fazelor pe baza de fier care sunt continute in probe. Spectrul Mossbauer este alcatuit din sexteti, dubleti si singleti corespunzand fiecarei pozitii neechivalente a fierului continuta intr-o faza cristalina. Faza $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ este caracterizata de trei pozitii neechivalente ale fierului, avand campuri magnetice hiperfine in jur de 40.15 T pentru Fe(4d), 31.5 T pentru Fe(8h) si 29.6 T pentru Fe(4e). Probele paralelipipedice presate si orientate in camp magnetic si ulterior tratate termic la diverse temperaturi contin (in afara de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$) fier metalic (caracterizat de un camp magnetic

hiperfin in jur de 33 T) si oxid de fier in care exista Fe^{3+} (doublet cu IS in jur de 0.4 mm/s si QS aproximativ 0.9 mm/s).

Tabel 7.1 Parametrii Mossbauer pentru componentele spectrale corespunzatoare spectrelor Mossbauer pentru probele presate in camp magnetic si tratate termic la diferite temperaturi

Proba presata in camp magnetic	Faza	Pozitie cristalo grafica	IS(mm/s) raportat la. Fe met	QS(mm/s)	H (T)	Arie relativa. (%)
Tratat 150 °C	$Fe_{16}N_2$	4d	0.06(2)	-0.44(2)	29.60(5)	20.8(3)
		8h	0.18(2)	0.22(2)	31.53(5)	41.7(4)
		4e	0.16(2)	-0.17(2)	40.18(5)	21.6(3)
	oxid		0.38(2)	0.88(3)	-	11.7(2)
	cvc Fe		0.00	0.00	32.97(5)	4.2(3)
Tratat 170 °C	$Fe_{16}N_2$	4d	0.06(2)	-0.43(2)	29.52(5)	14.1(3)
		8h	0.18(2)	0.21(2)	31.41(5)	26.4(4)
		4e	0.16(2)	-0.17(2)	40.15(5)	13.6(3)
	oxid		0.40(2)	0.79(3)	-	11.1(2)
	cvc Fe		0.00	0.00	33.02(5)	14.5(3)
		Fe_4N	1a	0.23(3)	0.02(3)	34.10(9)
	3c	0.31(3)	0.03(3)	21.91(9)	15.2(3)	
Tratat 200 °C	$Fe_{16}N_2$	4d	0.11(5)	-0.39(5)	29.2(2)	6.4(5)
		8h	0.14(5)	0.16(5)	31.6(1)	12.7(5)
		4e	0.17(5)	-0.19(5)	40.2(2)	6.3(5)
	oxid		0.32(5)	0.96(5)	-	3.9(3)
	cvc Fe		0.00	0.00	33.05(8)	21.9(5)
	Fe_4N	1a	0.25(5)	0.04(5)	34.2(2)	12.2(4)
		3c	0.30(5)	0.01(5)	21.8(2)	36.6(5)

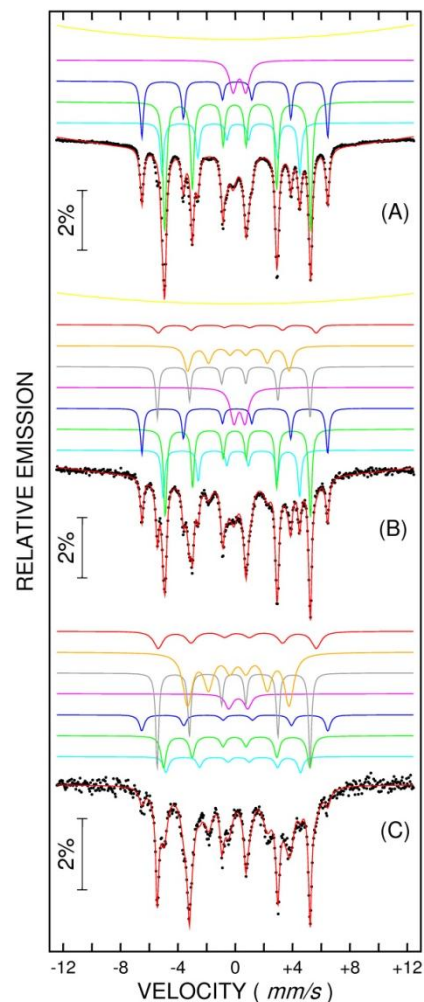


Fig.7.2 Spectre Mossbauer pentru probele: (A)-presata in camp magnetic (B)- presata si tratata termic la 170 °C, (C) - presata si tratata termic la 200 °C

In Fig. 7.2 sunt prezentate spectrele Mossbauer masurate la temperatura ambianta pentru probele paralelipipedice presate in camp magnetic si respectiv presate in camp magnetic si tratate termic in flux de azot. Probele tratate la 170 °C contin α'' - $Fe_{16}N_2$, fier metalic cu structura cvc si faza Fe_4N (caracterizata prin doua pozitii neechivalente ale fierului: pozitia (1a) sextet cu $H=34.1$ T si pozitia (3c) sextet cu $H=21.9$ T care rezulta in urma descompunerii α'' - $Fe_{16}N_2$ la cresterea temperaturii). In Tabelul 7.1 sunt prezentati parametrii hiperfini pentru componentele spectrale corespunzatoare diverselor faze si pozitii cristalografice (rezultate in urma fitarii spectrelor Mossbauer – a se vedea subretelele din Fig. 7.2) si gradul de ocupare al acestor pozitii dat de ariile relative masurate in %. Cantitatea de Fe_4N creste de mai mult de doua ori prin cresterea temperaturii de la 170 °C la 200 °C si, deasemenea, cantitatea de fier metalic creste, iar cantitatea de faza α'' - $Fe_{16}N_2$ scade de peste doua ori pentru aceeasi crestere de temperatura. In consecinta, aceasta comportare demonstreaza descompunerea fazei α'' - $Fe_{16}N_2$ in Fe_4N si Fe cu cresterea temperaturii, in concordanta cu spectrele de difractie (Fig. 6.4).

Activitate 4.8

Pentru presarea pulberilor in camp magnetic (0.8 T) s-a realizat o matrita de otel inox nemagnetic care formeaza pastile de 8 mm lungime si 2 mm latime la presiunea maxima de 0.5 GPa pentru evitarea flambarii capului poansonului de otel inox nedurificat (2 X 8 X 12 mm).



Fig. 8.1 Matrita de otel inox pentru presarea pastilelor paralelipedice in camp magnetic

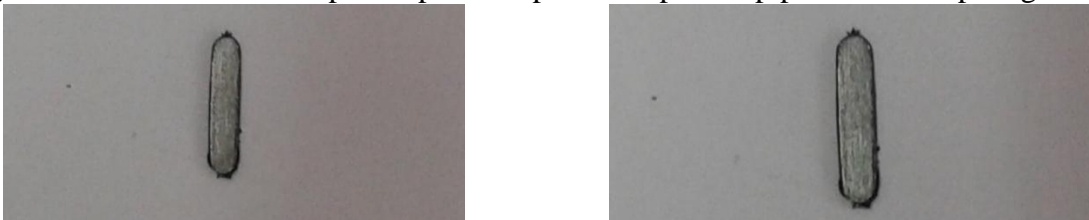


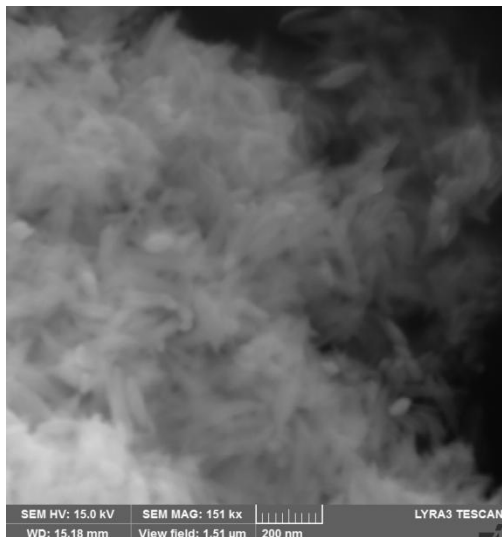
Fig. 8.2 Pastile alungite (aprox. paralelipedice) de Fe_{16}N_2 presate si orientate in camp magnetic

In Fig. 8.1 sunt prezentate elementele constitutive ale matritelor de otel inox nemagnetic utilizate pentru presarea in camp magnetic a pulberilor de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ in forma de pastile aproximativ paralelipedice usor rotunjite la margine (Fig. 8.2).

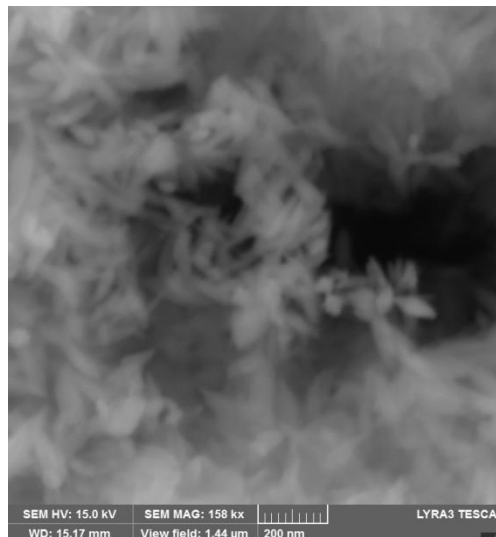
Pentru realizarea de acoperiri anticorozive a pastilelor de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ presate in camp magnetic s-au folosit mai multe variante. Varianta simplificata a presupus acoperirea pastilelor cu rasina epoxidica. Varianta elaborata a constat in realizarea de depuneri pe cale electrochimica. In acest caz s-a depus in vid un strat de Cu sau Au pe ambele fete ale pastilei peste care s-a crescut electrochimic stratul de nichel. S-au folosit lichide ionice in baia de electroliza. S-a preferat evitarea solutiilor apoase si folosirea lichidelor ionice pentru evitarea coroziunii. S-a utilizat clorura de colina (ChCl – material netoxic) care formeaza un eutectic cu uree sau cu etilenglicol pentru compozitiile molare $\text{ChCl}:2\text{EG}$ sau $\text{ChCl}:2\text{urea}$. In aceste lichide ionice s-a dizolvat $0.4\div 1\text{M}$ $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. S-a utilizat un galvanostat/potentiostat Autolab, temperatura de depunere $< 80\text{ }^\circ\text{C}$, timp depunere $< 1\text{h}$, current depunere $< 20\text{ A/dm}^2$.

Activitate 4.9

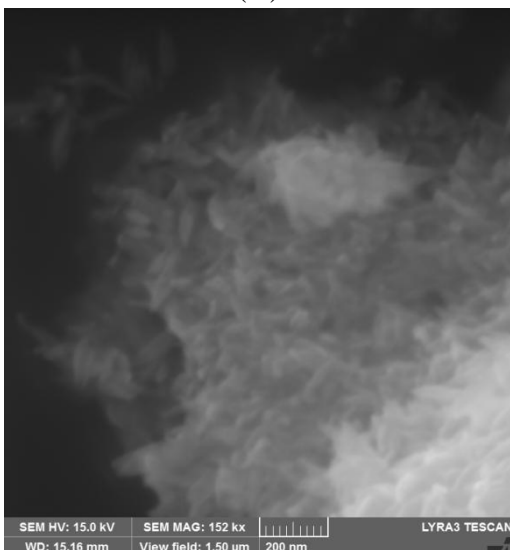
Pentru optimizarea proprietatilor magnetice ale α'' -Fe₁₆N₂ obtinut pe cale chimica sau prin macinare in moara cu bile au fost variate pe de o parte compozitiile initiale ale precursorilor si pe de alta parte conditiile de preparare (temperatura si timpul de reducere si de nitrurare, precum si fluxul de H₂/Ar folosit pentru reducere si cel de amoniac folosit pentru nitrurare).



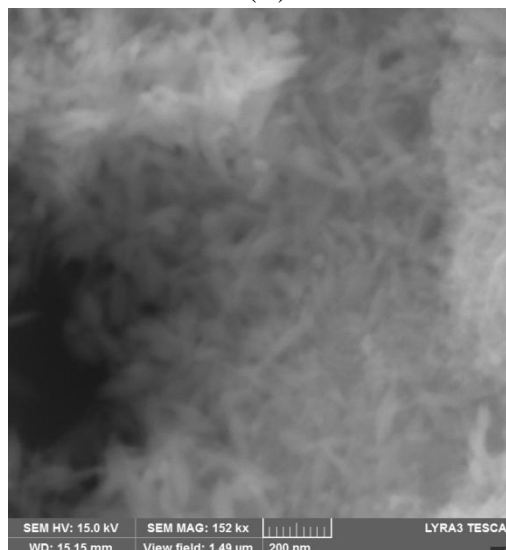
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 9.1 Imagini SEM pentru probele preparate din FeSO₄/Na₂CO₃ si tratate in flux de aer: (A) - 4h la 40 °C, (B) - 8h la 40 °C, (C) – 2h la 40 °C, (D) – 4h la 60 °C

Nanoparticulele de α'' -Fe₁₆N₂ au fost preparate utilizand precursor de α -FeOOH (goetita) sau de hematita amorfa obtinuta prin iradiere in camp de microunde, ambele pornind de la solutii apoase de ioni de Fe³⁺ (precursori de Fe(NO₃)₃·9H₂O si KOH respectiv uree). O alta varianta de preparare a nanoparticulelor precursora de oxihidroxid de fier presupune oxidarea controlata a unei solutii de ioni Fe²⁺ (precursor de FeSO₄) la starea de valenta Fe³⁺ obtinandu-se precipitarea particulelor. In acest scop s-au folosit solutii apoase de FeSO₄·7H₂O si Na₂CO₃ in proportii

variabile. Pentru a evita oxidarea rapida s-a barbotat mai inati azot in solutiile apoase de FeSO_4 si Na_2CO_3 . Imaginile SEM pentru solutiile tratate la diverse temperaturi pentru diferiti timpi sunt prezentate in Fig. 9.1. In aceasta figura se observa ca un timp de tratament de 2 h este insuficient pentru obtinerea unor particule aciculare suficient de lungi, in timp ce pentru un timp de tratament de 8 h particulele cresc transversal, pierzandu-si forma aciculara, iar temperatura de 60°C este nefavorabila obtinerii unui grad de acicularitate ridicat.

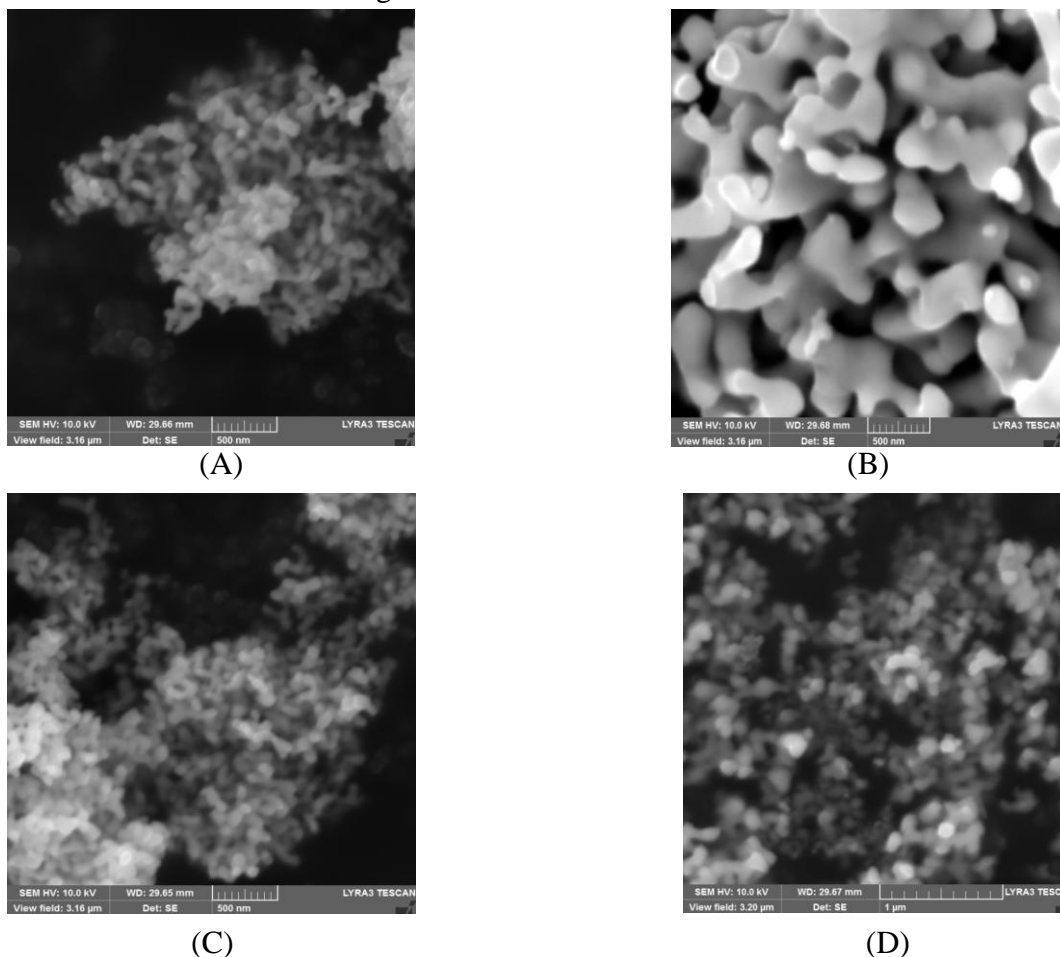


Fig. 9.2 Imagini SEM pentru probele $0.6\text{M FeSO}_4/0.9\text{M Na}_2\text{CO}_3$ oxidate controlat in aer $2\text{L}/\text{min}$ timp de 4h la 40°C ai apoi procesate: (A)- reducere 3h la 360°C , (B)-reducere 3h la 450°C , (C) – reducere $3\text{h}/360^\circ\text{C}$ si nitrurare $25\text{h}/143^\circ\text{C}$, (D)- reducere $3\text{h}/380^\circ\text{C}$ si nitrurare $25\text{h}/143^\circ\text{C}$

Cele mai bune rezultate privind obtinerea unor particule aciculare de goetita s-au obtinut pentru proportia molară $\text{CO}_3^-/\text{Fe}^{2+}$ de 1.5 , concentratii molare 0.6 M pentru FeSO_4 si 0.9 M pentru Na_2CO_3 , temperatura de preparare de 40°C si fluxul de aer de $2\text{L}/\text{min}$, timp de barbotare de aer 4h . Dupa obtinerea goetitei aciculare ($\alpha\text{-FeOOH}$) prin aceasta metoda carbonatata probele au fost reduse in flux de $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ ($150\text{ ml}/\text{min}$) si ulterior nitrurate in flux de amoniac ($50\text{ ml}/\text{min}$). Imaginile SEM pentru probele de goetita obtinuta prin metoda carbonatata reduse si nitrurate sunt prezentate in Fig. 9.2. Se observa ca reducerea la temperatura de 360°C (Fig. 9.2 A) mentine particulele la dimensiuni mici, dar ele isi pierd partial, dar nu total din acicularitate.

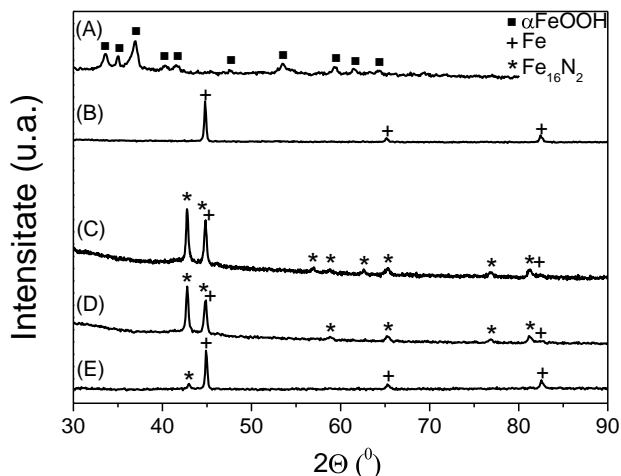


Fig. 9.3 Spectre de difracție de raze X pentru probele de goetita obtinuta prin metoda carbonatata si apoi procesate: (A) direct din solutie, (B) – reducere 3h/360 °C, (C) – reducere 3h/380 °C si niturare 25h/143 °C, (D) - reducere 3h/390 °C si niturare 25h/143 °C, (E) – reducere 3h/450 °C si niturare 25h/143 °C

Reducerea la 450 °C (Fig. 9.2 B) genereaza particule de dimensiuni mari care formeaza o structura interconectata cu efect defavorabil asupra proprietatilor magnetice. Reducerea 3h/380 °C in 5% H₂/ Ar urmata de niturare in NH₃ 25h/143 °C produce particule de α''-Fe₁₆N₂ cu o forma mai apropiata de o structura simetrica. Masuratorile XRD pentru probele reduse si nitrurate (la parametrii conform textului figurei) sunt prezentate in Fig. 9.3. Pentru proba FeSO₄/Na₂CO₃ obtinuta prin oxidare controlata 4h la 40 °C se obtine numai α-FeOOH (goetita) si nu apare nici o urma de alt oxihidroxid de fier sau magnetita (Fig. 9.3A). La temperatura de 360 °C (Fig. 9.3B) goetita se reduce complet la fier metalic. La temperaturile de reducere de 380 °C si 390 °C urmate de niturare la 143 °C (vezi Fig. 9.3C, respectiv Fig. 9.3D) se formeaza majoritar α''-Fe₁₆N₂ si putin fier metalic. Prin reducere la 450 °C urmata de niturare la 143 °C se formeaza majoritar fier metalic si foarte putina faza α''-Fe₁₆N₂. Acest lucru se coreleaza bine cu imaginile SEM (Fig. 9.2B) unde prin reducere la 450 °C se formeaza graunti mari, interconectati care fac dificila penetrarea NH₃ si producerea Fe₁₆N₂. In Fig. 9.4 sunt prezentate curbele de histerezis la temperatura ambienta pentru probele reduse si nitrurate conform textului figurii. Pentru proba redusa fara niturare, care contine numai fier metalic (Fig. 9.4 A), se obtine o valoare mare M_s=205.5 emu/g dar R=13% si H_c=352 Oe sunt mici. Pentru proba redusa la 450 °C si apoi nitrurata la 143 °C (Fig. 9.4.D) se obtin cele mai mici valori H_c=118 Oe si R=4% datorita grauntilor mari interconectati si cantitatii foarte mici de Fe₁₆N₂ din proba. Reducerea 3h/380 °C in 5% H₂/ Ar urmata de niturare 25h/143 °C in NH₃ produce particule de α''-Fe₁₆N₂ cu M_s=207 emu/g, R=18%, H_c=682 Oe. In cazul goetitei obtinute din Fe(NO₃)₃·9H₂O si KOH tratate 70 °C si apoi reduse 4h/ 470 °C in 5% H₂/Ar si nitrurata 24 h/ 142 °C in NH₃, asa cum am prezentat in rapoartele de etapa anterioare si dupa optimizari ale prepararilor efectuate in cadrul prezentei etape, se obtine α''-Fe₁₆N₂ in proportie de 95% (restul de 5% fiind oxid din cauza procesarii in aer). Nanoparticulele de α''-Fe₁₆N₂ provenind din goetita prezinta remanenta (R=29.3%) si coercitivitate (H_c=1120 Oe) (Fig. 9.5 A) semnificativ mai mari decat cele obtinute pentru nanoparticulele de α''-Fe₁₆N₂ obtinute prin ruta carbonatata si o magnetizare la saturatie putin mai mica (M_s=193 emu/g). Deasemenea, valori ceva mai mici pentru remanenta (R=23%) si coercitivitate (H_c=820 Oe) decat pentru α''-Fe₁₆N₂ din goetita nitrurata se obtin pentru α''-Fe₁₆N₂ provenind din hematita amorfa produsa prin iradierea solutiei Fe(NO₃)₃·9H₂O + uree in microunde, redusa 4h/ 420 °C in 5% H₂/Ar si nitrurata 24 h/ 142 °C in 100 ml/min NH₃.

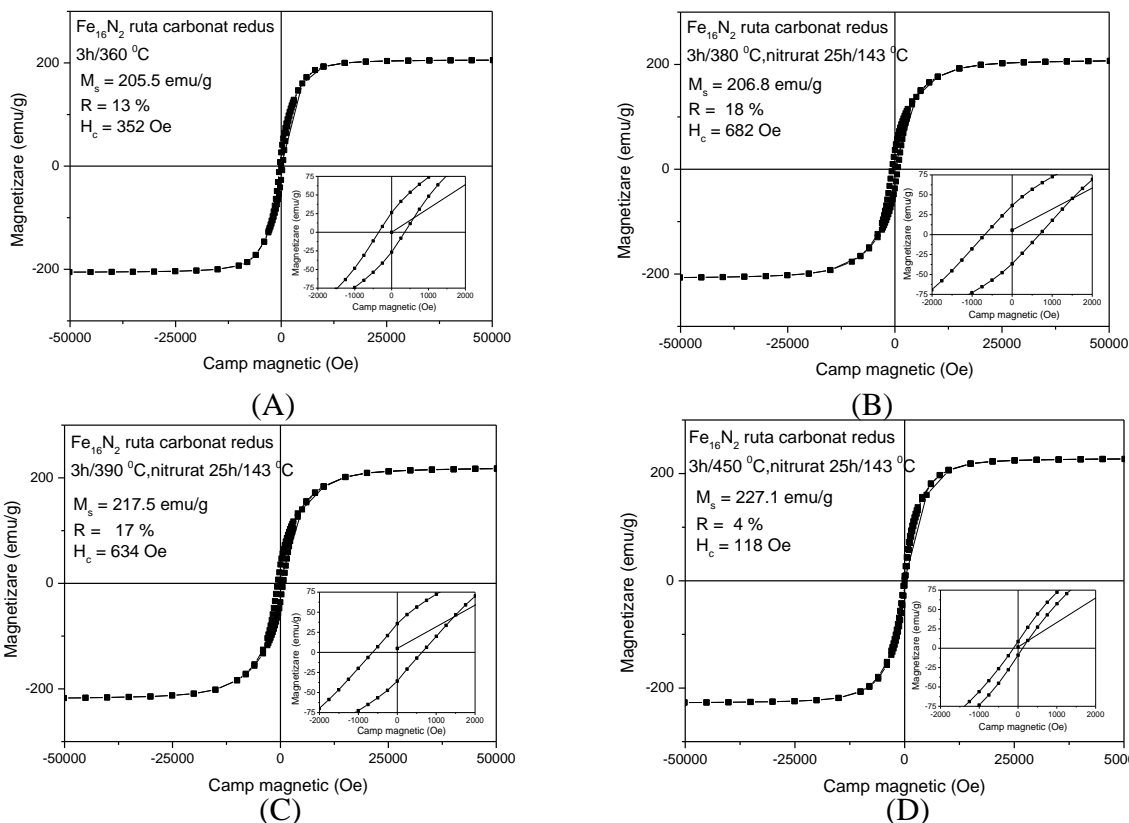


Fig. 9.4 Curbe de histerezis la temperatura ambianta pentru probele de Fe_{16}N_2 obtinute prin metoda carbonatata: (A)- reducere 3h/ 360 °C, (B)-reducere 3h/ 380 °C si nitrurare 25h/ 143 °C, (C)-reducere 3h/ 390 °C si nitrurare 25h/143 °C, (D)-reducere 3h/ 450 °C si nitrurare 25h/143 °C

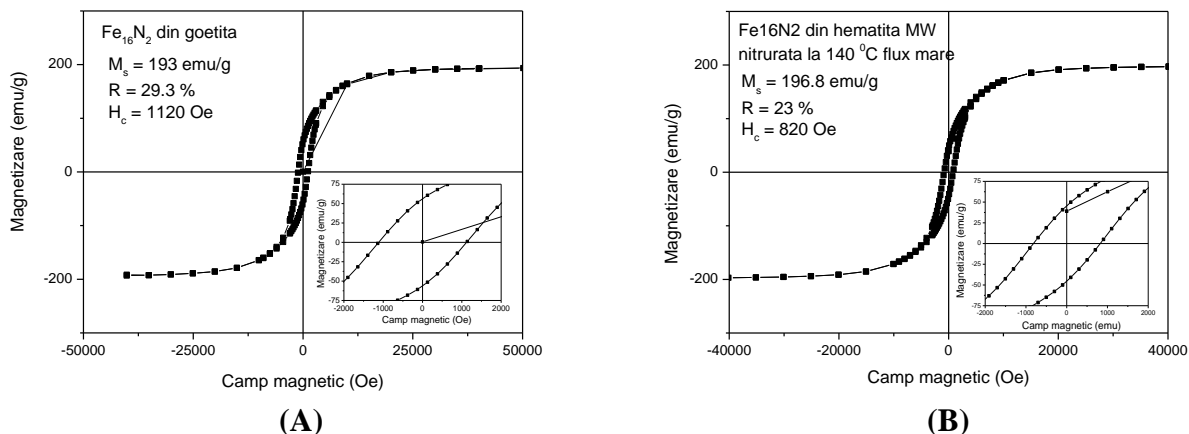


Fig. 9.5 Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru probele de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ obtinute din: (A)- goetita ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$) redusa 4h/ 470 °C si nitrurata 24h/ 142 °C, (B)-hematita obtinuta in microunde redusa 4h/ 420 °C si nitrurata 24h / 142 °C in flux de 100 ml/min NH_3

Pornind de la $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ si surfactant Pluronic, dupa tratament hidrotermal, uscare si calcinare urmate de reducere si nitrurare se obtin particule elipsoidale de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ cu $M_s=185$ emu/g, $R=31\%$ si $H_c=1380$ Oe. Atat pentru nanoparticulele de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ obtinute prin metoda surfactata cat si pentru cele obtinute din $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ si KOH se obtin valori ale produsului energetic mai mari de 30 kJ/ m^3 fiind cele mai potrivite pentru obtinerea de magneti permaneneti.

Activitate 4.10 - 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 martensitica si procedeu de obtinere a lui"

Articole ISI publicate in 2017

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., Schinteie G., Leca, A., Vidu, R., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **56**(11) (2017) 2958-2966.
2. "Significant change of local atomic configurations at surface of reduced activation Eurofer steels induced by hydrogenation treatments", Greculeasa, S. G., Palade, P., Schinteie, G., Kuncser, A., Stanciu, A., Lungu, G. A., Porosnicu, C., Lungu, C. P., Kuncser, V., *Surface Science* **402**(2017) 114-119.
3. "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.

Participari la conferinte internationale in 2017

1. "Hard Magnetic Materials: Present and Perspectives", lectie invitata la "*International Conference on Powder Metallurgy & Advanced Material*", Pop, V., RoPM-AM 2017, Cluj-Napoca, 17-20 Sept. 2017

Concluzii

S-au preparat prin macinare mecanica probe Fe:Zr in raport masic de 19:1 si Fe:Zr:N in raport de 15.2:0.8:2 care au fost tratate intre 160 °C ÷ 300 °C in flux de azot sau amoniac. S-a observat o crestere a campului magnetic hiperfin cu cresterea temperaturii de tratament in amoniac care sugereaza patrunderea azotului in structura fierului, totusi spectrele Mossbauer nu arata formarea Fe₁₆N₂. Coercitivitate ramane constanta cu temperatura de tratament la aproximativ 0.02 T, materialele fiind magnetic moi. Pornind de la pulbere de goetita obtinuta din Fe(NO₃)₃·9H₂O + KOH, prin reducere (flux 5% H₂/Ar) si ulterior nitrurare (flux NH₃) se obtine peste 95% (restul fiind oxid) α'-Fe₁₆N₂ cu parametrii magnetici (M_s masurata in 50000 Oe, M_s = 193 emu/g si camp coercitiv H_c=1120 Oe si remanenta R = 29.3 %). Prin presare in camp magnetic (0.8 T) sub presiune de 0.5 GPa, intr-o forma paralelipipedica, campul magnetic fiind perpendicular pe directia de presare, remanenta creste la 37.7 % dupa presare fata de 29.3 % pentru pulberea initiala. Tratamentul termic in flux de azot peste 150 °C duce la inrautatarea proprietatilor magnetice iar la 200 °C se formeaza mult Fe₄N care inrautataste drastic proprietatile magnetice. S-a obtinut goetita prin oxidarea controlata a ionilor Fe²⁺ din solutie in flux de aer. Cele mai bune rezultate privind obtinerea unor particule aciculare de goetita s-au obtinut pentru proportia molară CO₃⁻/Fe²⁺ de 1.5, concentratii molare 0.6 M pentru FeSO₄ si 0.9 M pentru Na₂CO₃, temperatura de preparare de 40 °C si fluxul de aer de 2L /min, timp de barbotare cu flux de aer de 4h. Reducerea 3h/380 °C in flux de 5% H₂/ Ar urmata de nitrurare in flux de amoniac 25h/143 °C produce particule de α'-Fe₁₆N₂ cu valorile M_s=207 emu/g, R=18%, H_c=682 Oe mai slabe decat pentru α'-Fe₁₆N₂ din goetita via Fe(NO₃)₃·9H₂O + KOH. De asemenea, valori R=23% si H_c=820 Oe mai mici, dar M_s=196.8 emu/g mai mare se obtin pentru Fe₁₆N₂ din hematita produsa prin tehnica microundelor. Pornind de la Fe(NO₃)₃·9H₂O si surfactant Pluronic, dupa tratament hidrotermal, uscare si calcinare urmate de reducere si nitrurare se obtin particule elipsoidale de Fe₁₆N₂ cu M_s=185 emu/g, R=31% si H_c=1380 Oe. Atat pentru nanoparticulele de Fe₁₆N₂ obtinute prin metoda surfactata cat si pentru cele obtinute din Fe(NO₃)₃·9H₂O si KOH se obtin valori ale produsului energetic mai mari de 30 kJ/m³. **Obiectivele etapei au fost realizate integral**