

Titlu proiect – Magneti permanenți fara pamanturi rare cu eficienta energetica ridicata
MAGNEF - RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC Contract 275/2014 Etapa 3 (Anul 2016)

REZUMAT

Au fost preparate particule cu forma alungita de β -FeOOH (akaganeita) pornind de la solutii apoase de 0,1 M FeCl₃ tratate la temperaturi de 70 °C ÷ 98 °C care au fost reduse si ulterior nitrurate in flux de amoniac la 140 °C. Particulele initiale de akaganeita sunt elipsoidale si monodisperse, dar dupa reducere si nitrurare se formeaza o structura interconectata cu spatii libere (amestec de Fe si Fe₁₆N₂). Particule cu forma aciculara de goetita (α -FeOOH) au fost produse prin reactia dintre solutii apoase 1 M Fe(NO₃)₃·9H₂O si 5 M KOH la 70 °C. S-au realizat substitutii de 5 % ÷ 10 % cu Mn, Co, Ni, Cr. Particulele aciculare sunt mai mari pentru goetita fara substitutie. Substitutia se produce complet in goetita, nu apar alte faze cristaline si constanta de retea se modifica. Dupa reducere si nitrurare, pentru goetita fara substitutie s-a format un procent foarte mare de Fe₁₆N₂, dar pentru goetita cu substitutie de metal tranzitional (MT) s-a obtinut majoritar Fe. Pentru goetita pura, in functie de temperatura de reducere (360 °C ÷ 470 °C) si temperatura de nitrurare (130 °C ÷ 160 °C) si timpul de tratament se formeaza majoritar faza Fe₁₆N₂, fier metalic sau apar faze care inrautatesc proprietatile magnetice (Fe₃N si Fe₄N). Ca o alternativa la metodele chimice, faza de tip α'' -Fe₁₆N₂ poate fi obtinută si prin macinarea mecanica a unui amestec de Fe și azotat de amoniu (acesta constituind o sursă solidă de azot) utilizand moara planetara si tratamente termice ulterioare in vid. După 30 de ore de macinare se regasesc peakurile α'' -Fe₁₆N₂, respectiv ale fazei Fe₂O₃. O alta metoda de preparare a presupus sinteza de precursor oxidic de fier in camp de microunde. S-a pornit de la Fe(NO₃)₃·9H₂O si (NH₂)₂CO dizolvate in apa bidistilata. S-au efectuat substitutii de metale tranzitionale (MT). Proportia de faze si parametrii de retea si dimensiunea cristalitelor pentru probele reduse si nitrurate a fost obtinute prin rafinamente Rietveld ale spectrelor de difractie si spectroscopie Mossbauer. Constantele de retea pentru Fe₁₆N₂ si Fe raman nemodificate la schimbarea temperaturilor de nitrurare. Prin reducere la 420 °C si nitrurare la 130 °C se formeaza preponderent Fe si mai putin Fe₁₆N₂. Prin nitrurare la 140 °C ÷ 150 °C se formeaza mai mult Fe₁₆N₂ decat Fe, dar peste 150 °C se formeaza fazele slab cristalizate Fe₃N si Fe₄N cu efect nedorit asupra proprietatilor magnetice. Din rafinamentele Rietveld si spectroscopia Mossbauer se obtine M_s=222 emu/g pentru Fe₁₆N₂ si M_s=192 emu/g pentru Fe continute in probele nitrurate. Pentru probele de akaganeita si goetita si proba sintetizata in microunde cu substitutie de MT se observa valori foarte mari ale magnetizarii la saturatie (M_s) masurate la 40000 Oe, M_s, de pana la 216 emu/g, dar campul coercitiv H_c si remanenta sunt mici. Pentru goetita fara substitutie de MT redusa 6h la 355 °C ÷ 425 °C si nitrurata la 140 °C (135 °C) se observa cresterea M_s cu temperatura de reducere pana la 180 emu/g la 425 °C, dar campul coercitiv H_c nu depaseste 1150 Oe. Totusi, prin reducere 6h la 360 °C si nitrurare 45 h la 135 °C creste H_c pana la 1420 Oe si remanenta pana la 38.5 %, dar M_s=170 emu/g. Pentru goetita redusa 3h la 470 °C si nitrurata 48h la 140 °C in flux de 50 ml/min NH₃ se obtine M_s = 192.3 emu/g, H_c = 1100 Oe si remanenta de 30%. M_s si remanenta pulberilor macinate (M_s = 21 emu/g, M_r = 3.5 emu/g) sunt mult mai mici decat cele pentru particulele sintetizate pe cale chimica nitrurate, in schimb pentru timp mare de macinare, H_c pentru nanocompozite depaseste H_c obtinut pentru particulele sintetizate chimic. M_s scade cu timpul de macinare, iar H_c creste cu timpul de macinare. Dupa tratament termic M_s creste si H_c scade. Compozitele macinate prezinta "exchange bias". S-au efectuat presari utilizand Fe₁₆N₂ provenit din goetita redusa la 470 °C si nitrurata la 140 °C. S-a utilizat o matrita nemagnetica construita special, iar presarile s-au efectuat in camp magnetic de 0.5 T (presare paralela cu directia campului magnetic) si 0.3 T (presare perpendiculara pe directia campului magnetic) generat de magneti permanenti. Presiunea utilizata a fost de 0.8 GPa. Presarile s-au efectuat la temperatura ambienta si la 80 °C. Cea mai mare valoare pentru M_s se obtine pentru proba presata perpendicular pe campul magnetic la 80 °C (195.2 emu/g in geometrie de masura paralela) iar cea mai mare valoare a remanentei se obtine pentru proba presata perpendicular pe campul magnetic la temperatura ambienta (remanenta 40.7% in geometrie de masura paralela). Valorile campului coercitiv H_c sunt in jur de 1000 Oe, care sunt apropiate de cele ale pulberii originare nepresate. Pentru nanocompozitele macinate M_s creste cu presiunea in timpul presarii. S-au obtinuti magneti prin amestecarea pulberilor cu liant si orientare in camp magnetic. Valorile remanentei pentru amestecul nanocompozite-rasina epoxy este de aproape doua ori mai mare pentru particulele orientate paralel cu campul magnetic fata de cele orientate perpendicular. S-au efectuat modelari micromagnetice pentru ansambluri de nanofire ce simuleaza interactia particulelor in liant utilizand OOMMF. H_c scade si ciclul de histerezis devine neregular atunci cand se reduce distanta dintre nanofire. **Obiectivele etapei au fost indeplinite integral**

DESCRIEREA STIINTIFICA SI TEHNICA

Activitate 3.1

Ca o alternativa la metodele chimice, faza de tip α'' - Fe_{16}N_2 poate fi obținută și prin macinarea mecanică a unui amestec de Fe și azotat de amoniu, acesta constituind o sursă solidă de azot. Pulberea de start s-a preparat amestecând pulbere comercială de Fe NC 100.24 (Hoganas) cu azotat de amoniu comercial (Azomureș S.A.) într-un raport Fe: NH_4NO_3 de 2:1. Amestecul a fost macinat uscat în atmosfera de Ar până la 50 de ore. Macinarea s-a realizat într-o moară planetară Fritsch Pulverisette 4, folosind bile de oțel având $\varnothing=10$ mm. Raportul dintre viteza discului și a bolurilor a fost $\Omega/\omega=400/800$ rpm, iar raportul dintre masa bilelor și a pulberii a fost de 10:1. După macinare, probele au fost tratate termic în vid dinamic la 200 °C timp de 20 de ore. Măsurătorile de difracție de raze X s-au efectuat folosind un difractometru Bruker D8 Advance cu radiație Cu K α . Pentru măsurători magnetice probele au fost blocate în rasina epoxidică. Măsurătorile magnetice s-au realizat folosind un magnetometru cu proba vibranta (VSM) la temperaturi între 4 și 300 K în câmpuri aplicate de până la 10 T.

Activitate 3.2

Difractogramele de raze X corespunzătoare probelor macinate sunt prezentate în figura 2.1. Probele macinate mecanic timp de 10 și 20 de ore contin două faze, și anume faza α -Fe și faza Fe_3O_4 . Oxidul de fier se datorează oxigenului din azotatul de amoniu care se descompune în timpul macinării și reacționează cu Fe din amestec. După 30 de ore de macinare în difractograme se regăsesc peakurile

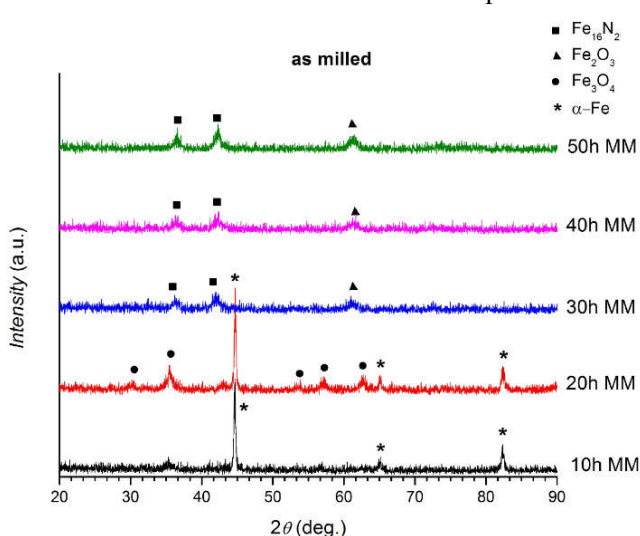


Fig. 2.1 Difractogramele de raze X ale probelor macinate mecanic pentru diferiți timpi.

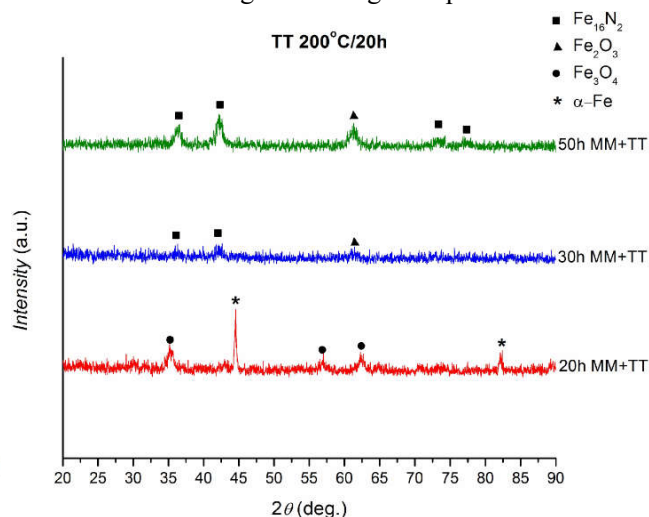


Fig. 2.2 Difractogramele probelor macinate diferiți timpi, tratate la 200 °C în vid dinamic 20h

corespunzătoare fazei α'' - Fe_{16}N_2 , respectiv ale fazei Fe_2O_3 . Intensitățile peakurilor corespunzătoare fazei α'' - Fe_{16}N_2 cresc cu timpul de macinare, datorită creșterii concentrației acestei faze. Peakurile probelor macinate sunt largi, indicând faptul că particulele sunt nanometrice. Am efectuat un tratament termic pe probele macinate 20, 30, respectiv 50 h la o temperatură de 200 °C în vid dinamic timp de 20 ore. Diffractogramele de raze X corespunzătoare probelor tratate termic sunt prezentate în figura 2.2. Probele macinate mecanic timp de 20 de ore, respectiv 30 de ore și tratate termic nu prezintă diferențe față de probele macinate inițial. Pe de altă parte, pentru proba macinată mecanic timp de 50 h și tratată termic, peakurile corespunzătoare fazei de tip α'' - Fe_{16}N_2 cresc în intensitate după tratament, ceea ce confirmă faptul că tratamentul termic la 200 °C promovează formarea fazei α'' - Fe_{16}N_2 .

Activitate 3.3

Rezultatele măsurătorilor magnetice la 4 K, respectiv 300 K pentru nanocompozitele obținute prin macinare sunt prezentate în figura 3.1. Magnetizarea la saturatie și remanenta la 4 K scad după macinare comparativ cu pulberile de start - tabelul 3.1 - probabil datorită sintezei de faza α'' - Fe_{16}N_2 și datorită tensiunilor induse de procesul de macinare. Coercivitatea probelor la 4 K crește cu timpul de macinare, datorită creșterii concentrației de faza α'' - Fe_{16}N_2 și creșterii numărului de defecte datorate procesului de macinare. După tratamentul termic, magnetizarea la saturatie crește, pe când coercivitatea probelor

scade. Acest lucru se poate datora formării de faza α'' -Fe₁₆N₂ și relaxării tensiunilor induse de procesul de macinare. Valorile magnetizării la saturatie suferă o scădere mică de la 4 la 300 K, sugerând faptul că faza α'' -Fe₁₆N₂ este ordonată magnetic peste temperatura camerei. Pe de altă parte, coercivitatea scade de la 4 la 300 K și rămâne la 300 K practic independentă de timpul de macinare sau de tratament. Acest lucru se poate datora scăderii câmpului de anizotropie cu creșterea temperaturii. Curbele de histerezis sunt deplasate către stânga, indicând prezența unui mecanism de „exchange bias” datorită prezenței fazei ferimagnetice Fe₂O₃.

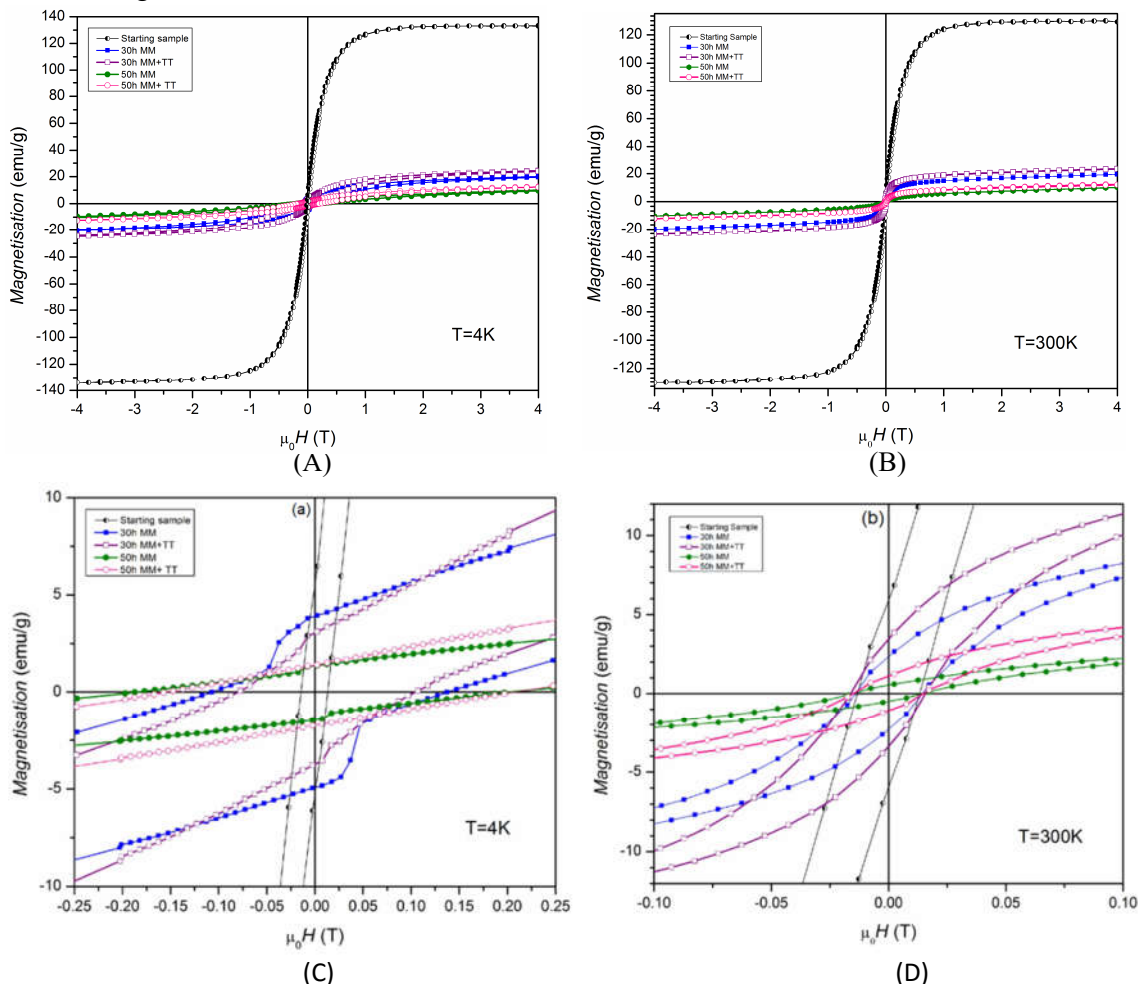


Fig. 3.1 Curbele de histerezis măsurate la 4 K (A), respectiv 300 K (B) pentru proba de start, pentru probele numai macinate diversi timpi și pentru cele macinate diversi timpi și apoi tratate termic. În (C) și (D) sunt prezentate regiunile centrale din (A) și (B) cu o marire mai bună pentru 4 K, respectiv 300 K

Tabelul 3.1 Valorile magnetizării la saturatie, a remanentei și a câmpurilor coercitive și de bias pentru proba de start, respectiv cele macinate și cele tratate termic la 4 și 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

Activitate 3.4

Particule cu forma alungita de β -FeOOH (akaganeita) au fost preparate pornind de la solutii apoase de 0,1 M FeCl₃ inchise in sticla de polipropilena si tratate in etuva in urmatoarele conditii: a) 90 min la 98 °C, b) 12 h la 80 °C, c) 24 h la 80 °C, d) 12 h la 70 °C, e) 24 h la 70 °C si f) 48 h la 70 °C.

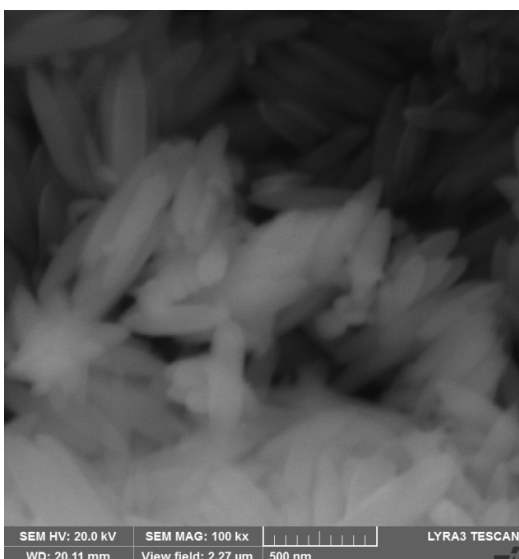


Fig. 4.1 – Imagine SEM pentru particule de akaganeita (β -FeOOH) sintetizate la 98 °C timp de 90 min

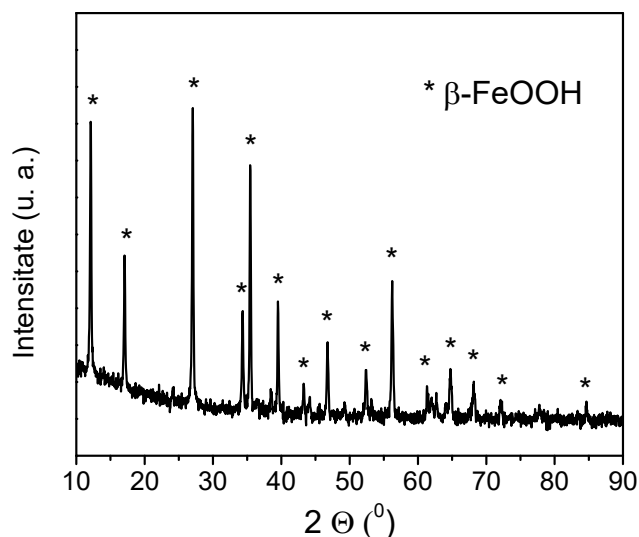


Fig. 4.2 – Spectru XRD pentru particule de (β -FeOOH) sintetizate la 98 °C timp de 90 min

In imaginea SEM din Fig. 4.1 se observa particule elipsoidale de akaganeita aproape monodisperse cu lungime de aproximativ 700 nm si diametru de aproximativ 100 nm. Spectrul de difractie din Fig. 4.2 arata prezenta unei faze pure de akaganeita (β -FeOOH). Aceste particule au fost ulterior reduce in amestec 5% H₂ + 95% Ar pentru un timp de 7 h la temperatura de 420 °C, racite la temperatura ambianta si apoi, fara expunere la aer, au fost nitrurate in flux de amoniac gaz pentru 50 h la temperatura de 140 °C pentru formarea Fe₁₆N₂.

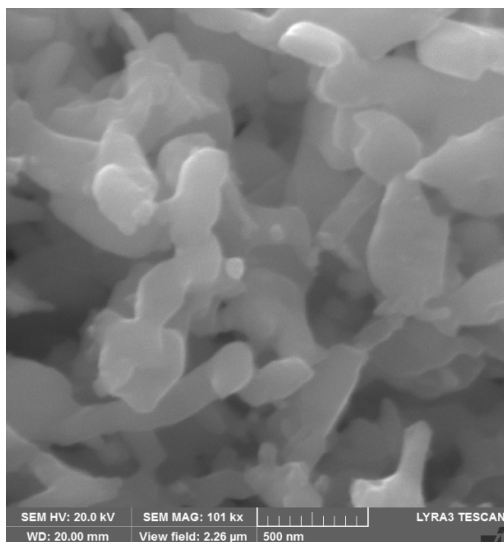


Fig. 4.3 Imagine SEM pentru β -FeOOH redus la 420 °C pentru 7 h.

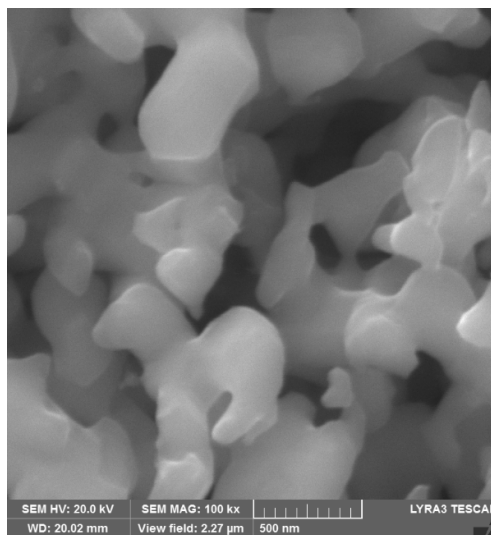


Fig. 4.4 Imagine SEM pentru β -FeOOH redus (420 °C/7 h) si apoi nitrurat (140 °C/50h)

Dupa reducere (Fig. 4.3) si (reducere si ulterior nitrurare – Fig. 4.4) forma alungita a particulelor nu se mentine, si se formeaza o structura cu spatii libere. Dupa reducere se formeaza fier metalic cu structura cubica cu volum centrat, iar dupa nitrurare se formeaza amestec de fier si Fe₁₆N₂.

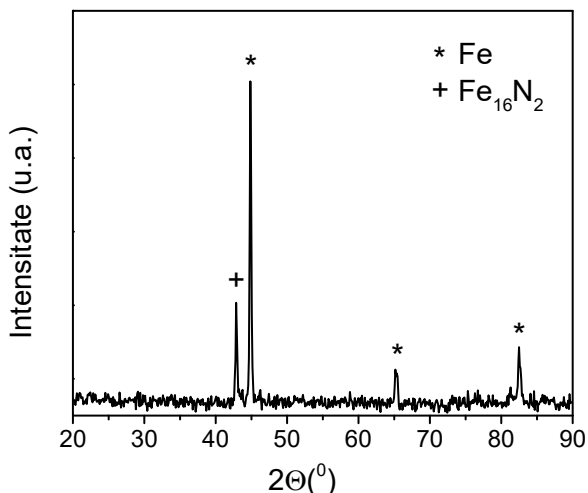


Fig. 4.5 Spectru XRD pentru β -FeOOH obținut din FeCl_3 (tratament $98^\circ\text{C}/90$ min) redus la 420°C timp de 7h și nitrurat la 140°C timp de 48 h

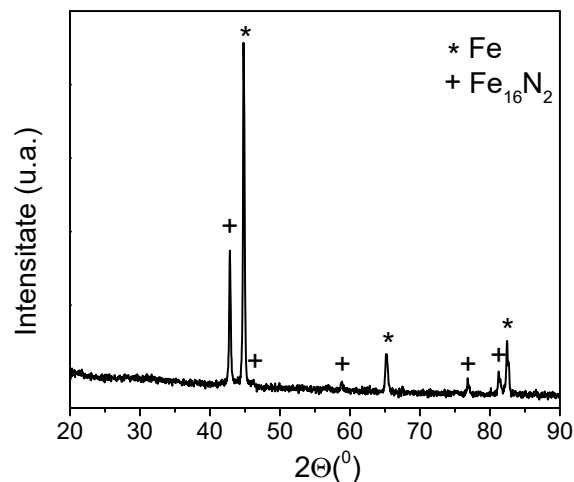


Fig. 4.6 Spectru XRD pentru β -FeOOH obținut din FeCl_3 (tratament $80^\circ\text{C}/24$ h) redus la 420°C timp de 7 h și nitrurat la 140°C timp de 48 h

În Fig. 4.5 este spectrul de difracție pentru proba sintetizată prin reducerea și nitrurarea akaganeitei obținută prin tratament $98^\circ\text{C}/90$ min care conține mai puțină fază Fe_{16}N_2 decât proba obținută prin reducerea și nitrurarea akaganeitei produsă prin tratament $80^\circ\text{C}/24$ h (Fig. 4.6).

Particule cu forma aciculară de goetită α -FeOOH au fost produse prin reacția dintre soluții apoase: 50 ml soluție 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 90 ml soluție 5 M KOH. Temperatura de tratament a fost de 70°C și timpul de tratament a variat de la 24 h la 168 h. Au fost încercate substituții cu diferite elemente tranzitoriale. Se formează goetita și prin substituirea unui procent de Fe din intervalul atomic 5% ÷ 10% cu alte metale tranzitoriale: Mn, Co, Ni, Cr utilizând reacția de coprecipitare a amestecului nitratilor. S-au utilizat soluții 1M de nitrat de fier și nitrat de metal tranzitional în proporțiile dorite pentru realizarea nivelului de substituție dorit.

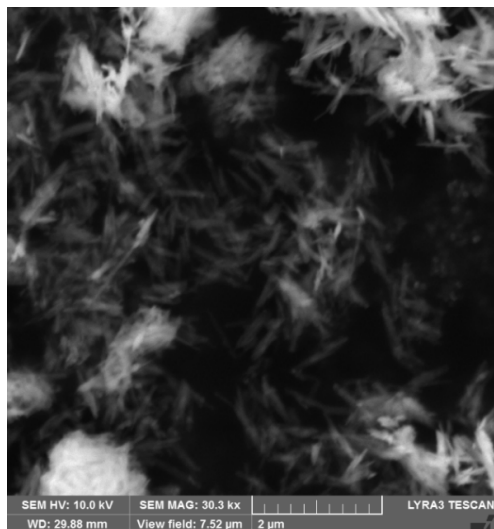


Fig. 4.7 Imagine SEM pentru α -FeOOH cu substituție 5% Ni preparat la 70°C timp de 72h

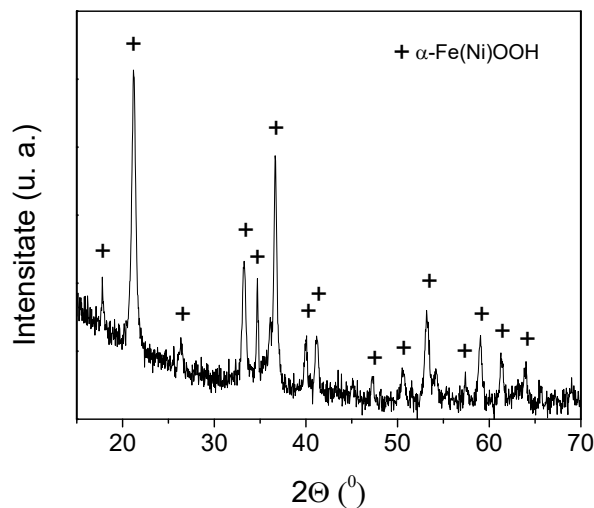


Fig. 4.8 Spectru XRD pentru α -FeOOH cu substituție 5% Ni preparat 72h la $70^\circ\text{C}/72$ h

Ca exemplu au fost prezentate imaginea SEM (Fig. 4.7) și spectrul de difracție (Fig. 4.8) pentru α -FeOOH în care s-a realizat o substituție atomică de 5% a Fe de către Ni. Se observă că structura cristalină rămâne cea a goetitei, cu o constantă de rețea ușor schimbată, dar nu apare altă fază ce conține Ni sau Fe, iar particulele sunt aciculare, cu lungime de $600 \div 800$ nm și diametru de 100 nm.

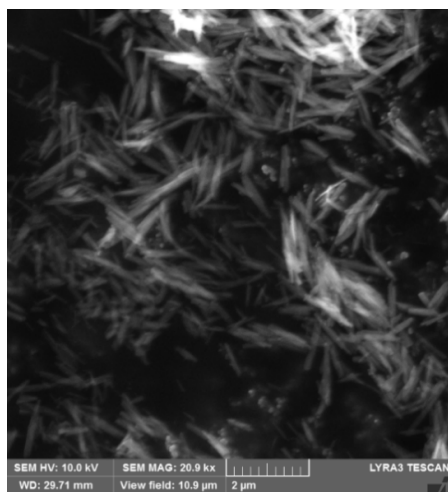


Fig. 4.9 Imagine SEM pentru α -FeOOH preparat la 70 °C timp de 168 h

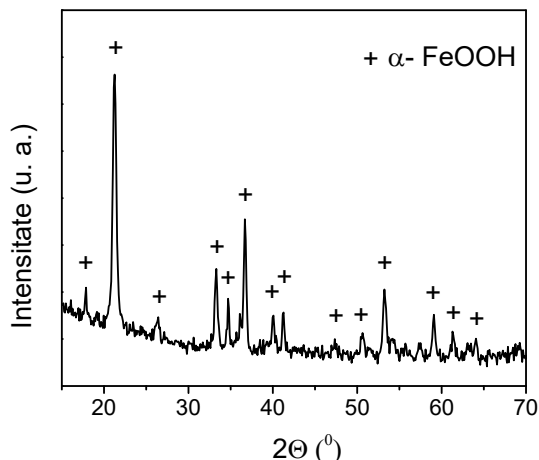


Fig. 4.10 Spectru XRD pentru α -FeOOH preparat la 70 °C timp de 168 h

Se observa ca pentru proba de goetita fara substitutii tratata timp de 168h particulele sunt mari (lungime in jur de 2 μ m si diametru 100÷200 nm in Fig. 4.9), dar spectrul de difractie (Fig. 4.10) este foarte asemanator cu cel al goetitei cu substitutie de Ni. Goetita fara substitutii sau cu substitutie de metale tranzitionale a fost redusa si apoi nitrurata pentru a se forma $Fe_{16}N_2$. Pentru goetita fara substitutie s-a format un procent foarte mare de $Fe_{16}N_2$ (Fig. 4.11), dar pentru goetita cu substitutie de metal tranzitional s-a obtinut aproape numai Fe (Fig. 4.12). Pentru goetia pura, in functie de temperatura de reducere (360 °C ÷ 470 °C) si temperatura de nitrurare (130 °C ÷ 160 °C) si timpul de tratament se formeaza majoritar faza $Fe_{16}N_2$, Fe sau apar faze care inrautatesc proprietatile magnetice (Fe_3N si Fe_4N).

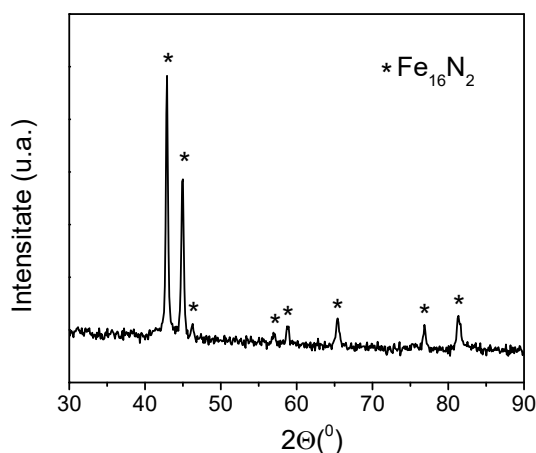


Fig. 4.11 Spectru XRD pentru $Fe_{16}N_2$ obtinut prin reducerea goetitei la 470 °C si ulterior nitrurarea la 140 °C

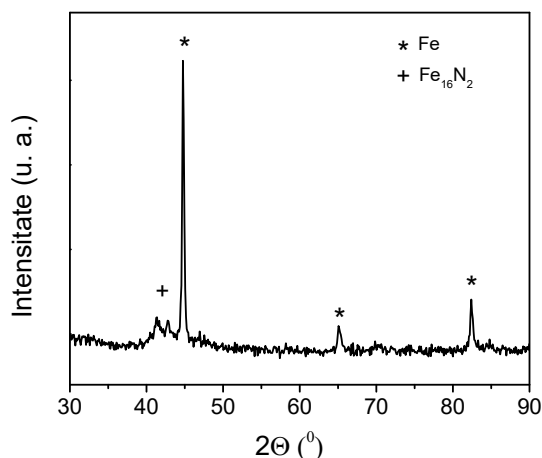
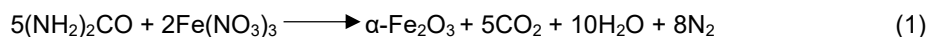


Fig. 4.12 Spectru XRD pentru goetita cu substitutie 5% Ni reduasa si nitrurata

O alta metoda de preparare a presupus sinteza de precursor oxidic de fier in camp de microunde. S-a pornit de la $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si $(NH_2)_2CO$. S-a avut in vedere reactia de formare a hematitei:



S-au folosit solutii pornind de la 5.3 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si 1.2 g $(NH_2)_2CO$ dizolvate in 100 ml apa bidistilata. Prin incalzire in cuptorul cu microunde la o putere de 540 W pentru un timp de 5 ÷ 10 min se formeaza particule foarte fine si amorfe de precursor oxidic de fier (spectrul de difractie din Fig. 4.13) ce este utilizat ulterior pentru reactia de nitrurare. De asemenea s-au incercat substitutii de metale tranzitionale (5% ÷ 10 %) prin utilizarea unui amestec de nitrat de fier si nitrat de metal tranzitional in

proportiile dorite. In Fig. 4.15 este prezentat spectrul de difractie pentru proba ce contine substitutie de 5% Ni care a fost preparata prin iradiere in camp de microunde din amestec de nitrati de fier, nichel si uree. Atat proba cu substitutie de Ni (Fig. 4.15) cat si cea fara substitutie de Ni sunt amorfe (Fig. 4.13).

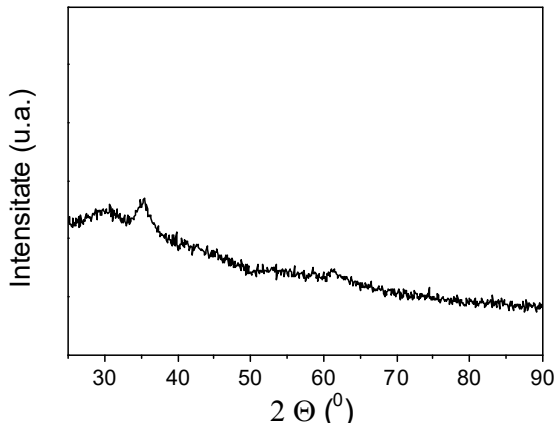


Fig. 4.13 Spectru XRD pentru proba obtinuta prin iradiere in camp de microunde din nitrura de fier si uree

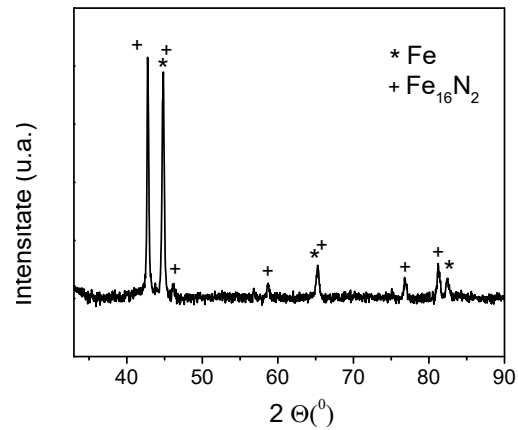


Fig. 4.14 Spectru XRD pentru proba obtinuta prin iradiere in microunde redusa 420 °C/ 10h si nitrurata 140 °C/ 48h

Precursorul oxidic cu si fara substitutie de metal tranzitional obtinut prin iradiere in camp de microunde a fost redus la 420 °C pentru 10h in amestec 5% H₂/ 95% Ar si ulterior nitrurat in flux de amoniac pentru 48h la 140 °C. Se observa formarea fazei Fe₁₆N₂ si in probele cu substitutie de metal tranzitional, dar cel mai mare continut de faza Fe₁₆N₂ se formeaza pentru proba fara substitutie de metal tranzitional. Spectrul de difractie pentru proba fara substitutie de nichel redusa si ulterior nitrurata este reprezentat in Fig. 4.14, iar cel pentru proba tratata similar cu substitutie 5% Ni este prezentat in Fig. 4.16. Se observa ca pentru proba fara substitutie de Ni nitrurata se obtine majoritar faza Fe₁₆N₂, dar pentru proba cu substitutie 5% Ni nitrurata se obtine majoritar fier metalic

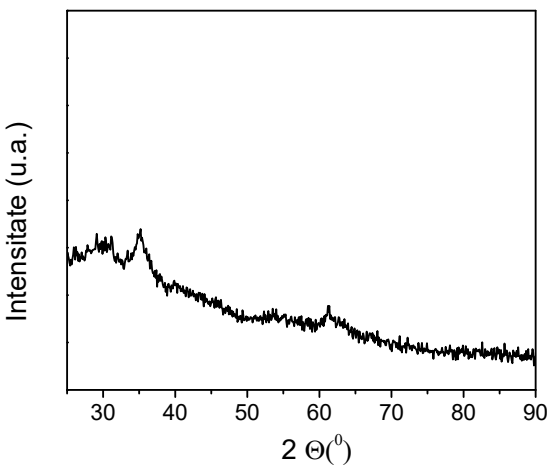


Fig. 4.15 Spectru XRD pentru proba cu 5% substitutie de Ni obtinuta prin iradiere in camp de microunde din nitrati (Fe,Ni) si uree

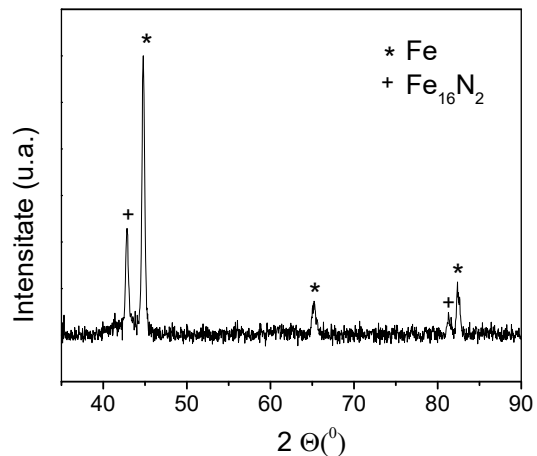


Fig. 4.16 Spectru XRD pentru proba cu 5% substitutie de Ni obtinuta prin iradiere in microunde redusa si nitrurata ca mai sus

Activitate 3.5

Pornind de la solutii apoase 0.1 FeCl_3 prin tratamente la temperaturi între $70\text{ }^\circ\text{C}$ – $98\text{ }^\circ\text{C}$ au fost preparate particule elipsoidale de akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) (spectrele de difractie din Fig. 5.1)

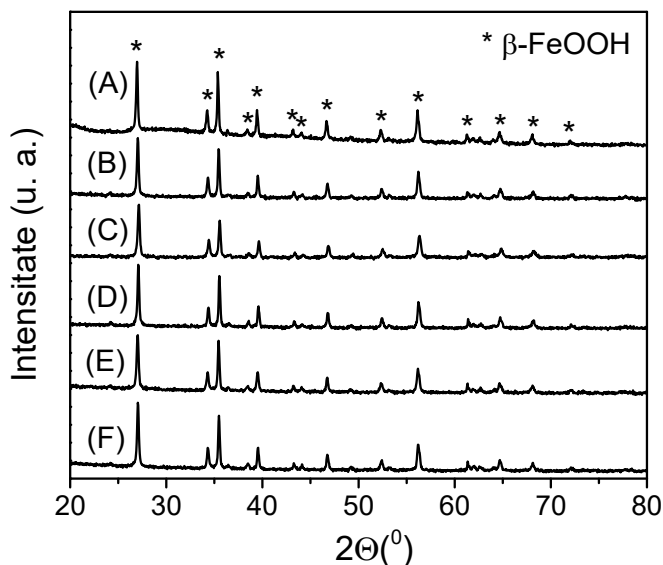


Fig. 5.1 Spectrul XRD pentru solutie 0.1 M FeCl_3 tratata pentru: 90 min la $98\text{ }^\circ\text{C}$ (A), 12h la $80\text{ }^\circ\text{C}$ (B), 24 h la $80\text{ }^\circ\text{C}$ (C), 12 h la $70\text{ }^\circ\text{C}$ (D), 24 h la $70\text{ }^\circ\text{C}$ (E), 48 h la $70\text{ }^\circ\text{C}$ (F)

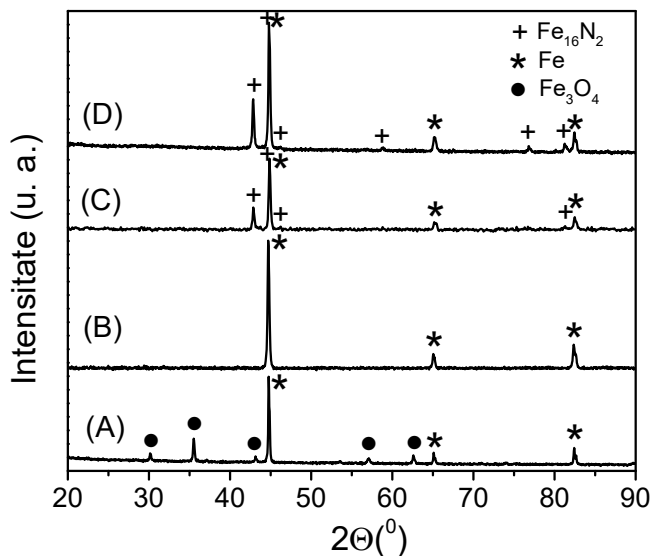
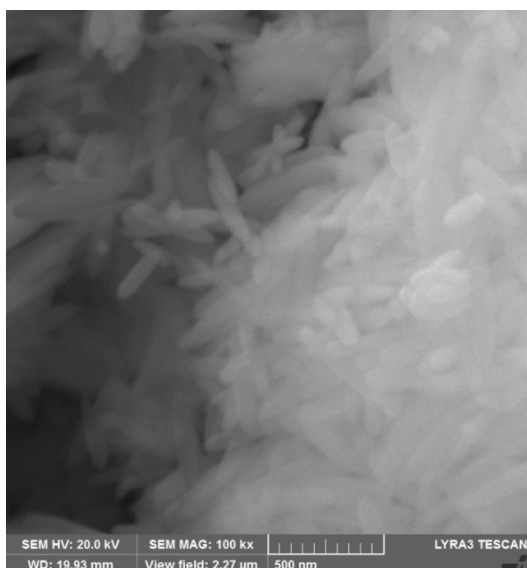
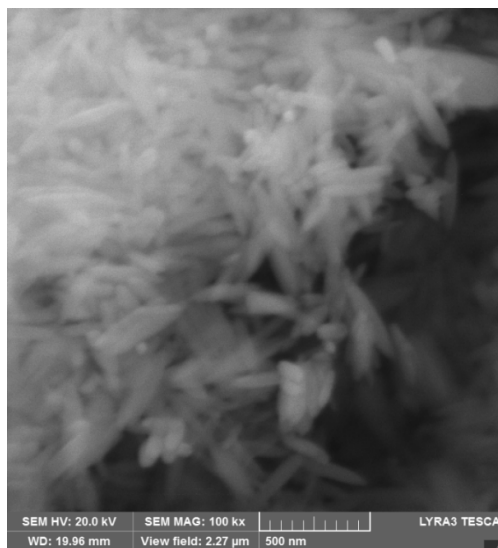


Fig. 5.2 Spectrul XRD pentru $\beta\text{-FeOOH}$ redusa 7h la $350\text{ }^\circ\text{C}$ (A), redusa 7h la $420\text{ }^\circ\text{C}$ (B) si probele (90 min/ $98\text{ }^\circ\text{C}$ (C) si 24h/ $80\text{ }^\circ\text{C}$ (D)) reduse si ulterior nitrurate la $140\text{ }^\circ\text{C}$

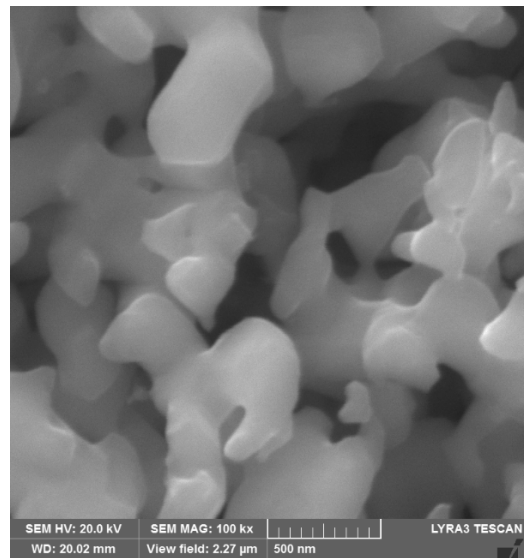
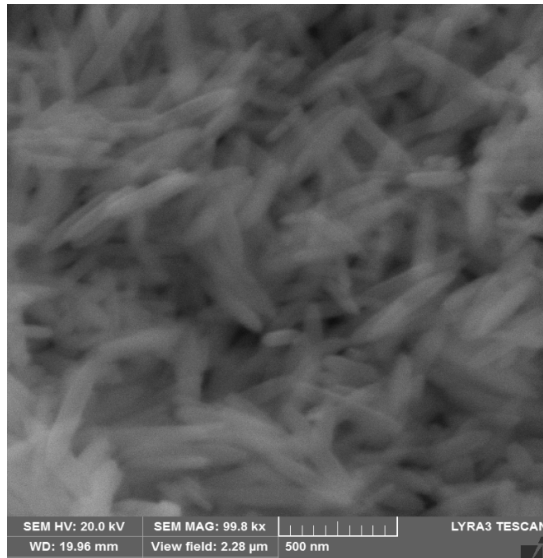
Se observa din Fig. 5.1 ca se formeaza la toate temperaturile si pentru diferiti timpi de reactie faza $\beta\text{-FeOOH}$ pura. Se vede din Fig. 5.2 faptul ca temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ nu este suficienta pentru reducerea totala a akaganeitei (la $350\text{ }^\circ\text{C}$ pe langa fier se formeaza si magnetita in urma reducerii) ci este necesara temperatura de $420\text{ }^\circ\text{C}$. Prin nitrurare se formeaza amestec de Fe_{16}N_2 si Fe, cea mai mare cantitate de Fe_{16}N_2 se obtine pentru $\beta\text{-FeOOH}$ obtinut prin tratarea solutiei apoase de FeCl_3 timp de 24 h la $80\text{ }^\circ\text{C}$.



(A)



(B)



(C)

(D)

Fig. 5.3 Imagini SEM pentru β -FeOOH preparat prin tratarea solutiei FeCl_3 : (A) – 24 h/ 80 °C, (B) – 12h/ 70 °C, (C) – 48 h/ 70 °C si pentru proba 90 min/ 98 °C redusa si nitrurata (D)

Se observa din imaginile SEM din Fig. 5.3 faptul ca particulele tratate 24 h/ 80 °C si 12 h/ 70 °C au forma elipsoidala, lungime in jur de 300 nm si diametru de 50 nm, si particulele cresc cu timpul de tratament la 70 °C (Fig. 5.3 C). Dupa reducere si nitrurare (Fig. 5.3 D) particulele isi modifica forma, cele alaturate fuzioneaza formandu-se o macro-structura cu spatii libere ce permite penetrarea gazului.

Goetita cu substitutie de metale tranzitionale (substitutie atomica de 5%÷10% a Fe de catre TM) a fost preparata prin metoda coprecipitarii pornind de la solutii apoase de nitrat de fier si nitrat de metal tranzitional (Co, Ni, Cr, Mn) si KOH tratate 72h la 70 °C. Se observa o substitutie complete a Fe de catre metalul tranzitional (nu apar decat peakurile goetitei in spectrul de difractie din Fig. 5.4).

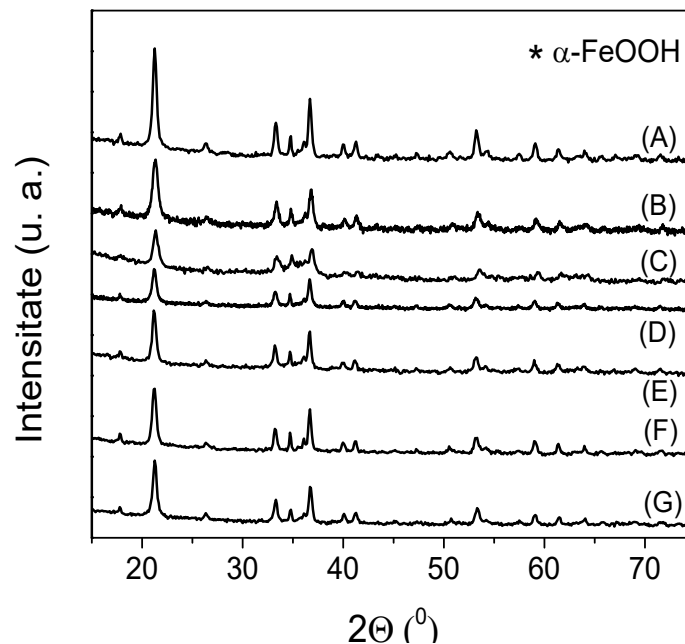
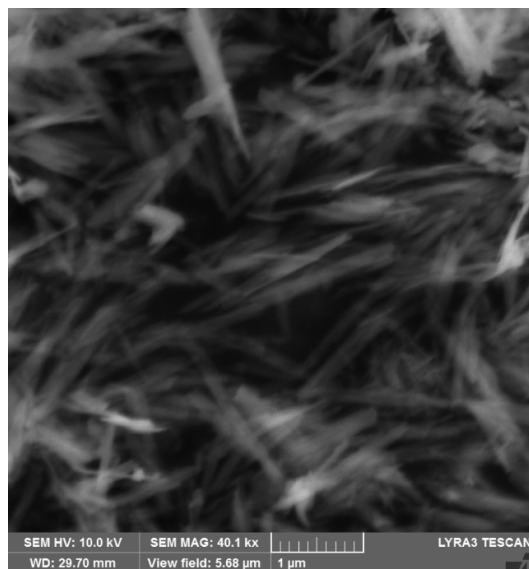
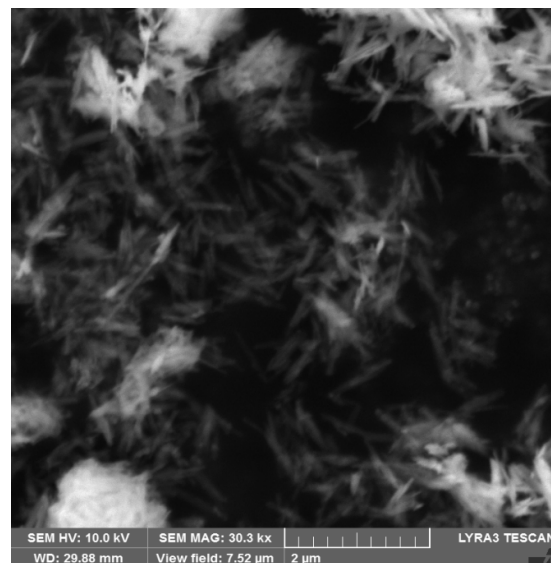


Fig. 5.4 Spectrul XRD pentru α -FeOOH (goetita) obtinuta prin tratament 72h/ 70°C: (A) – fara substitutie de metal tranzitional: (B)- substitutie 5% atomic Co, (C)- 10% at Co, (D)- 5% at Ni, (E)- 10% at Ni, (F)-5% at Cr, (G)-5% at Mn

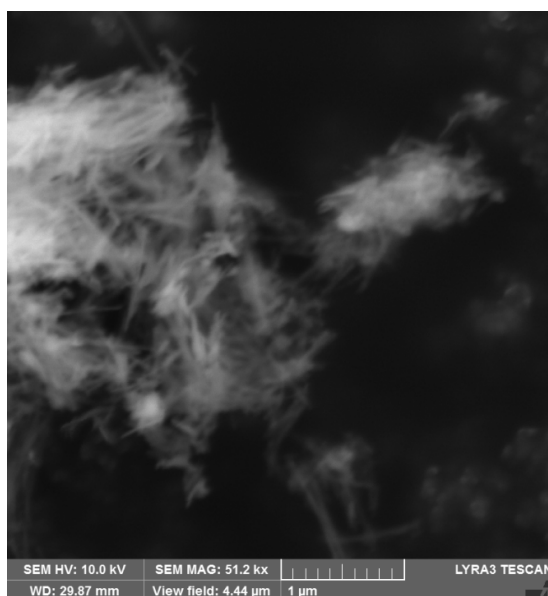
Se observa o usoara modificare a constantei de retea fata de goetita fara substitutie, care este cu atat mai accentuata cu cat continutul de metal tranzitional este mai mare. Goetita cu substitutie de metal tranzitional a fost utilizata ca si precursor pentru reactia de reducere (4h la 470 °C) si ulterior nitrurare in flux de amoniac (48 h la 140 °C). Reducerea a avut loc cu succes atat pentru goetita fara substitutie cat si pentru cea cu substitutie de metal tranzitional. Cantitatea de $Fe_{16}N_2$ obtinuta dupa reactia de nitrurare in flux de amoniac a fost mult mai mare pentru proba fara substitutie de metal tranzitional (MT) decat pentru proba cu substitutie de MT (a se vedea spectrele XRD din Fig. 4.11 si Fig. 4.12). In Fig. 5.5 sunt prezentate imagini SEM pentru goetita cu si fara substitutie de metal tranzitional. Cel mai bine se formeaza structura aciculara pentru α -FeOOH fara substitutie (A). De asemenea structura aciculara se formeaza si pentru substitutia cu 5% at Mn (D) si 5% at Ni (B). Pentru substitutia cu 5% at Co (C) structura aciculara este foarte fina si slab formata. Structura devine mai fina si abaterea de la acicularitate este mai mare pentru substitutia cu 10% at Ni (F) fata de substitutia cu 5% at Ni (B).



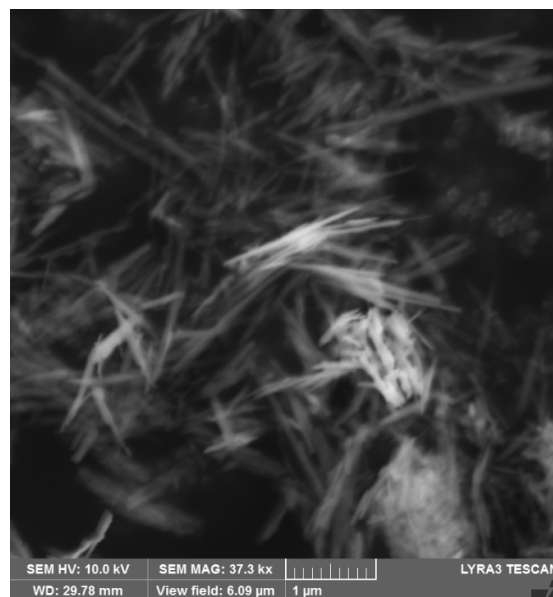
(A)



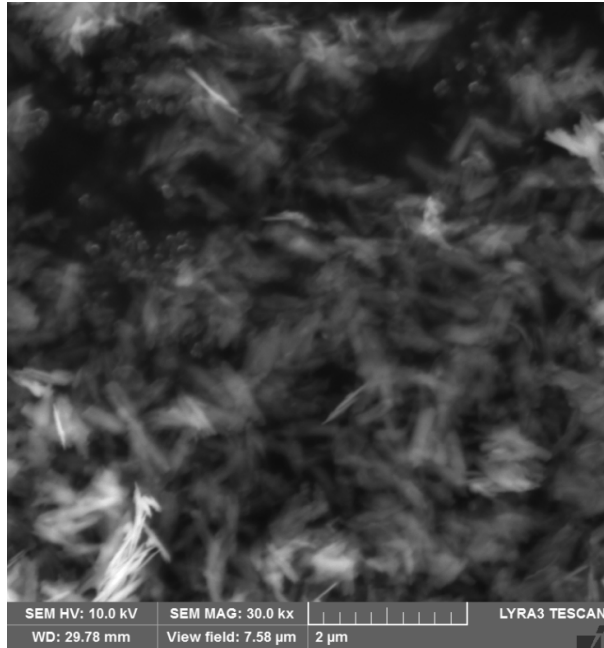
(B)



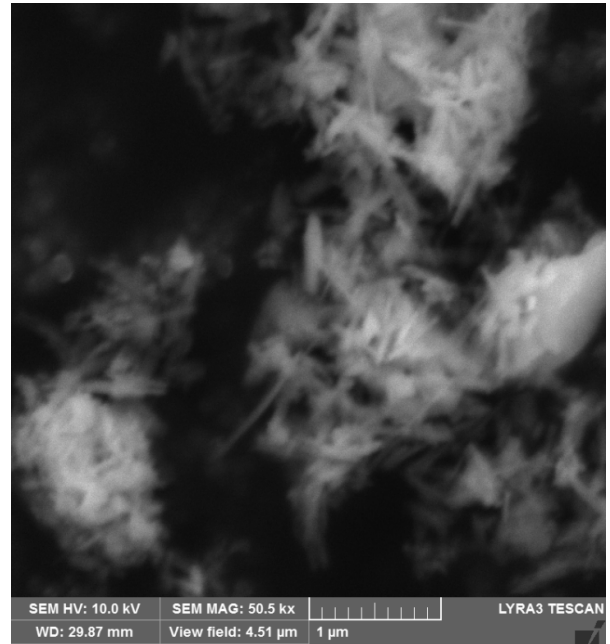
(C)



(D)



(E)



(F)

Fig. 5.5 Imagini SEM pentru: (A)-goetita nesubstitutionata, (B)-goetita cu substitutie 5% at Ni, (C)-goetita cu 5% at Co, (D)-goetita cu 5% at Mn, (E)-goetita cu 5% at Cr, (F)-goetita cu 10% Ni.

Au fost analizate conditiile de producere a $Fe_{16}N_2$ din goetita fara substitutie de metal tranzitional. S-a avut in vedere atat modificarea temperaturii de reducere (Fig. 5.6) cat si variatia fluxului de amoniac si timpul de tratament in timpul reactiei de nitrurare ulterioara reducerii (Fig. 5.7).

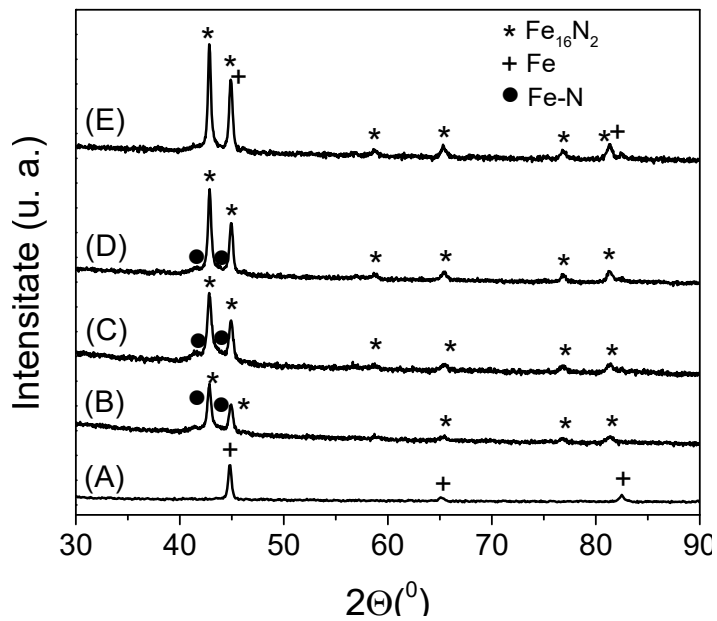


Fig. 5.6 Spectre XRD pentru α -FeOOH redus la $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A) si nitrurat dupa reducere la temperatura de $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ (B), $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ (C), $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ (D) si $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ (E).

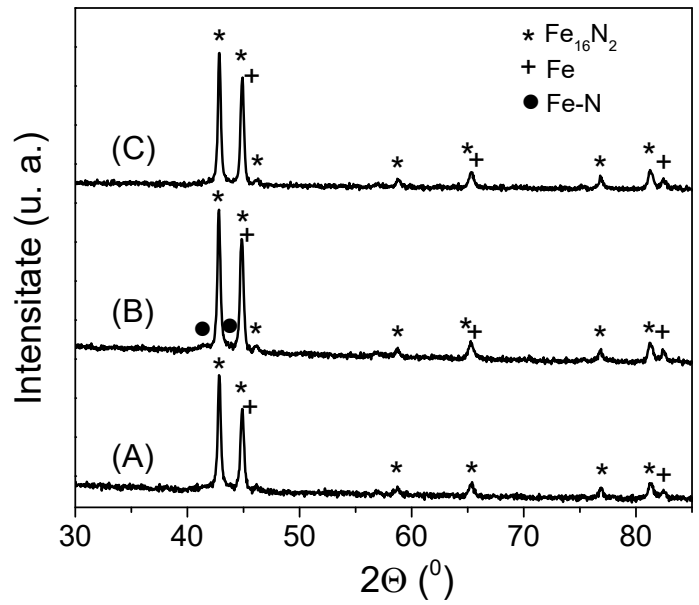


Fig. 5.7 Spectre XRD pentru α -FeOOH redus 4h la $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ si nitrurat la $140\text{ }^{\circ}\text{C}$: (A) - 48h /50ml/min NH_3 , (B)-72h/20ml/min NH_3 , (C)-48h/20ml/min NH_3 .

Din spectrele din Fig. 5.6 se observa ca reducerea are loc complet in 6h la 350 °C iar la temperaturile de reducere intre 355 °C÷385 °C urmate de nitrurare la 140 °C se formeaza Fe₁₆N₂, nu apare Fe, dar se formeaza si faza Fe-N cu cristalite mici si structura defecta (un amestec de faze Fe₃N si Fe₄N) care contribuie la scaderea magnetizarii la saturatie. La temperatura de reducere de 425 °C nu se formeaza faza slab cristalizata Fe-N, dar incepe sa se formeze fier, pe langa faza majoritara Fe₁₆N₂.

Spectrele de difractie din Fig. 5.7 prezinta influenta timpului de nitrurare si a fluxului de amoniac asupra procesului de formare a Fe₁₆N₂. Pentru un flux mic de amoniac (20 ml/min) ramane mai mult fier metallic nitransformat in Fe₁₆N₂, iar pentru un timp mare de nitrurare (72 h) incepe sa se formeze faza slab cristalizata Fe-N. Pentru un timp de nitrurare mediu (48 h) si un flux mai mare de amoniac (50 ml/min) se formeaza proba cu cel mai mic continut de faza Fe-N slab cristalizat si de fier metallic si cel mai mare continut de faza Fe₁₆N₂.

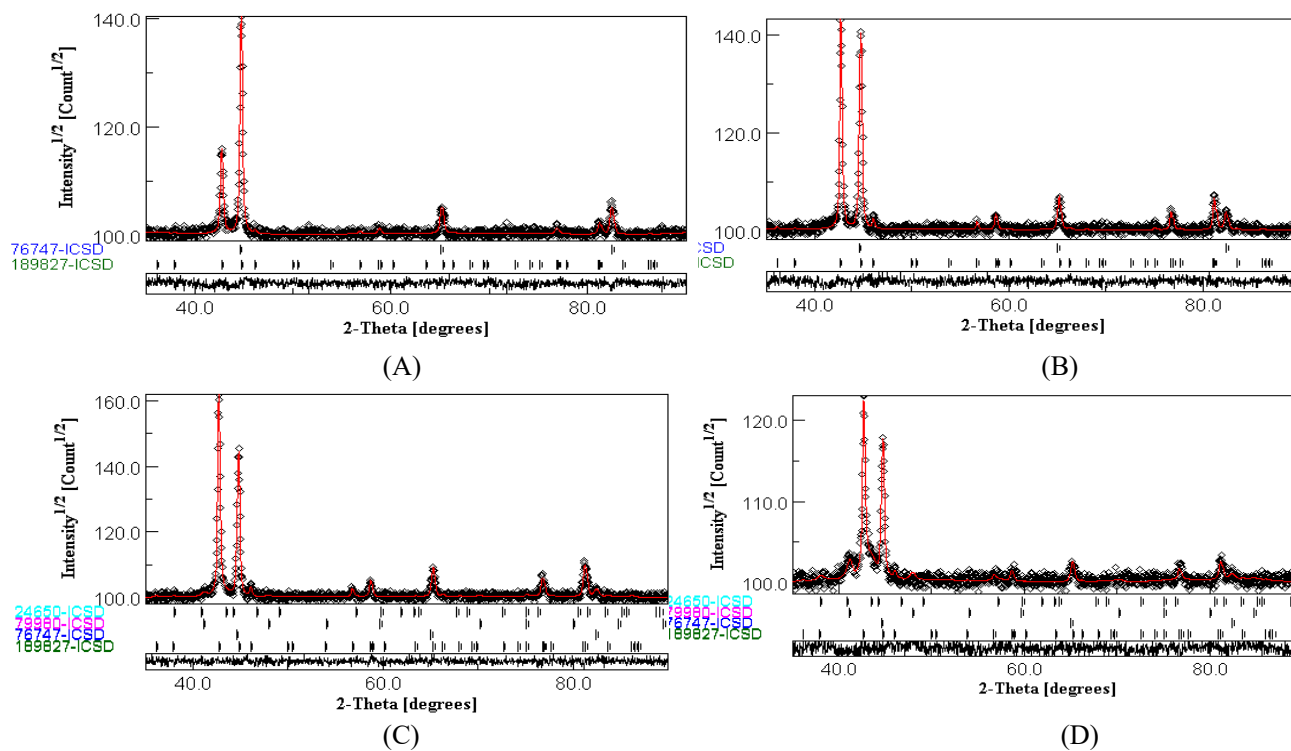


Fig. 5.8 Rafinamente Rietveld pentru probele obtinute prin iradiere in camp de microunde si reduce la 420 °C si apoi nitrurate la diverse temperaturi: 130 °C (A), 140 °C (B), 150 °C (C), 160 °C (D).

Rafinamente Rietveld ale spectrelor de difractie pentru probele obtinute prin iradiere in camp de microunde apoi reduce la 420 °C si ulterior nitrurate pentru 48 h la diverse temperaturi sunt prezentate in Fig. 5.8 iar rezultatele parametrilor obtinuti din fit sunt prezentate in Tabelul 5.1. S-a utilizat programul MAUD prezentat in literatura. Se observa ca la 130 °C se formeaza preponderent fier metallic (ICSD – 76747) si mai putin Fe₁₆N₂ (ICSD-189827). La celelalte temperaturi se formeaza mai mult Fe₁₆N₂ decat Fe, dar incepand cu 150 °C si mai ales la 160 °C se formeaza fazele slab cristalizate Fe₃N (ICSD-24650) si Fe₄N (ICSD-74747) cu efect nedorit asupra proprietatilor magnetice. Proportia diferitelor faze este prezentata in Tabelul 5.1. Dimensiunea de cristalit creste cu temperatura de nitrurare pentru Fe₁₆N₂ si Fe, dar aceste faze au o dimensiune de cristalit mult mai mare decat fazele Fe₃N si Fe₄N prezente in probe. Fazele Fe si Fe₁₆N₂ continute in probele nitrurate la diverse temperaturi au aceasi constanta de retea in limita erorilor experimentale. Parametrii de confidenta ai fitului au valori bune, ceea ce arata credibilitatea rafinamentelor Rietveld.

Tabel 5.1: Parametrii calculati din rafinamente Rietveld ale spectrelor de difractie pentru probele obtinute in microunde, reduse la 420 °C si ulterior nitrurate la 130 °C, 140 °C, 150 °C si 160 °C.

Proba	Faze cristaline	Parametrii de retea (nm)	Dimensiunea cristalit (nm)	Proportie relativa (%)	Parametrii confidenta fit
MW-130 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	a=0.5717(2), c=0.6280(3)	48(5)	45(5)	GOF=1.033 R _{wp} =1.02% R _b =0.83%
	Fe bcc	a=0.2865(1)	76(5)	55(5)	
MW-140 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	a=0.5715(2), c=0.6288(3)	65(4)	75(5)	GOF=1.21 R _{wp} =1.19% R _b =0.95%
	Fe bcc	a=0.2866(2)	86(8)	25(2)	
MW-150 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	a=0.5712(3), c=0.6286(4)	66(3)	83(5)	GOF=1.41 R _{wp} =1.38% R _b =1.10%
	Fe bcc	a=0.2864(2)	91(8)	11(2)	
	Fe ₄ N	a=0.3790	20	2(1)	
	Fe ₃ N	a=0.4717, c=0.4405	20(10)	4(2)	
MW-160 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	a=0.5716(2), c=0.6289(3)	60(3)	64(5)	GOF=1.065 R _{wp} =1.05% R _b =0.85%
	Fe bcc	a=0.2866(2)	90(20)	12(2)	
	Fe ₄ N	a=0.3789(4)	20(10)	6(2)	
	Fe ₃ N	a=0.4717(9), c=0.4405(9)	25(10)	18(4)	

Activitate 3.6

Pentru realizarea acestei activitati s-au construit matrite de alama (nemagnetice) cu orificiul cu diametrul de 4 mm si poansoane de otel inox nemagnetic. Peste matrita s-a bobinat un fir pentru incalzire. Pentru generarea campului magnetic (B) in timpul presarii s-a folosit un ansamblu de magneti Nd-Fe-B cilindrici in jurul matritei pentru generare camp magnetic paralel cu directia de presare (0.5 T). Pentru presare perpendiculara pe directia B s-a folosit set de magneti paralelipipedici plasati perpendicular pe directia de presare (0.3 T) care incadreaza matrita pentru generare camp magnetic perpendicular pe directia de presare (Fig.6.1).Presiunea de presare a fost 0.8 GPa sau mai mare.

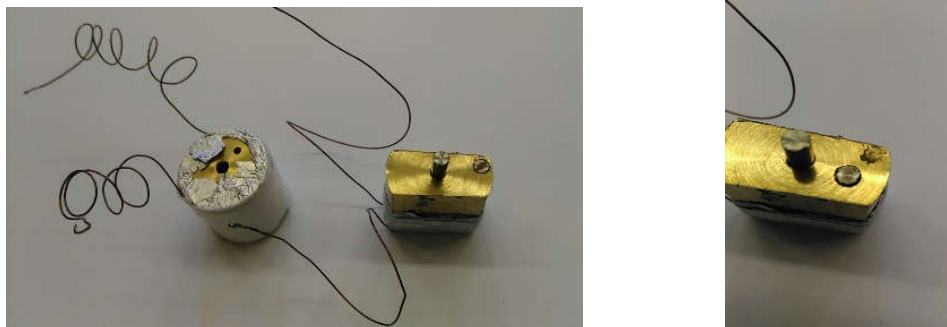


Fig. 6.1 Matrite pentru presare in camp magnetic cu facilitate incalzire matrita (pe matrita din dreapta a fost depusa si fotografiata si pastila obtinuta prin presare care prezinta luciu metalic)

Activitate 3.7

S-au preparat probe de pulbere de Fe₁₆N₂ macinata, obtinuta in cadrul activitatii 3.1 care au fost amestecate cu liant. Pulberile au fost amestecate cu rasina epoxidica, dupa care au fost turnate într-un cilindru alungit care a fost plasat in camp magnetic paralel si perpendicular pe axa cilindrului. O alta varianta de preparare a presupus amestecare in proportie 1:1 a prticulelor Fe₁₆N₂ obtinute pe cale chimica cu liant (GE). Solidificarea s-a efectuat in camp magnetic generat de magneti permanenti 0.1÷0.5 T (H aplicat in geometrie paralela si perpendiculara in timpul solidificarii) si in camp magnetic ridicat (4T dispus axial) prin introducerea probei amestecului Fe₁₆N₂/liant GE in SQUID.

Activitate 3.8

Curba de histerezis masurata la temperatura ambianta pentru β -FeOOH (akaganeita) obtinuta 24h / 80 °C redusa si nitrurata este reprezentata in Fig. 8.1(A), pentru α -FeOOH (goetita) cu substitutie de 5 at % Ni redusa si nitrurata in Fig. 8.1 (B) si pentru probele cu substitutie de metal tranzitional obtinute prin iradiere in microunde reduse si nitrurate in Fig. 8.1 (C) si Fig. 8.1 (D) pentru substitutiile 5 at % Ni si respectiv 5 at % Co.

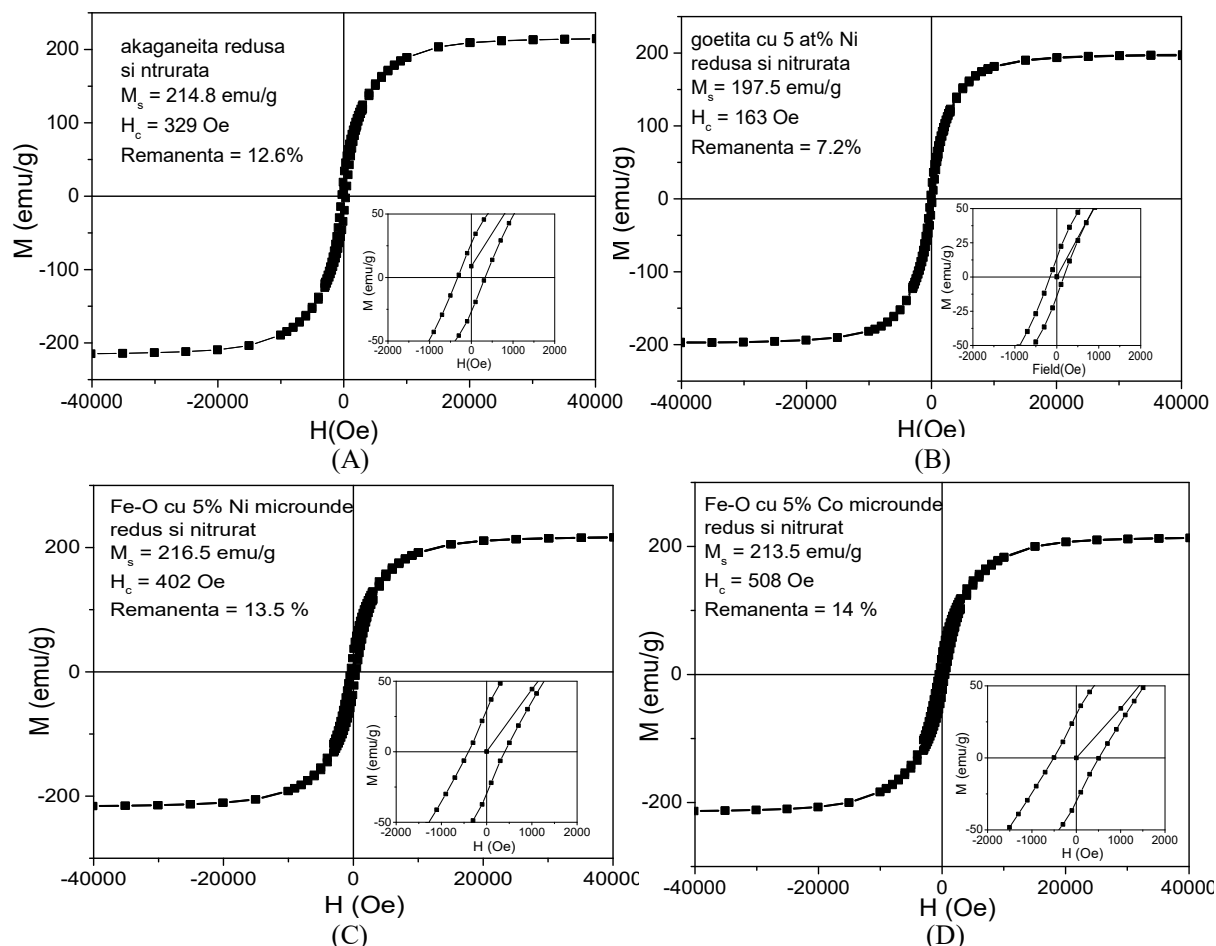


Fig. 8.1 Curbe de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru probe reduse si nitrurate pornind de la: (A) akaganeita, (B) goetita cu 5 at% Ni si Fe-O microunde cu 5% at Ni (C) respectiv 5% Co (D)

Pentru probele din Fig. 8.1 (mai putin pentru goetita cu 5% Ni) se observa valori foarte mari ale magnetizarii la saturatie masurate la 40000 Oe, M_s , de peste 210 emu/g, dar campul coercitiv H_c este relativ scazut, cu exceptia probei Fe-O cu 5% Co obtinuta prin iradiere in microunde pentru care s-a obtinut $H_c=508$ Oe. Si remanentele (M_r/M_s) sunt relativ mici (13%) iar pentru goetita (5%Ni) de 7.2%.

In Fig. 8.2 sunt reprezentate curbele de histerezis la temperatura ambianta pentru goetita fara substitutie de metal tranzitional redusa 6h la diverse temperaturi din intervalul 355 °C ÷ 425 °C si nitrurata la 140 °C (135 °C) pentru 45 h. Se observa cresterea M_s cu temperatura de reducere. La temperatura de 425 °C nu se mai formeaza fazele nedorite Fe-N in dauna compusului dorit $Fe_{16}N_2$. In schimb la temperaturi mai mici (reducere 6h la 360 °C si nitrurare 45 h la 135 °C) creste campul coercitiv H_c pana la 1420 Oe si remanenta pana la 38.5 %.

Fig. 8.3 prezinta curbele de histerezis pentru goetita redusa la 470 °C pentru 3h si nitrurata la 140 °C. Cea mai mare valoare pentru $M_s = 192.3$ emu/g se obtine pentru 48 h nitrurare la flux NH_3 de 50 ml/min, cand se obtine si o valoare $H_c = 1100$ Oe si remanenta de 30%. La flux mai mic NH_3 de 20 ml/min magnetizarea la saturatie masurata la 40 kOe, M_s , creste cu timpul de nitrurare (de la 48 h la 72h), campul coercitiv $H_c=1043$ Oe ramane constant, iar remanenta scade de la 31.5% la 29%.

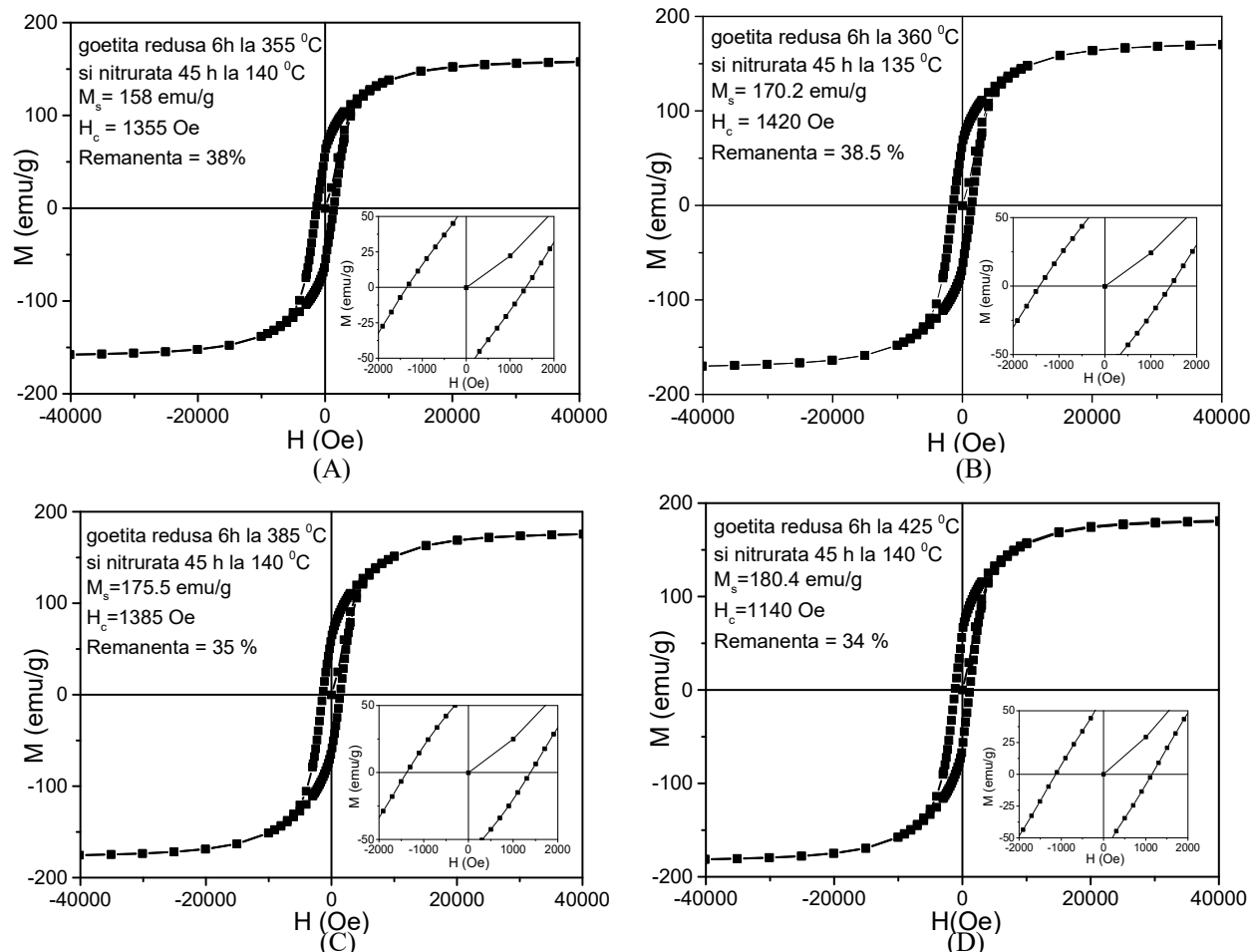


Fig. 8.2 Curbe de histerezis măsurate la temperatura ambiantă pentru goetita redusă pentru 6h la temperatura de 355 °C (A), 360 °C (B), 385 °C (C), 425 °C (D) și nitrată 45 h la 140 °C (cu excepția (B) care a fost nitrată 45 h la 135 °C).

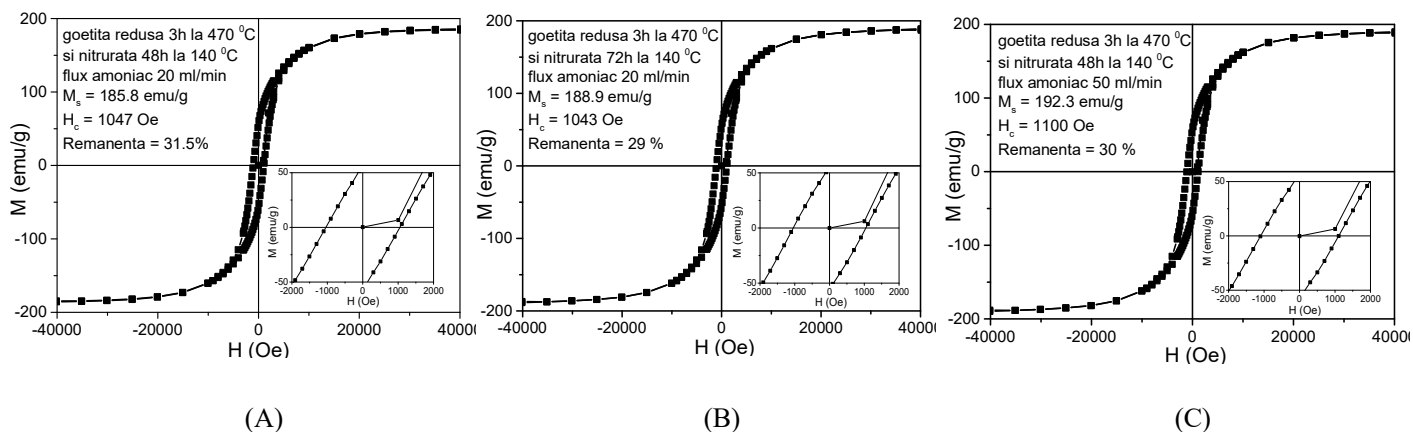


Fig. 8.3 Curbe de histerezis măsurate la temperatura ambiantă pentru goetita redusă 3h la temperatura de 470 °C și nitrată: 48h la 140 °C flux NH_3 20 ml/min (A), 72h la 140 °C flux NH_3 20 ml/min (B), 48h la 140 °C flux NH_3 50 ml/min (C)

Activitate 3.9

Tabel 9.1 Fazele cristaline si parametrii hiperfini corespunzatori pentru probele obtinute din precursori obtinut prin iradiere in camp de microunde, apoi redus la 420 °C si nitrurat la 140 °C, 150 °C si 160 °C

Proba	Faza	Fe pos.	IS(mm/s) ref. Fe met	QS (mm/s)	H (T)	R.A. (%) (Mössbauer)	
MW-140 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	4e	0.07(2)	-0.44(2)	29.59(3)	17.1(3)	68.3(4)
		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 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	4e	0.08(2)	-0.46(2)	29.67(3)	17.8(3)	71.2(4)
		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)
	Fe ₄ N	1a	0.32	0.00	21.60	1.3(2)	1.7(2)
	Fe ₄ N	3c	0.25	0.02	34.00	0.4(2)	
	Fe ₃ N	6g(I)	0.36	-0.03	22.40	4.4(3)	5.8(3)
Fe ₃ N	6g(II)	0.42	-0.03	11.50	1.4(2)		
MW-160 °C	α'' -Fe ₁₆ N ₂	4e	0.08(2)	-0.45(2)	29.66(3)	13.9(3)	55.7(4)
		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)
	Fe ₄ N	1a	0.32	0.00	21.60	1.8(2)	2.4(2)
	Fe ₄ N	3c	0.25	0.02	34.00	0.6(2)	
Fe ₃ N	6g(I)	0.36	-0.03	22.40	10.5(3)	14.0(3)	
Fe ₃ N	6g(II)	0.42	-0.03	11.50	3.5(2)		

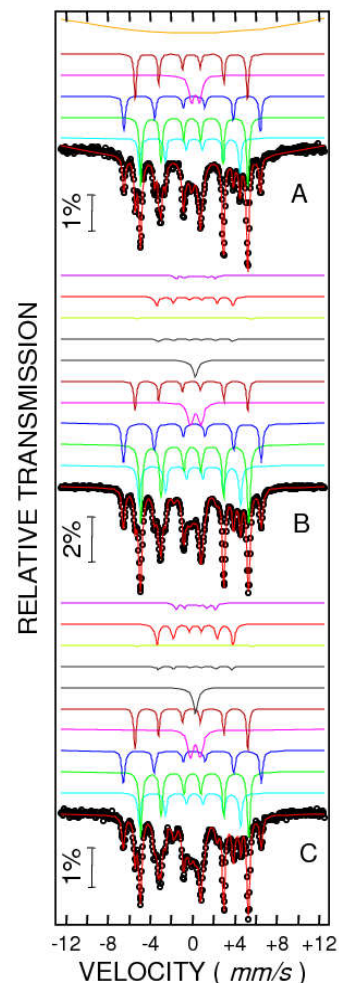


Fig. 9.1 Spectre Mossbauer masurate la temperatura ambianta pentru probele descrise in tabelul 9.1: (A) - MW-140 °C, (B)-MW-150 °C, (C)-MW-160 °C si pentru fiecare spectru este prezentata descompunerea in subspectre corespunzatoare diferitelor faze si pozitii cristalografice

Asa cum se observa in tabelul 9.1 toate probele contin α'' -Fe₁₆N₂ cu cel mai mare continut in proba nitrurata la 150 °C iar proba nitrurata la 160 °C contine cel mai mic procent din aceasta faza. Fe₁₆N₂ 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% ÷ 20%), cvc Fe (cu structura cubica cu volum centrat, sextet cu H=33 T). Datorita manipularii in aer, toate probele contin in jur de 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 cristalitilor mici. Probele nitrurate la peste 150 °C contin si fazele nedorite Fe₃N si Fe₄N, 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 la saturatie foarte mica, si afecteaza semnificativ M_s total. Cea mai mare valoare M_s de peste 190 emu/g se obtine pentru proba nitrurata la 140 °C, iar cea mai mica M_s, in jur de 160 emu/g se obtine pentru proba nitrurata la 160 °C, in concordanta cu continutul de faze din Tabelul 9.1. Utilizand date din literatura pentru valorile M_s corespunzatoare la Fe₃N, Fe₄N si Fe-O se obtin M_s=222 emu/g si 192 emu/g pentru Fe₁₆N₂, respectiv cvc Fe continute in probele analizate.

Activitate 3.10

Pentru a simula interactia particulelor inglobate in liant (matrici organice) s-a folosit un caz idealizat cand s-au introdus nanofire identice intr-o zona din spatiu, care sunt separate de anumite distante, in functie de numarul de nanofire din zona respectiva din spatiu. S-a utilizat un spatiu de simulare de $120 \times 120 \times 120$ nm in care au fost inglobate configuratii de nanofire din Fe cu lungime de 100 nm si diametru de 20 nm (dimensiunea celulei de discretizare: $1 \times 1 \times 1$ nm). S-au efectuat simulari micromagnetice cu programul OOMMF (Object Oriented Micromagnetic framework) si s-au obtinut ciclurile de histerezis pentru configuratii de 1,2,3,4,6,12 nanofire. Se observa o scadere a campului magnetic coercitiv H_c ca urmare a interactiei dintre nanofire, care este cu atat mai puternica cu cat creste numarul de nanofire si se reduce distanta dintre ele (Fig. 10.1). Tot ca urmare a interactiei dintre nanofire se observa o abatere de la forma rectangulara a ciclului de histerezis (Fig. 10.1).

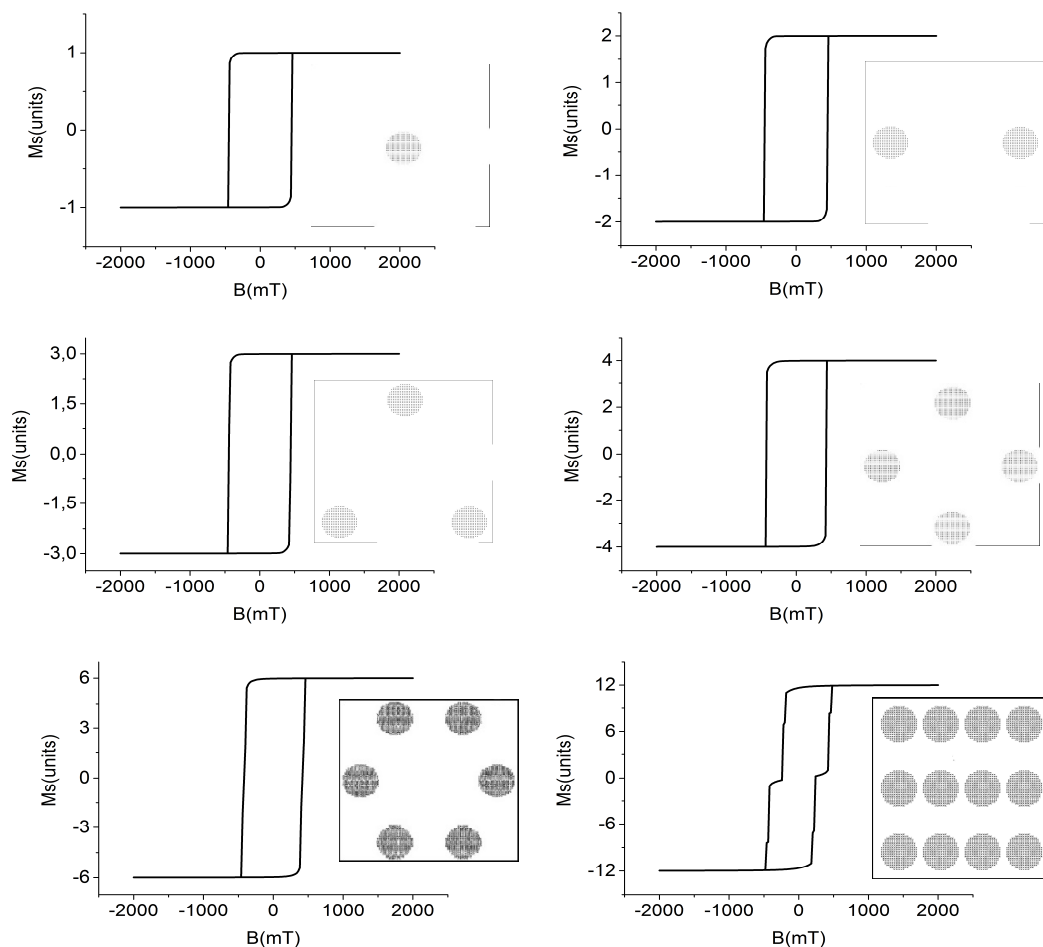


Fig. 10.1 Cicluri de histerezis rezultate in urma simularilor micromagnetice pentru ansambluri de nanofire identice inglobate intr-o zona din spatiu

Activitate 3.11

S-au efectuat presari utilizand $Fe_{16}N_2$ provenit din goetita. S-a utilizat o matrita nemagnetica, iar presarile s-au efectuat in camp magnetic de 0.5 T (presare paralela cu directia campului magnetic) si 0.3 T (presare perpendiculara pe directia campului magnetic) generat de magneti permanenti. Presiunea utilizata a fost de 0.8 GPa. Presarile s-au efectuat la temperatura ambianta si la $80^\circ C$. Ciclurile de histerezis masurate la temperatura ambianta pentru probele presate in camp magnetic sunt prezentate in Fig. 11.1. In legenda este prezentat modul de presare (perpendicular sau paralel cu campul magnetic).

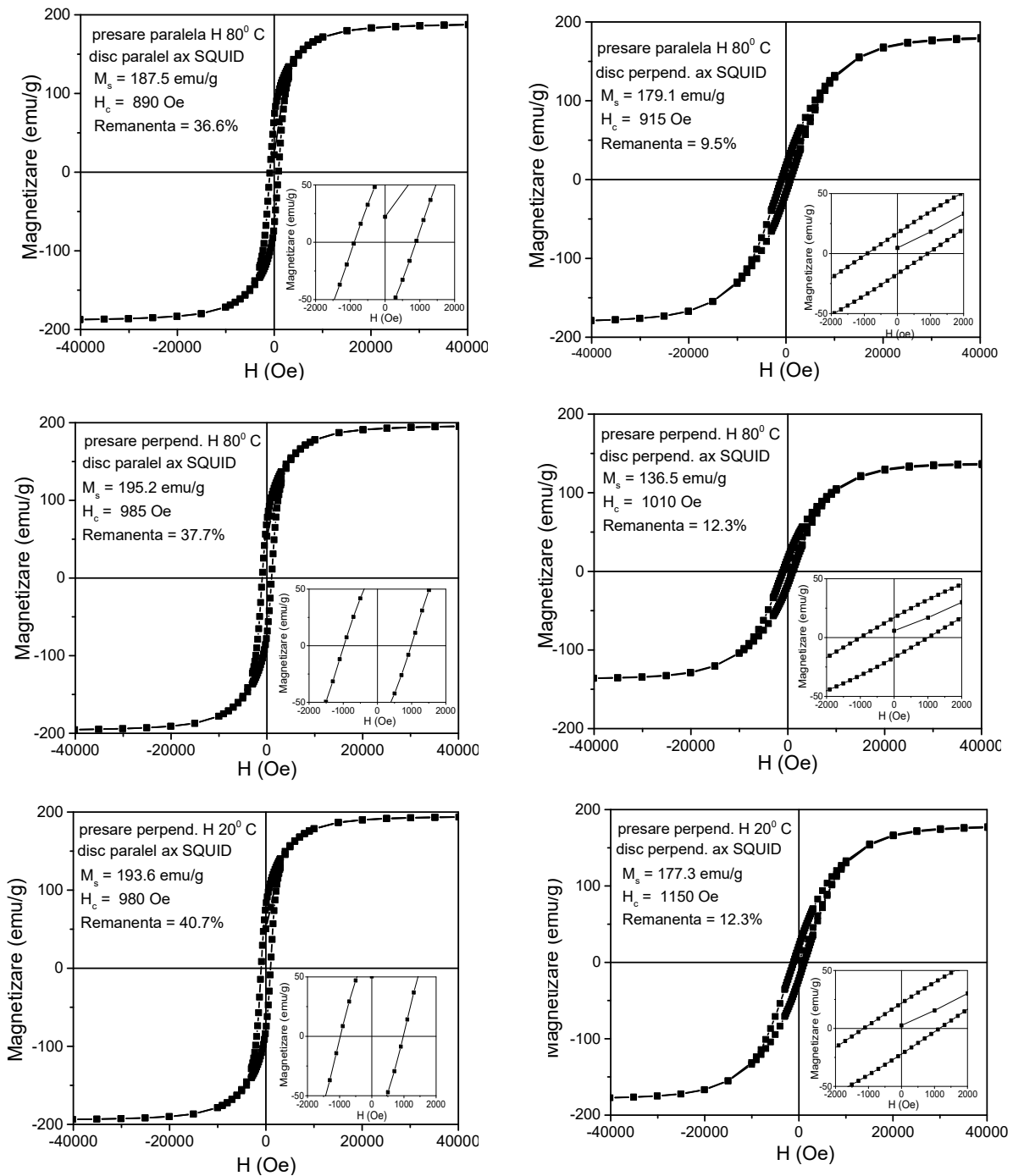


Fig. 11.1 Curbe de histerzis pentru presare paralela sau perpendiculara pe campul magnetic, masuratoare proba paralela cu ax SQUID (stanga) si perpendiculara pe ax SQUID (dreapta)

Este evident ca directia preferentiala a magnetizarii dupa presare este in planul probei, ciclul de histerzis avand forma mai apropiata de rectangularitate si remanenta mult mai mare pentru suprafata probei (disc) paralela cu axul SQUID, decat pentru suprafata probei perpendiculara pe axul SQUID (axul SQUID da directia campului magnetic aplicat in timpul masuratorii de histerzis magnetic). Cea mai mare valoare pentru M_s a fost obtinuta pentru proba presata perpendicular pe campul magnetic la 80 °C, iar cea mai mare valoare a remanentei se obtine pentru proba presata perpendicular pe campul magnetic la temperatura ambianta. La presarea paralela cu campul magnetic la 80 °C se obtine o valoare M_s mai mica decat cea pentru presarea perpendiculara pe campul magnetic atunci cand suprafata probei este paralela cu campul magnetic SQUID in timpul masuratorii. Valorile campului coercitiv H_c sunt in jur de 1000 Oe, care sunt apropiate de cele ale pulberii originare nepresate.

Activitate 3.12

Pentru obtinerea de magneti permanenti s-au preparat doua seturi de probe. Primul set este constituit din 3 probe de pulbere de Fe_{16}N_2 macinata, obtinuta in cadrul activitatii 3.1. Pulberile au fost amestecate cu rasina epoxidica, dupa care au fost turnate într-un cilindru alungit care a fost plasat in camp magnetic paralel si perpendicular pe axa cilindrului. S-a preparat si o proba care a fost solidificata in camp zero. Al doilea set de probe este format din doua probe de pulbere de Fe_{16}N_2 macinata, presate la temperatura camerei la presiuni de 80 kgf/cm^2 , respectiv 100 kgf/cm^2 .

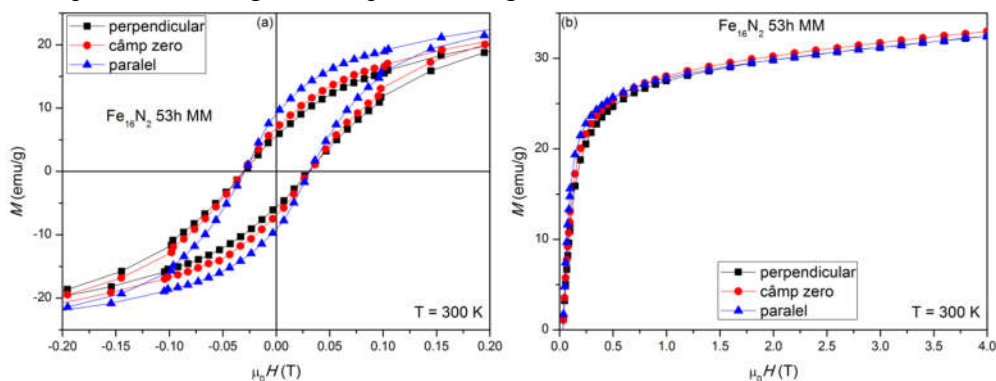


Fig. 12.1 Curbele de histerezis (a) și magnetizare (b) pentru probele aliniat în câmp zero, paralel, respectiv perpendicular.

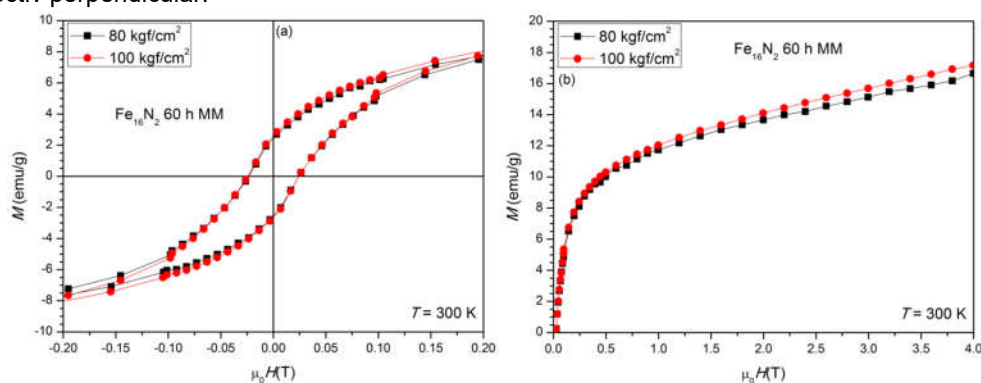


Fig. 12.2. Curbele de histerezis (a) și magnetizare (b) pentru probele presate la o presiune de 80 , respectiv 100 kgf/cm^2 .

Curbele de histerezis pentru probele aliniat în câmp sunt prezentate în figura 12.1. Curbele de histerezis s-au măsurat la temperatura camerei între -4 și 4 T . Câmpul coercitiv obținut este de 0.03 T , neexistând diferențe între probe. Nu s-au observat diferențe nici în magnetizarea la saturatie. Totuși, apar diferențe în remanenta. Valoarea maximă, de 9.08 emu/g , s-a obținut în cazul probei aliniat în câmp paralel. După cum era de așteptat, remanenta cea mai scăzută s-a obținut pentru proba aliniat în câmp perpendicular, aceasta având o valoare de 5.56 emu/g . Pentru proba aliniat în câmp zero s-a obținut o remanenta de 6.81 emu/g . Curbele de histerezis pentru probele presate la o presiune de 80 , respectiv 100 kgf/cm^2 sunt prezentate în figura 12.2. Probele au o coercivitate de 0.03 T și nu prezintă diferențe în coercivitate sau remanenta. Acestea prezintă, în schimb diferențe în valoarea magnetizării la saturatie. Pentru proba presată la 80 kgf/cm^2 s-a obținut o magnetizare la saturatie de 10.80 emu/g , pe când pentru proba presată la 100 kgf/cm^2 s-a obținut o valoare a magnetizării la saturatie de 11.07 emu/g . Acest lucru poate fi explicat prin faptul că presiunile mai înalte conduc la o densitate mai mare a probelor.

Activitate 3.13 – DISEMINARE

Articole ISI publicate în 2016

1. "Electronic structure and magnetic properties of the Fe_{16}N_2 doped with Ti", Benea, D., Isnard, O., Pop, V., *J. Magnetism and Magnetic Materials* **420** (2016) 75-80.
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., Schinteie, G., *Digest J. of Nanomaterials and Biostructures* **11**(1) (2016) 53-63.

3. "Neutron diffraction study of the itinerant-electron metamagnetic $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$ compound", Diop, L.V.B., Isnard, O., Suard, E., Benea, D., *Solid State Communications* **229** (2016)16-21.

Articole BDI publicate in 2016

1. "Fe₂O₃ particles as precursors for α' -Fe₁₆N₂ phase synthesis", One, R.A., Bortnic, R., Mican, S., Barbu-Tudoran, L., Pop, V., *Studia UBB Physica* **61**(1) (2016) 93-98.

Articole ISI acceptate spre publicare in 2016

1. "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*, acceptat 2016

Articole ISI trimise spre publicare in 2016

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*, trimis spre publicare 2016

Participari la Conferinta Internationale in 2016

1."Electronic structure and magnetic properties of the Fe₁₆N₂ doped with Ti", Benea, D., Isnard, O., Pop, V., prezentare orala la *The XXth International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2016)*, 11-15 aprilie 2016 – Zaragoza, Spain.

2."Synthesis, structural, electronic and magnetic properties of α' -(Fe_{1-x}M_x)₁₆N₂ (M = Ti, Zr)", One R.,A., Mican S., Benea, D., Pop, V., poster prezentat la *11th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM)*, 8-14 septembrie 2016 - Cluj-Napoca, Romnia.

CONCLUZII

Au fost preparate particule cu forma alungita de β -FeOOH (akaganeita), particule cu forma aciculara de goetita (α -FeOOH) si particule de hematita amorfa obtinuta prin iradiere in microunde din saruri de Fe fara substitutii si cu substitutii de 5 % ÷ 10 % Mn, Co, Ni, Cr. Toate aceste tipuri de particule au fost reduse in 5%H₂/Ar si nitrurate in flux de NH₃. Pentru particulele cu substitutie de metal tranzitional (MT) se formeaza putin Fe₁₆N₂ si mult Fe, dar pentru goetita si probele obtinute in microunde fara substitutie s-a format foarte mult Fe₁₆N₂. Prin reducere la 420 °C si nitrurare la 130 °C se formeaza preponderent Fe si mai putin Fe₁₆N₂. Prin nitrurare la 140 °C ÷ 150 °C se formeaza mai mult Fe₁₆N₂ decat Fe, dar peste 150 °C se formeaza fazele slab cristalizate Fe₃N si Fe₄N cu efect nedorit asupra proprietatilor magnetice. Din rafinamentele Rietveld si spectroscopia Mossbauer se obtine magnetizarea la saturatie, M_s=222 emu/g pentru Fe₁₆N₂ si M_s=192 emu/g pentru Fe in probele din microunde nitrurate. Ca alternativa la metodele chimice, α' -Fe₁₆N₂ poate fi obtinuta si prin macinarea mecanica a unui amestec de Fe si azotat de amoniu (acesta constituind o sursa solida de azot) utilizand moara planetara si tratamente termice ulterioare in vid. Prin reducerea goetitei 6h la 360 °C si nitrurare 45 h la 135 °C campul coercitiv H_c devine 1420 Oe si remanenta 38.5 %, dar M_s=170 emu/g. Pentru goetita redusa 3h la 470 °C si nitrurata 48h la 140 °C in flux de 50 ml/min NH₃ se obtine M_s = 192.3 emu/g, H_c = 1100 Oe si remanenta de 30%. M_s si remanenta pulberilor macinate (M_s =21 emu/g, M_r=3.5 emu/g) sunt mult mai mici decat pentru goetita nitrurata, dar H_c pentru nanocompozite depaseste H_c pentru goetita nitrurata. S-au efectuat presari in camp magnetic de 0.5 T (presare paralela cu directia campului magnetic (H)) si 0.3 T (presare perpendiculara pe H) pentru Fe₁₆N₂ din goetita. Presiunea a fost de 0.8 GPa. Cea mai mare valoare pentru M_s se obtine pentru proba presata perpendicular pe H la 80 °C (195.2 emu/g in geometrie de masura paralela) iar cea mai mare valoare a remanentei se obtine pentru proba presata perpendicular pe H la 25 °C (remanenta 40.7% in geometrie de masura paralela). Valorile campului coercitiv H_c sunt in jur de 1000 Oe, similare cu cele pentru Fe₁₆N₂ din goetita. Pentru nanocompozitele macinate M_s creste cu presiunea in timpul presarii. S-au obtinuti magneti prin amestecarea pulberilor cu liant si orientare in camp magnetic. Valoarea remanentei pentru amestecul nanocompozite-rasina epoxy este de aproape doua ori mai mare pentru particulele orientate paralel cu campul magnetic fata de cele orientate perpendicular. S-au efectuat modelari micromagnetice pentru ansambluri de nanofire ce simuleaza interactia particulelor in liant utilizand OOMMF. H_c scade si ciclul de histerezis devine neregular atunci cand se reduce distanta dintre nanofire.

Au fost publicate 3 articole ISI si 1 articol BDI, a fost acceptat 1 articol ISI iar 1 articol ISI este trimis spre publicare. S-au prezentat 1 poster si 1 prezentare orala la 2 conferinte internationale. Obiectivele etapei au fost indeplinite integral.