

Titlu proiect – Magneti permanenți fara pamanturi rare cu eficienta energetica ridicata – MAGNEF - RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC Contract 275/2014 Etapa 2 (Anul 2015)

REZUMAT

Au fost investigate proprietatile electronice si magnetice ale compusului α'' - Fe_{16}N_2 dopat cu Ti. S-a aratat ca Ti are tendinta de a ocupa pozitiile Fe ce formeaza un octaedru in jurul pozitiei N (pozitiile 4e si 8h). Aceasta se explica prin afinitatea crescuta a N fata de Ti, in comparatie cu Fe. Momentele magnetice totale ale α'' - $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{16}\text{N}_2$ si momentele magnetice ale Fe de pe diferitele pozitii cristalografice cresc prin dopaj, datorita efectului magnetovolumic indus de expansiunea rețelei cristaline. Cresterea momentului magnetic total prin dopajul cu Ti nu poate depasi cresterea volumica si, in consecinta, valoarea estimata a magnetizarii volumice scade de la 1.94×10^6 A/m pentru Fe_{16}N_2 la 1.71×10^6 A/m pentru $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{16}\text{N}_2$. In ciuda stabilitatii termice crescute raportate anterior in literatura, substitutia cu Ti pare a fi in detrimentul proprietatilor fazei magnetice α'' . Recomandam evaluarea proprietatilor magnetice la dopajul cu alte elemente 3d cu afinitate crescuta fata de N (ex. Sc), in comparatie cu Fe, care ar putea imbunatati proprietatile magnetice. Au fost efectuate calcule de benzi energetice pentru compusi de tip $\text{Fe}_{15}\text{XN}_2$ (X= metal) in care unul din atomii de Fe din Fe_{16}N_2 a fost substituit metalul X. Se observa ca pentru X=Ti, V compusii sunt mai stabili termodinamic, deci aceste substitutii ar putea fi utile pentru cresterea stabilitatii Fe_{16}N_2 la temperaturi peste 200°C , aspect de mare importanta pentru aplicatii. Au fost preparate particule de hematita monodisperse cu forma elipsoidala prin sinteza hidrotermala utilizand ca si agent de crestere pe o directie preferentiala $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. In functie de temperatura de tratament (180°C – 220°C) s-au ajustat dimensiunile particulelor. Particule aciculare de goetita au fost preparate la 70°C iar in functie de timpul de tratament s-au crescut particule de diferite lungimi. Prin sinteza in camp de microunde s-au obtinut particule de oxihidroxid de fier cu structura amorfa care prin tratament la 400°C se transforma in particule cristaline de hematita. Pornind de la azotat de fier si Pluronic F127 s-au obtinut prin gelare si ulterior piroliza la 600°C structuri poroase de hematita. S-a construit un sistem de tratament in flux de hidrogen, amoniac si azot cu tuburi de otel inox si trei cai distincte de alimentare ce permite tratamentul in flux de amoniac imediat dupa reducerea in hidrogen fara a expune particulele la aer, ceea ce a permis obtinerea cu un randament bun a Fe_{16}N_2 . Prin tratarea particulelor aciculare de goetita in flux reductor de $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ la 450°C si apoi nitrurare in flux de amoniac la 140°C se obtine o cantitate importanta de faza Fe_{16}N_2 si putina faza de fier metalic. Aceste probe prezinta magnetizare la saturatie ridicata (M_s) de aproape 200 emu/g si camp magnetic coercitiv de aproximativ 1100 Oe . Prin reducerea goetitei in flux de H_2/Ar se formeaza particule de fier care isi pastreaza structura aciculara si aceasta se mentine si dupa tratamentul ulterior timp indelungat in flux de amoniac pentru obtinerea Fe_{16}N_2 . Prin tratarea goetitei aciculare in aer se obtine hematita in care particulele aciculare incep sa se lipeasca, ceea ce conduce la un randament mai slab de obtinere a Fe_{16}N_2 . Prin tratarea precursorilor oxihidroxidici obtinuti in camp de microunde s-au obtinut particule care contin faza Fe_{16}N_2 cu M_s de 200 emu/g si coercivitati de peste 800 Oe . La temperaturi de tratament in flux de amoniac mai mici de 130°C se formeaza predominant Fe metalic, iar peste 170°C se formeaza predominant Fe_4N , care diminueaza proprietatile magnetice. Fe_{16}N_2 se formeaza cu randament bun la temperaturi in jur de $140^\circ\text{C} \div 150^\circ\text{C}$. Faza Fe_{16}N_2 pura are M_s in jur de 226 emu/g la temperatura ambianta dar datorita prezentei de Fe metalic si oxid in probe (produs in timpul manipularii in aer pentru masuratori) M_s scade pana la valori de cel mult 200 emu/g . Macinarile de mare energie in moara planetara au evidentiat sensibilitatea microstructurii si compozitiei chimice fata de mediul de macinare. Folosirea unor hidrocarburi conduce la impurificarea cu C a pulberii de Fe. S-au amenajat conditii speciale pentru obtinerea probelor de Fe_{16}N_2 prin reactia dintre amoniac sau uree (puternic corozive) cu pulberea macinata de fier pentru obtinerea Fe_{16}N_2 . Abordarea metodei chimice sol-gel este o cale promitatoare pentru producerea fazei Fe_{16}N_2 . S-au produs magneti permanenți preliminari prin presare si incalzire in camp magnetic pentru inducerea anizotropiei magnetice a pulberilor de Fe_{16}N_2 simple sau inglobate in parafina sau liant. Se observa o crestere evidenta a remanentei de la 29% pentru particulele initiale pana la 38% pentru particulele presate si orientate in camp magnetic in timp ce M_s si H_c raman aproximativ constante.

Obiectivele prevazute in planul de realizare au fost indeplinite integral.

DESCRIEREA STIINTIFICA SI TEHNICA

Activitate 2.1

Potrivit studiilor anterioare, substitutia Fe cu Ti in procentaj mic (pana la 5%) poate stabiliza termic faza α'' , pana la 700 K, insa nu exista informatii clare asupra modificarii proprietatilor magnetice. Avand in vedere aceste informatii, ne-am propus sa studiem influenta dopajului cu Ti asupra proprietatilor magnetice ale fazei α'' -Fe₁₆N₂ prin calcule de structura electronica de benzi, folosind metoda Korringa-Kohn-Rostoker (KKR), in modul complet relativist, polarizat dupa spini. Deoarece doar fazele cu continut scazut de Ti au probabilitate mai mare de a fi obtinute, ne vom limita studiul la compusii (Fe_{1-x}Ti_x)₁₆N₂ cu x = 0 si 0.05. **Detalii computationale:** Structura electronica a compusilor (Fe_{1-x}Ti_x)₁₆N₂ cu x = 0 si 0.05 a fost calculata self-consistent prin metoda KKR, folosind aproximatia sferelor atomice (ASA). Pentru energia de corelatie si schimb s-a folosit parametrizarea Vosko, Wilk si Nusair (VWN). Additional, interactiunea Coulomb puternica intre electronii 3d localizati ai Fe/Ti a fost luata in considerare folosind metoda LSDA+U. Implementarea metodei LSDA+U permite tratarea sistemelor dopate, in combinatie cu Aproximatia Potentialului Coherent (Coherent Potential Approximation – CPA). Descrierea interactiunii efective s-a realizat folosind parametrii Hubbard U si respectiv Hund J, ale caror valori sunt de obicei considerate in analogie cu alte sisteme similare sau prin aplicarea unui model de calcul. In acest studiu, am folosit pentru parametrul de interactiune coulombiana (Hubbard U) valorile de 3.12, 3.52 si 3.99 eV pentru pozitiile cristalografice Fe 4e, 8h and 4d, respectiv, in timp ce valorile parametrului J (parametrul interactiunii de schimb Hund J) sunt 0.59, 0.61 si 0.64 eV pentru aceeasi secventa de pozitii. Am considerat aceleasi valori ale U si J pentru atomii de Ti si de Fe. Contributia electronilor core si respectiv de valenta poate fi separata in calculele efectuate. De asemenea, contributia electronilor non-s in interactiunea hiperfina este luata in considerare. Includerea cuplajului spin-orbita face ca pentru un numar cuantic orbital dat, contributia electronilor de valenta sa fie proportionala cu momentul magnetic orbital.

Rezultate La doparea fazelor Fe-N cu metale de tranzitie 3d cu o afinitate crescuta fata de N in comparatie cu cea a Fe, aceste impuritati actioneaza ca niste capcane pentru N, opunandu-se difuziei N in afara probei. Deoarece entalpia de formare a TiN este semnificativa (-170 kJ/mol) in comparatie cu a Fe₄N (-2.4 kJ/mol) si a Fe₂N (-1.3 kJ/mol), exista o tendinta clara de formare a legaturilor directe inte Ti si N. In acelasi timp, substitutia cu Ti ar duce la modificarea parametrilor de retea, deoarece raza atomica a Ti (0.176 nm) este mai mare decat cea a Fe (0.156 nm). Constantele de retea determinate de Wang et al. pentru faza α'' -(Fe,Ti)₁₆N₂ in filme subtiri (grosime de aprox. 50 nm), a = 0.613 nm si c = 0.632 nm au fost folosite in calculele care urmeaza si valorile lor sunt crescute fata de cele ale fazei α'' -Fe₁₆N₂ (a = 0.572 nm si c = 0.629 nm). Modificarea distantelor interatomice la substitutia cu Ti se poate observa in Tabelul 1.1. Cele mai afectate pozitii sunt Fe 8h , cu o crestere de 7 % a distantei fata de cel mai apropiat vecin, fata de Fe 4d (5 %) si Fe 4d (sub 1 %).

Tabel 1.1. Distantele interatomice in Fe₁₆N₂ si in (Fe_{0.95}Ti_{0.05})₁₆N₂.

atom	Fe ₁₆ N ₂			(Fe _{0.95} Ti _{0.05}) ₁₆ N ₂
	nr.	tip	distanța (Å)	
Fe 4e	1	N	1.825	1.83
Fe 8h	1	N	1.98	2.12
Fe 4d	8	Fe 8h	2.56	2.68

S-au efectuat calcule de energie totala, pentru a determina pozitiile cristalografice ocupate preferential de catre atomii de Ti care substituie in faza α'' -(Fe,Ti)₁₆N₂. Rezultatele acestor calcule sunt prezentate in Tabelul 1.2, considerand 2 cazuri: (i) cand parametrii de retea cresc datorita substitutiei cu Ti si (ii) cand se neglijeaza expansiunea retelei iar in calcul se folosesc parametrii pentru Fe₁₆N₂ din literatura. In Tabelul 2.1 se poate observa ca in cazul (i) atomii de Ti ocupa cu precadere pozitiile 4e, in timp ce in cazul (ii), ocuparea peferentiala a atomilor de Ti se face pe pozitiile 8h, in timp ce pentru o ocupare mixta (8h si 4e) este necesar un aport energetic relativ scazut (~10 mRy). Putem concluziona din acest studiu ca atomii de Ti au tendinta de a ocupa pozitiile cristalografice (4e si 8h) ce formeaza un octaedru in jurul

atomilor de N. O mai mare afinitate pentru N a atomilor de Ti ce duce la formarea legaturilor directe Ti-N este reconfirmata prin calculele de energie totala. In studiul proprietatilor magnetice pentru α'' -(Fe,Ti)₁₆N₂, s-au luat in calcul situatiile (i) si (ii). Valorile calculate ale momentelor magnetice pentru sistemele α'' -(Fe,Ti)₁₆N₂ sunt prezentate in Tabelul 1.3, alaturi de momentele magnetice obtinute din masuratori.

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

Sites			a = 6.13 Å c = 6.32 Å	a = 5.72 Å c = 6.29 Å
4e	8h	4d		
Ti content (%)			ΔE_{tot} (mRy.)	ΔE_{tot} (mRy)
5	5	5	14.3645	10.5577
10	0	10	14.9473	16.9562
0	5	10	21.9471	13.6606
10	5	0	6.9735	7.4245
0	0	20	29.5627	22.6366
0	10	0	9.0996	0
20	0	0	0	10.9593

Din Tabelul 1.3 rezulta ca la substitutia Fe cu Ti, magnetizarea sistemului scade, daca expansiunea retelei este neglijata. In schimb, considerand expansiunea retelei, marimea momentelor magnetice creste datorita efectului magnetovolumic. Rezultatele calculelor obtinute prin ambele metode (LSDA si LSDA+U) sunt in acord cu masuratorile experimentale, care arata ca cele mai mari momente magnetice corespund pozitiilor Fe 4d, in timp ce cele mai mici valori corespund pozitiilor Fe 4e. Aceeasi secventa a marimilor momentelor magnetice este pastrata la substitutia Fe cu Ti.

Tabel 1.3 Momentele magnetice (in μ_B) calculate folosind aproximatia LSDA si respectiv LSDA+U pentru (Fe_{1-x}Ti_x)₁₆N₂ cu x = 0 si 0.05.

		N	Fe 4e	Ti 4e	Fe 8h	Ti 8h	Fe 4d	
x = 0	LSDA	m _s	-0.18	2.12		2.34	2.75	
		m _l	0.0	0.06		0.06	0.07	
	LSDA+U	m _s	-0.20	2.44		2.54	2.98	
		m _l	0.0	0.11		0.09	0.11	
	Exp.	m _s		2.33		2.45	3.05	
x = 5*	LSDA	m _s	-0.14	2.02		2.37	-0.57	2.61
		m _l	0.00	0.07		0.07	0.01	0.06
	LSDA+U	m _s	-0.16	2.36		2.55	-0.74	2.88
		m _l	0.00	0.11		0.08	0.02	0.11
x = 5**	LSDA	m _s	-0.23	2.32	-0.58	2.52		2.75
		m _l	0.00	0.08	0.02	0.07		0.08
	LSDA+U	m _s	-0.23	2.72	-0.61	2.80		3.03
		m _l	0.00	0.11	0.02	0.08		0.13

Folosind valorile momentelor magnetice pe formula unitate, s-au calculat magnetizarile fazelor α'' -(Fe,Ti)₁₆N₂ (Tabelul 1.4). S-a obtinut o magnetizare a fazei α'' -Fe₁₆N₂ de 1.94×10^6 A/m, in buna concordanta cu datele experimentale, fiind mai ridicata decat valoarea corespunzatoare a bcc Fe (1.75×10^6 A/m). Calculele LSDA+U pentru (Fe_{0.95}Ti_{0.05})₁₆N₂ arata o scadere a magnetizarii (la 1.71×10^6

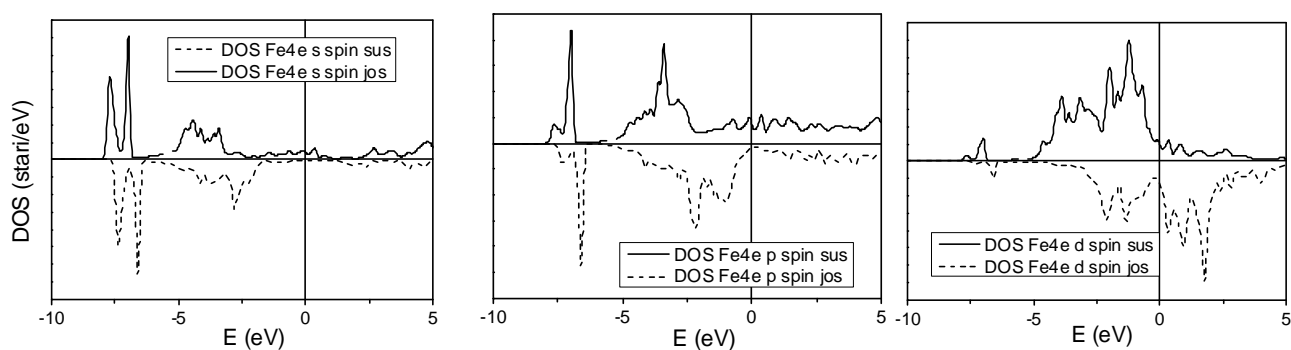
A/m) in cazul (i) in care expansiunea rețelei este luata in considerare; o valoare mai ridicata (1.80×10^6 A/m) este obtinuta in cazul (ii) in care expansiunea rețelei la dopajul cu Ti este neglijata.

Tabel 1.4 Magnetizarea volumica calculata folosind momentele magnetice totale pe formula unitate pentru compusii α ''-(Fe,Ti)₁₆N₂.

		total/f.u.	average/Fe	volume magnetization
		(μ_B)	(μ_B)	10^6 A/m
x = 0	LSDA	38.8	2.42	
	LSDA+U	43.14	2.70	
	Exp.		3.0-3.3 2.6-2.9	2.0
x = 5*	LSDA	35.78	2.35	1.61
	LSDA+U	39.92	2.63	1.80
x = 5**	LSDA	38.78	2.55	1.51
	LSDA+U	43.78	2.88	1.71

Activitate 2.2

Au fost efectuate calcule de benzi energetice utilizand codul WIEN2k pentru compusul original Fe₁₆N₂ si pentru compusii de tip Fe₁₅XN₂ in care un atom de fier este substituit de metalul X. Codul WIEN2k se bazeaza pe metoda LAPW (unde plane liniarizate augmentate) in care functiile uni-particula sunt descrise de unde plane in interstitiul rețelei cristaline si combinatii de functii radiale multiplicata cu armonici sferice in sferile muffin-tin centrate pe atomii din celula elementara. Energia sistemului de electroni a fost calculata utilizand formalismul functionalei de densitate iar termenul energiei de schimb corelatie a fost calculat in aproximatia gradientului generalizat (GGA) care permite o estimare mai buna a benzilor interzise decat aproximatia densitatii locale (LDA). Calculele au presupus polarizare de spin si acest lucru permite descrierea proprietatilor magnetice. Structura Fe₁₆N₂ este de tip tetragonal cu volum centrat (grup cristalin I4/mmm) iar fierul ocupa in celula cristalina pozitiile cristalografice Wyckoff 4d, 4e, 8h si azotul ocupa pozitia 2a. Aceasta structura apare prin distorsia de-a lungul axei c a structurii cubice cu volum centrat (cvc) a Fe ca urmare a inserarii N in structura originala cubica cu volum centrat a Fe. Razele sferelor muffin-tin utilizate au fost de 1.7 a.u. (1 a.u. = 0.529177 Angstrom) pentru Fe si celelalte metale si 1.5 a.u. pentru N. Numarul de unde plane a fost dictat de conditia $(RK_{max})=7$ unde R este cea mai mica raza muffin-tin (MT). Integrarea densitatii de sarcina s-a efectuat pe un grid cu 900 puncte in regiunea ireductibila a primei zone Brillouin utilizand metoda tetraedrelor modificate. Starile 1s, 2s, 2p ale Fe si 1s ale N au fost considerate stari de miez atomic si tratate ca si stari atomice individuale aflate sub influenta campului cristalin. Starile 3s, 3p ale Fe si 2s ale N care sunt intermediare ca energie intre starile de miez atomic si cele de valenta au fost descrise de unde plane augmentate si de orbitali locali (confinati in sferile MT). Starile 3d, 4s ale Fe si 2p ale N au fost considerate ca si stari de valenta descrise numai de unde plane augmentate. In figurile (Fig. 2.1) de mai jos sunt descrise densitatile de stari proiectate pe atomii din celula elementara: Fe(4d), Fe(4e), Fe(8h), N(2a). In partea pozitiva/ negativa a axei este reprezentata contributia cu spin sus/jos, respectiv.



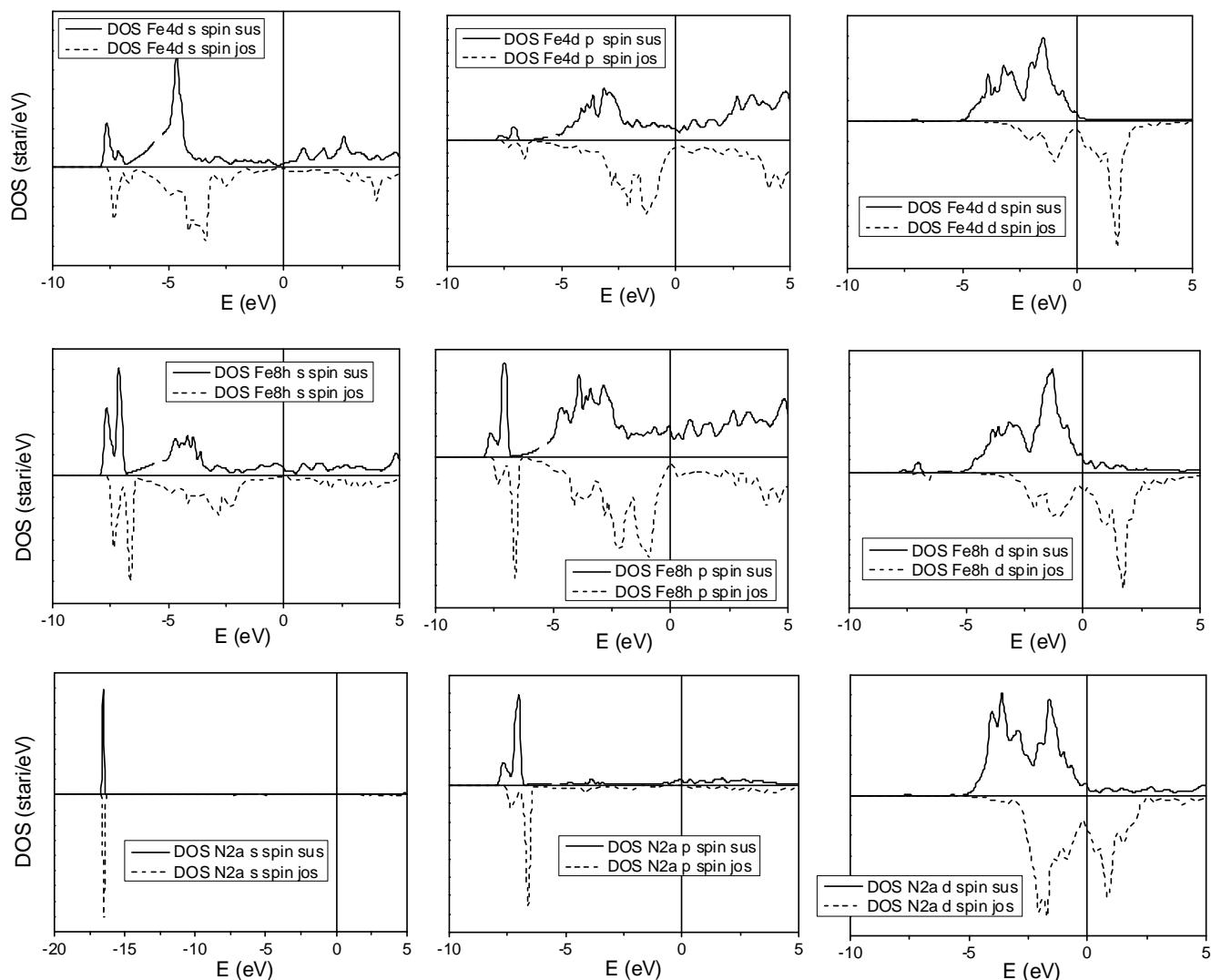


Fig. 2.1 Densitatile de stari proiectate pe atomii din celula elementara a Fe_{16}N_2 (Fe(4e), Fe(4d), Fe(8h), N(2a)) si descompuse in termeni spectrali s,p,d. Sunt reprezentate DOS cu spin sus / jos

Din diagramele densitatilor de stari (DOS) se observa ca feromagnetismul compusului Fe_{16}N_2 este datorat faptului ca o parte importanta din starile d cu spin jos sunt deplasate peste nivelul Fermi, devenind neocupate, in cazul Fe 4e, Fe 4d, Fe 8h. Contributia esentiala la nivelul Fermi este data de starile hibride d-p ale Fe. In cazul Fe 4e, Fe 4d, Fe 8h contributia DOS-s este semnificativa la energii in jur de -8 eV, unde este mai localizata si la energii in jur de -5 ÷ -3 eV, unde benzile sunt mai disperse in energie. Tot in aceasta a doua regiune exista si DOS-p important la nivelul Fe cat si DOS-d, ceea ce sugereaza ca aceste benzi complet ocupate au caracter hibrid s-p-d. Structura DOS-p si DOS-s peste nivelul Fermi este asemanatoare pentru starile cu spin sus si cele cu spin jos, ceea ce indica faptul ca, caracterul feromagnetic nu este generat de polarizarea spinilor electronilor s si p la nivelul Fe. DOS-p la nivelul Fe are o contributie localizata in jur de -7 eV si o contributie mai dispersa in energie peste -5 eV. Forma DOS-d pentru Fe 4e, Fe4e, Fe 8h este diferita ceea ce indica o polarizarea diferita de spin la nivelul Fe

pentru aceste pozitii cristalografice. DOS-s si DOS-p la nivelul N sunt localizate in energie si nu au contributie importanta la nivelul Fermi. Contributia d in DOS la nivelul Fermi este importanta in cazul N(2a), si chiar daca azotul ca atom este nemagnetic, o parte din starile cu spin jos sunt deplasate peste nivelul Fermi din cauza hibridizarii cu starile d ale Fe si acest fapt conduce la existenta unui moment magnetic nenul la nivelul N in compusul $Fe_{16}N_2$. In Fig. 2.2 este prezentata structura de benzi energetice pentru starile cu spin sus (stanga) si cele cu spin jos (dreapta) din care se observa ca nivelul Fermi intersecteaza benzile pentru starile cu ambele orientari ale spinului ceea ce indica caracterul metallic al $Fe_{16}N_2$. Pentru a evalua stabilitatea compusului cu substitutie $Fe_{15}XN_2$ (X=metal) care se obtine prin inlocuirea unui atom de Fe cu metalul X s-au calculat valorile energiei de formare date de energiile totale rezultate in urma calculelor pentru diferiti compusi in acord cu relatia care ia in considerare diferenta intre energia compusului rezultat $Fe_{15}XN_2$ si energia atomilor constituinti. Pentru N_2 s-a efectuat un calcul separat in care s-a inserat molecula de N_2 intr-o celula elementara ce contine spatii libere suficient de mari astfel incat sa se evite interactia intre moleculele invecinate

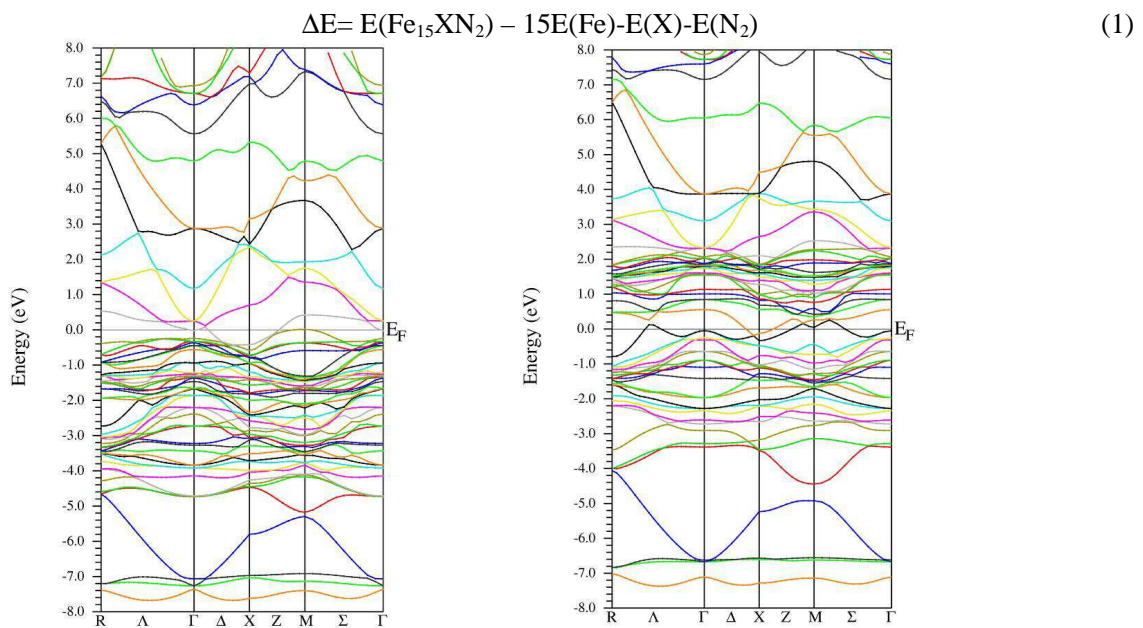


Fig. 2.2 Structura de benzi energetice pentru $Fe_{16}N_2$ (in stanga sunt reprezentate benzile energetice cu spin sus iar in dreapta sunt reprezentate benzile cu spin jos)

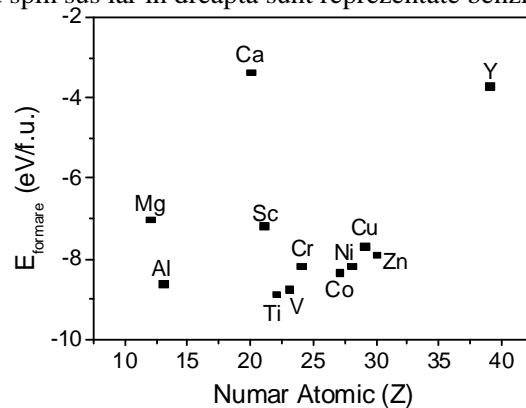


Fig. 2.3 Variatia energiei de formare a compusului $Fe_{15}XN_2$ din elementele constituinte

In Fig. 2.3 se observa variatia energiei de formare calculate conform ecuatiei (1) pentru diferite metale X din sistemul periodic. Se observa faptul ca substitutia cu Ti sau V a unui atom de Fe in $Fe_{16}N_2$ genereaza un compus mai stabil care ar trebui sa se descompuna la o temperatura mai ridicata, peste $200^{\circ}C$.

Activitate 2.3

Prin sinteza hidrotermala, in autoclave sub presiune, s-au obtinut particule cu forma elipsoidala foarte alungita pornind de la amestecul: 0.2 ml FeCl_3 (45% solutie apoasa) + 40 ml H_2O + 3 mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Sinteza s-a realizat la temperatura variabila: 180 $^\circ\text{C}$, 200 $^\circ\text{C}$, 220 $^\circ\text{C}$. pentru un timp de 2h. Temperatura a fost crescuta treptat cu 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ iar racirea autoclavei s-a facut prin expunerea ei la temperatura ambianta. Faza obtinuta a fost hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Compusul amoniu-dihidrogen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) a fost adaugat pentru cresterea orientata a particulelor, deoarece in lipsa lui particulele cresc in forma izotropa cubica sau sferica. Raportul lungime/diametru a fost 350 nm / 30 nm (la temperatura de 180 $^\circ\text{C}$), 450 nm / 70 nm (la 200 $^\circ\text{C}$), 350 nm/ 100 nm (la 220 $^\circ\text{C}$).

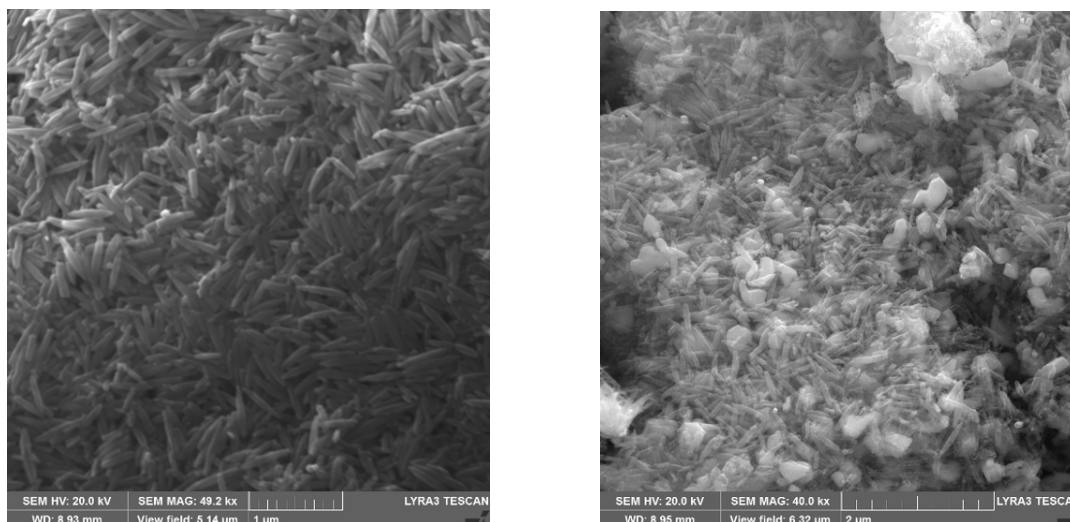


Fig. 3.1 Imagini SEM pentru particule alungite de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtinute hidrotermal la 200 $^\circ\text{C}$ (timp de tratament 2h): (A) - imediat dupa preparare, (B) - reduce in H_2/Ar la 450 $^\circ\text{C}$ pentru 10 h

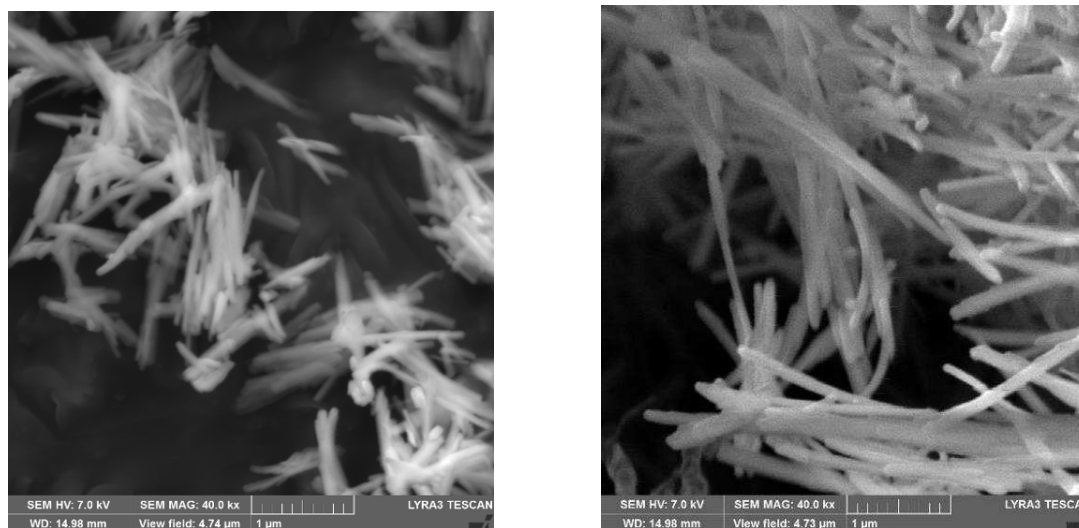


Fig. 3.2 Imagini SEM pentru particule aciculare de goetita obtinuta la 70 $^\circ\text{C}$ (A- timp de tratament 40h, B- timp de tratament 100h). Imaginile SEM au fost realizate cu un aparat Lyra-Tescan.

Masuratorile de difractie de raze X pe pulberi au fost realizate cu ajutorul unui difractometru Bruker D8 Advance ce utilizeaza radiatia $\text{Cu K}\alpha$. In Fig. 3.1(A) sunt prezentate imagini SEM pentru particulele obtinute la 200 $^\circ\text{C}$. Se observa faptul ca particulele obtinute sunt aproape monodisperse. Dupa reducere

in flux de gaz 5% H_2 / Ar (timp de tratament de 10 h la 450 °C) particulele se transforma in fier metalic, dar incep sa se aglomereze si partial sa se sinterizeze in anumite zone (Fig. 3.1B).

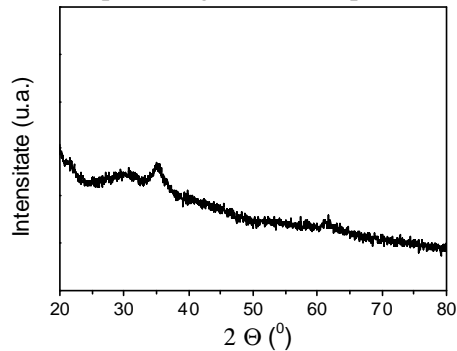


Fig. 3.3 Spectrul XRD pentru proba $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + uree preparata in microunde

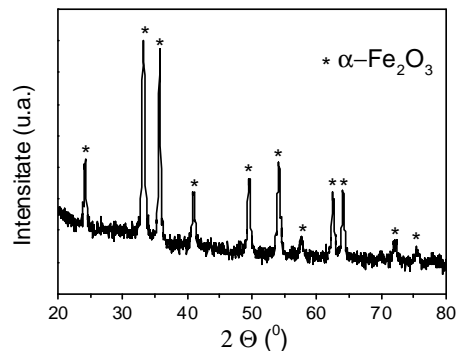
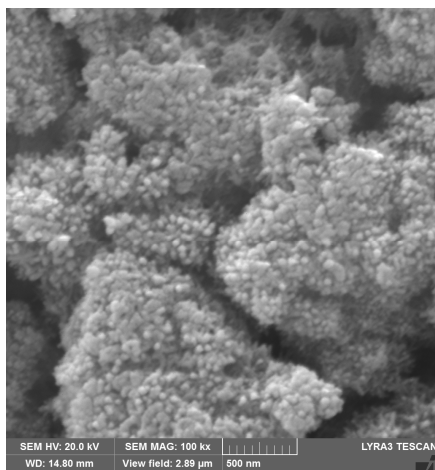
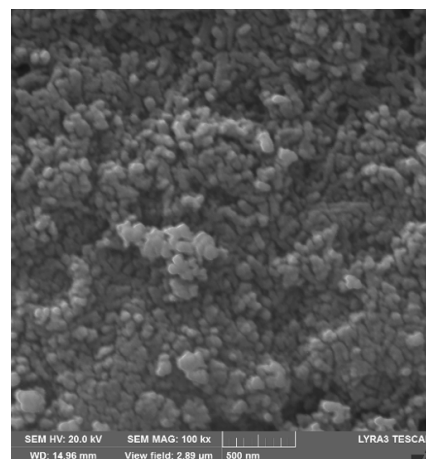


Fig. 3.4 Spectrul XRD pentru proba preparata in microunde si tratata la 400 °C in aer



(A)



(B)

Fig. 3.5 Imagini SEM pentru particule obtinute prin sinteza in camp de microunde: (A) - imediat dupa preparare, (B) – tratata la 400 °C in aer

S-au preparat particule aciculare de oxihidroxid de fier (goetita – α - $FeOOH$) pornind de la $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si KOH . Cantitati de 50 ml solutie apoasa 1M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si 90 ml solutie apoasa 5M KOH au fost amestecate si diluate in 1L apa deionizata si transferate in sticla de polipropilena. Precipitatul care s-a format imediat dupa amestecare a fost tinut timp variabil la 70 °C pentru a se obtine particule de goetita fine cu forma aciculara. Precipitatul s-a separat prin filtrare si s-a spalat cu apa deionizata pana la pH neutru. In functie de timpul de tratament lungimea particulelor se modifica: 1 μm pentru 40 h respectiv 3÷5 μm la 100 h (Fig. 3.2A, 3.2B). Prin amestecarea a 5.3 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si 1.2 g uree diluate intr-o cantitate de apa s-a format precursorul pentru sinteza nanoparticulelor de oxid de Fe utilizand incalzirea in camp de microunde de putere variabila (300÷700 W). Datele de difractie de raze X (Fig. 3.3) arata o structura amorfa care este un complex ce contine oxihidroxizi de fier si carbon si azot. Prin tratare in aer la 400 °C pentru 3 h complexul de fier devine hematita - α - Fe_2O_3 (vezi spectrul XRD din Fig. 3.4) cu picuri relativ inguste ceea ce indica particule bine cristalizate. Imaginea SEM pentru proba obtinuta in microunde (Fig. 3.5A) arata particule sferice de dimensiuni mici (sub 50 nm) de complex de oxihidroxid de fier cu carbon si azot. Prin tratatarea acestei probe la 400 °C in aer se formeaza hematita cu particulele de dimensiuni mai mari (peste 100 nm) (Fig. 3.5B) ce apar in urma sinterizarii particulelor initiale obtinute in camp de microunde.

O alta varianta de preparare a particulelor de oxizi de fier presupune amestecarea unei solutii $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dizolvata in EtOH cu Pluronic F 127 in raport masic 2:1. Reactia de gelare efectuata la 40°C a durat timp indelungat 1÷2 saptamani. Gelul rezultat a fost apoi pirolizat la 600°C pentru 6 h pentru eliminarea urmelor de carbon rezultate din surfactant. S-a obtinut o structura poroasa de hematita (vezi spectrul XRD din Fig. 3.6 si imaginea SEM din Fig. 3.7).

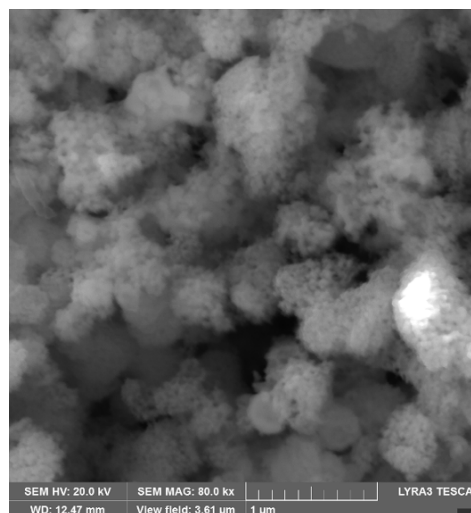
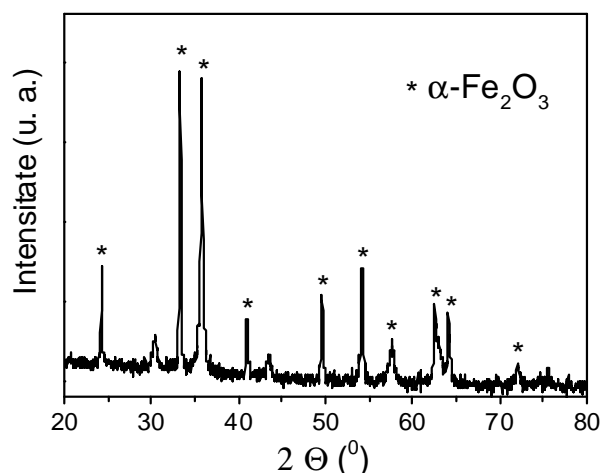


Fig. 3.6 Spectrul XRD al probei $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{F127}$ **Fig.3.7** Imagine SEM pentru $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{F127}$

Activitate 2.4

Introducerea azotului atomic în structura Fe nu este o sarcină banală, dimpotrivă, aceasta presupune metode prin care se evita formarea unor nitruiri ionice de Fe, a caror proprietati magnetice nu sunt de interes in cercetarea de fata. Ne propunem introducerea N atomic în structura Fe si obtinerea unor pulberi de Fe nanometrice prin mcinare mecanica si tratamente termice in atmosfera bogata in azot. Dimensiunea si distributia particulelor de Fe pot fi controlate prin alegerea potrivita a parametrilor de macinare, cei mai importanti fiind energia de macinare (viteza si timp) si a parametrilor care controleaza procesul de macinare (atmosfera de macinare). Utilizarea surfactantilor in timpul macinarii minimizeaza sudarile repetate dintre particulele supuse macinarii in morile cu bile de mare energie si poate conduce la dimensiuni mai mici ale pulberilor măcinate. Totusi, surfactantul poate reactiona cu pulberile in timpul macinarii, putand conduce la formarea unor compusi incorporati in particulele de pulbere. In cercetarea de fata am studiat efectul macinarii umede si uscate asupra structurii, microstructurii si comportarii magnetice a Fe. Prin tratamente termice a fost urmarita evolutia microstructurii si gradul de eliminare al surfactantilor folositi la macinarea umeda. Pentru efectuarea macinarilor a fost utilizata o moara planetara de tip Fritsch Pulverisete 4 cu două boluri. Macinarile uscate au fost efectuate in atmosfera de Ar, iar cele umede in benzen. S-a folosit un raport bile/masa activa de 10:1. Raportul dintre viteza de rotatie a discului si viteza de rotatie a bolurilor a fost $\Omega/\omega=333/900$ rpm. Analizele termice, DTA, au fost efectuate in atmosfera de Ar in intervalul de temperatura $100\text{-}700^\circ\text{C}$ cu o viteză de crestere a temperaturii de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Tratamentul termic a fost efectuat la 400°C in vid, intr-un cuptor tubular Carbolite. Structura si microstructura au fost studiate din masuratori de difractie de raze X, DRX, folosind un difractometru Bruker D8 Advance cu radiatia Cu K_α si unul Inel Equinox 3000 cu radiatia Co K_α în geometrie Bragg-Brentano. Dimensiunea cristalitelor a fost evaluata din largimea la semiinaltimea a picurilor de DRX, FWHM, cu metoda Williamson-Hall. Masuratorile termomagnetice au fost efectuate cu o balanta orizontala de tip Weiss. Curbele DTA ale probelor macinate umed timp de 4 h prezintă două maxime centrate în jur de 330°C si respectiv 550°C , care nu sunt evidentiate in probele macinate uscat, (figura 4.1). Absenta picului de la 330°C , în proba macinata umed si tratata termic, indica evaporarea benzenului in timpul tratamentului termic. Maximul de la 550°C corespunde descompunerii benzenului in diphenyl.

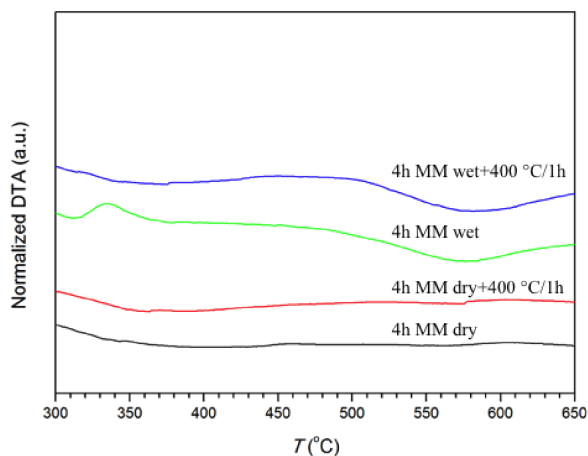


Fig. 4.1. Analiza termică diferențială a probelor macinate, uscat sau umed, timp de 4 h și respectiv macinate și tratate termic la 400 °C timp de 1h. Pentru claritate, curbele au fost deplasate pe verticală

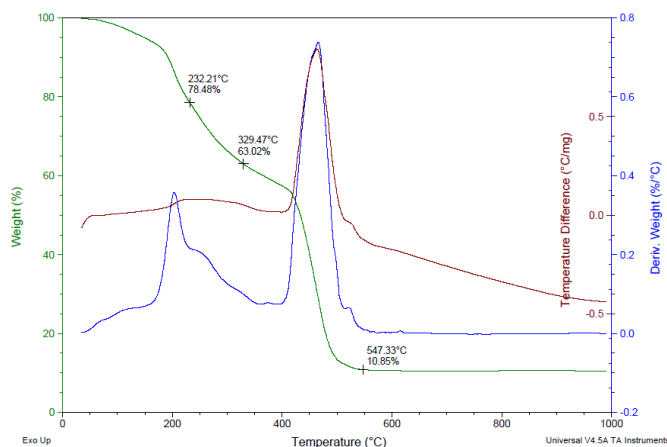


Fig. 4.3. Analiza termică DTG și DTA a gelului de tip $(R-O)_3-Fe$ obținut prin metoda chimică

Pe lângă metoda macinării mecanice, am demarat și cercetările privind obținerea fazei $Fe_{16}N_2$ prin metode chimice. Pentru obținerea particulelor de fier foarte reactive, ce urmează a fi folosite în sinteza fazei $Fe_{16}N_2$, s-a recurs la prepararea unui oxid de fier amorf, ce urmează a fi redus în vederea obținerii de fier metalic, după care va fi supus nitrurării. Prepararea oxidului s-a făcut prin metoda sol-gel, în prima fază obținându-se un compus cu componenta organică de tip $(R-O)_3-Fe$. Obținerea acestuia s-a făcut pornind de la precursorii organici și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Avantajul metodei constă în porozitatea pe care o poate asigura produsului final și reactivitatea sporită, după cum este sugerat în Figura 4.2.

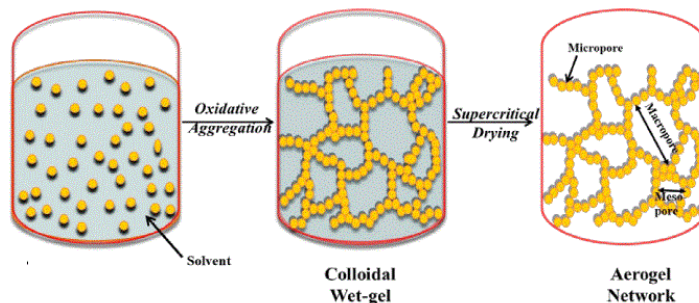


Fig. 4.2. Evoluția formării gelului de tip $(R-O)_3-Fe$, pornind de la precursorii organici și $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Obținerea fazei $Fe_{16}N_2$ se va face prin nitrurarea particulelor de fier metalic, motiv pentru care oxidul de fier Fe_2O_3 va fi redus cu hidrogen și nitrurat ulterior în flux de amoniac. Interesul în obținerea acestui oxid poros sub formă amorfă se datorează posibilității de obținere a fierului metalic, de dimensiuni de zeci de nanometri, care fiind de natură amorfă, ar reacționa cu un randament mai mare cu amoniacul decât fierul metalic cristalin. Pentru a se ajunge la oxidul amorf și poros, Fe_2O_3 se impune efectuarea unui tratament termic în vederea arderii părții organice, iar studiile DTA și DTG din figura 4.3, sugerează necesitatea unor tratamente termice la 500, 550 și 600 °C, ce vor fi efectuate în faza următoare.

Activitate 2.5

Studiile prin DRX pe probele macinate și pe cele tratate termic arată o largire a maximelor de difracție după macinare (figura 5.1), acest comportament fiind pus pe seama diminuării dimensiunii cristalitelor (vezi tabelul 5.1), și a creșterii tensiunilor interne induse de macinare.

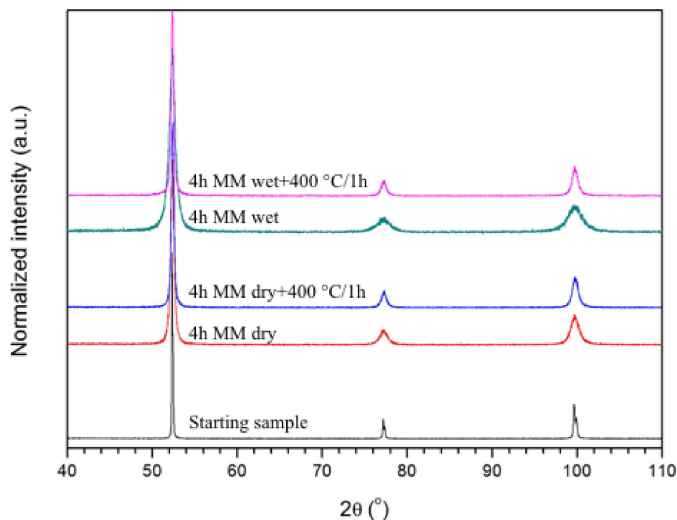


Fig. 5.1 Difractogramele DRX pentru probele de Fe macinate și respectiv tratate termic. Difractograma pulberii de start este data pentru comparație. Pentru claritate, difractogramele au fost decalate pe verticală.

Tabelul 5.1. Dimensiunea cristalitelor, d , determinată din DRX pentru probele de Fe macinate și respectiv tratate termic la 400 °C timp de 1 h.

Proba	d (nm) ± 2 nm
Fe 4 h MM macinat uscat	14
Fe 4 h MM macinat umed	7
Fe 4 h MM macinat uscat + 400 °C/1 h	27
Fe 4 h MM macinat umed + 400 °C/1 h	25

Datorită diminuării efectelor de sudare la rece a particulelor supuse macinării umede, maximele de difracție sunt mai largi, arătând dimensiuni de cristalite mai mici pentru aceste probe, vezi datele din tabelul 5.1. Eliminarea tensiunilor interne prin tratament termic conduce la o îngustare a maximelor de difracție conform figurii 5.1.

Măsurătorile termomagnetice efectuate pe probele macinate arată un comportament diferit pentru cele două tipuri de macinare conform figurii 5.2:

- Proba macinată umed are temperatura Curie în jur de 745 °C și prezintă un histerezis termic larg la răcire.
- Proba macinată uscat nu prezintă histerezis termic și are temperatura Curie în jur de 765 °C, apropiată de cea a Fe pur de 770 °C.

Diminuarea temperaturii Curie în cazul probelor macinate umede poate fi atribuită impurificării Fe cu C rezultat din descompunerea benzenului. Histerezisul larg în curba termomagnetica a probei macinate umede poate fi pus pe seama transformării perlitice în austenită.

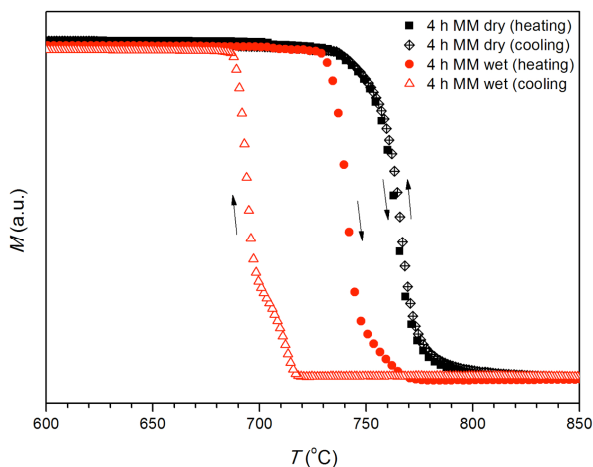


Fig. 5.2. Curbele termomagnetice, la încălzire și respectiv răcire, pentru probele macinate timp de 4 h.

Activitate 2.6

Particulele de goetita si cele de complex de oxi-hidroxiid de fier obtinute prin tratare in camp de microunde au fost supuse unui tratament in mai multe etape pentru a se obtine particule de nitruira de fier cu structura martensitica $Fe_{16}N_2$. Particulele au fost introduse intr-un cuptor tubular in tub de cuarț prin care circula un flux de gaz. In prima etapa temperatura a fost crescuta pana la $450\text{ }^{\circ}C$ cu o rata de $5\text{ }^{\circ}C/min$ in timp ce prin tubul de cuarț a circulat un flux de hidrogen 5% in argon (puritate 5.0). La temperatura de $450\text{ }^{\circ}C$ s-a mentinut fluxul de $5\% H_2 + 95\% Ar$ timp de 10 h pentru a efectua reducerea oxihidroxiilor (oxizilor) de fier la fier metalic. In continuare temperatura a fost scazuta cu $5\text{ }^{\circ}C/min$ pana la temperatura ambianta. Dupa aceea, fara a expune probele la aer, s-a efectuat un tratament in flux de amoniac gaz (puritate 5.0) timp de 50 h la temperaturi cuprinse intre $130\text{ }^{\circ}C \div 175\text{ }^{\circ}C$. Dupa terminarea tratamentului in flux de amoniac temperatura a fost scazuta pana la temperatura ambianta si probele au fost purjate cu azot. Apoi probele au fost prelevate si s-au efectuat analize structurale si magnetice.

Asa cum arata spectrul de difractie din Fig. 6.1A precursorul de tip oxihidroxiid de fier (goetita) are picuri relativ subtiri fara nici o contributie amorfa. Dupa reducerea in flux de $5\% H_2/ Ar$ goetita a fost redusa complet la fier metalic (vezi Fig. 6.1B), care prezinta picuri foarte subtiri indicand un grad ridicat de cristalinitate. Spectrul de difractie din Figura 6.2A arata faptul ca precursorul de tip complex de oxihidroxiid de fier obtinut prin tratare in camp de microunde are o structura amorfa sau foarte slab cristalizata. Dupa reducerea timp de 10 h la $450\text{ }^{\circ}C$ in $5\% H_2/ Ar$ precursorul de oxihidroxiid de fier obtinut in microunde se transforma in fier metalic (Fig. 6.2B).

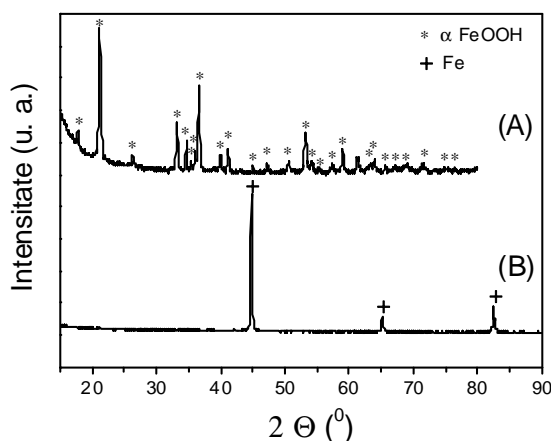


Fig. 6.1. Spectre de difractie pentru precursorul de goetita (A) si goetita dupa reducere in $5\% H_2/Ar$ la $450\text{ }^{\circ}C$ (B)

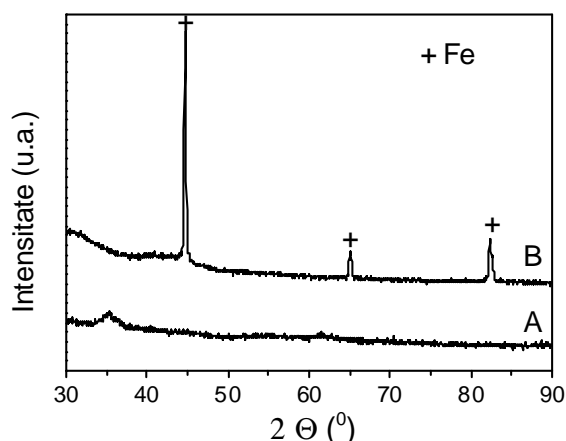


Fig. 6.2. Spectre de difractie pentru precursorul de oxihidroxiid de fier obtinut in microunde (A) si materialul obtinut prin reducerea lui (B)

Figura 6.3 prezinta datele de difractie de raze X pentru probele de goetita reduse in $5\% H_2/Ar$ si apoi tratate in flux de amoniac la diferite temperaturi pentru 50 h dupa cum urmeaza: (i) S1- proba obtinuta din goetita si tratata in flux de amoniac (nitruirata) la $140\text{ }^{\circ}C$, (ii) S2-proba obtinuta din hematita si nitruirata la $140\text{ }^{\circ}C$, (iii) S3-proba obtinuta din goetita si nitruirata la $150\text{ }^{\circ}C$, (iv) S4-proba obtinuta din goetita mojarata in mojar de agat si ultrasonata si apoi nitruirata la $140\text{ }^{\circ}C$. Faza principala obtinuta in toate probele din Fig. 6.3 a fost faza dorita, $Fe_{16}N_2$. Asa cum se specifica in fisierul JCPDS nr. 78-1865 din baza de date ICDD care corespunde fazei $Fe_{16}N_2$ cele mai intense 2 linii de difractie care corespund acestei faze se gasesc la unghiurile $2\theta = 42.698^{\circ}$ (pentru reflexia (202)) si $2\theta = 44.778^{\circ}$ (pentru reflexia (220)). Pentru faza pura $Fe_{16}N_2$ raportul de intensitati intre liniile corespunzatoare reflexiilor (202) si (220) trebuie sa fie in jur de 2. O abatere de la acest raport este cauzata de o faza de impuritate. Pentru toate probele, in afara de faza principala $Fe_{16}N_2$ apar si anumite cantitati de fier metalic. Proba S1 contine cea mai mica cantitate de fier metalic (sub 10%) si cel mai mare procent de faza $Fe_{16}N_2$. Proba S2 obtinuta prin nitruirarea hematitei la $140\text{ }^{\circ}C$ contine o cantitate mai mica de $Fe_{16}N_2$ decat proba S1

obtinuta prin nitrurarea goetitei tot la 140 °C. De asemenea, in proba S3 care a fost produsa prin nitrurarea goetitei la 150 °C apar si picuri largi ce apartin fazei Fe₄N care prezinta cristalite mici cu o structura foarte dezordonata iar aceasta faza are proprietati magnetice mai slabe decat Fe₁₆N₂. Proba S4 obtinuta prin nitrurarea la 140 °C a goetitei mojarate si ultrasonate prezinta o cantitate similara de Fe₁₆N₂ cu proba S1. Conform datelor de difractie de raze X nu exista urme de oxid in probe, dar masuratorile de spectroscopie Mossbauer au aratat prezenta unui procent de aproximativ 10 % oxid in probe care apare ca urmare a procesarii probelor in aer. Contributia oxidului este semnificativa deoarece particulele sunt mici si raportul suprafata/volum este ridicat. Oxizii de fier nu se observa in difractia de raze X deoarece au o structura foarte slab cristalizata cum poate apare in invelisurile particulelor de fier sau Fe₁₆N₂ sau/si oxizii sunt particule care se formeaza prin oxidarea particulelor foarte mici de Fe₁₆N₂. Conform informatiilor din literatura la suprafata particulelor de fier se formeaza spontan in aer un strat de 2-3 nm de oxid de fier care pasiveaza suprafata, impiedecand formarea ulterioara de oxid de fier in adancimea particulei. In cazul in care reactia de oxidare (pasivare) nu este suficient de lenta particulele de fier sau nitrura de fier se pot oxida complet. In Figura 6.4 sunt prezentate datele de difractie pentru particulele obtinute prin reducerea in flux de gaz 5% H₂ / Ar si ulterior in flux de amoniac a precursorului de oxihidroxid de fier produs din solutie in camp de microunde.

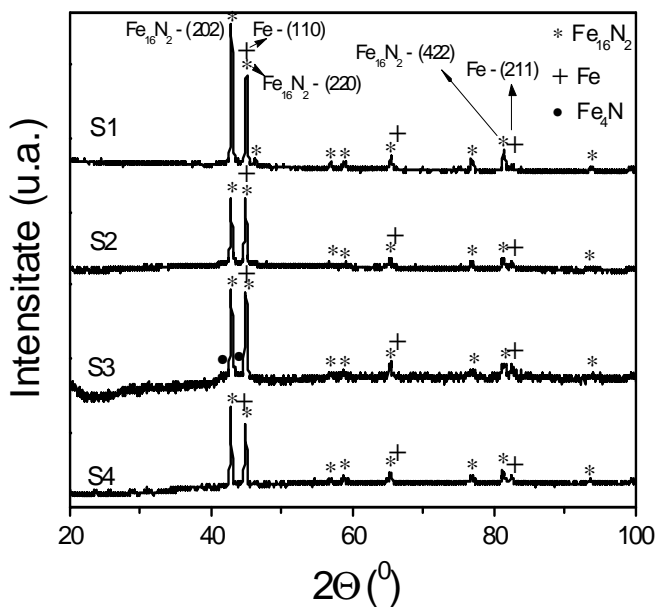


Fig. 6.3. Spectre de difractie pentru probele S1-goetita nitrurata la 140 °C, S2-hematita nitrurata la 140 °C, S3-goetita nitrurata la 150 °C, S4-goetita mojarata si ultrasonata nitrurata la 140 °C

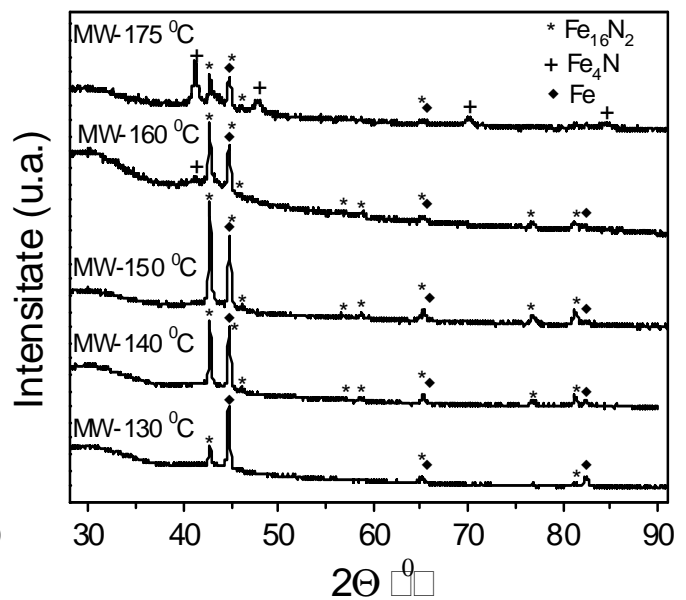


Fig. 6.4. Spectre de difractie pentru probele obtinute prin nitrurarea la 130 °C – 175 °C a precursorului produs in camp de microunde

In Figura 6.4 sunt prezentate datele de difractie pentru probele produse prin nitrurarea precursorului oxihidroxidului de fier produs in camp de microunde. Si in acest caz, fa fel ca pentru nitrurarea goetitei, faza majoritara obtinuta este Fe₁₆N₂ cu o singura exceptie, proba nitrurata la 175 °C atunci cand se formeaza o cantitate semnificativa de Fe₄N, comparabila ca si cantitate cu faza Fe₁₆N₂ din aceasi proba. Nici in acest caz nu se observa oxizi de fier in spectrele de difractie de raze X. Proba nitrurata la 130 °C contine putina faza Fe₁₆N₂ si mult fier metalic. Probele nitrurate la 140 °C si 150 °C contin cea mai mare cantitate de faza Fe₁₆N₂. In proba nitrurata la 160 °C incepe sa se formeze Fe₄N, care deterioreaza proprietatile magnetice ale materialului. De asemenea si proba nitrurata la 130 °C care contine majoritar fier metalic prezinta proprietati magnetice mai slabe decat probele nitrurate la 140 °C si 150 °C. Proba nitrurata la 175 °C contine o cantitate importanta de Fe₄N in detrimentul continutului de Fe₁₆N₂ si pentru aceasta se observa o deteriorare drastica a proprietatilor magnetice. Pentru estimarea cantitatilor de Fe₁₆N₂

si de Fe din probe trebuie avut in vedere ca reflexia (220) a Fe_{16}N_2 se suprapune cu reflexia cea mai intensa a fierului metalic (110) la $2\Theta = 44.675^\circ$. In consecinta, o estimare grosiera a raportului de faze cristaline Fe_{16}N_2 / Fe din probe este dat de raportul intre ariile celor mai intense peakuri din difractograme (la unghiuri in jur de $2\Theta = 42.7^\circ$ si $2\Theta = 44.7^\circ$, respectiv). Acest raport variaza de la 2 pentru faza pura Fe_{16}N_2 pana la 0 pentru faza de fier metalic pura. Acest parametru este foarte important pentru a descrie eficienta procesului de nitrurare, adica al conversiei fierului metalic in Fe_{16}N_2 . O alta estimare grosiera intre raportul de faza Fe_{16}N_2 si fier metalic din probe poate fi facuta utilizand raportul intre ariile ponderate ale peakurilor corespunzand reflexiei (422) a Fe_{16}N_2 ($2\Theta = 81.106^\circ$) si respectiv reflexiei (211) a fierului metalic ($2\Theta = 82.335^\circ$). Utilizarea ariilor ponderate este necesara deoarece pe o scala de 100 % pentru fierul metalic intensitatea reflexiei (211) a Fe este in jur de 30 %, in timp ce pentru o scala de 100% pentru Fe_{16}N_2 intensitatea reflexiei (422) a Fe_{16}N_2 este de 15%. Avantajul utilizarii acestor picuri de la unghiuri $2\Theta = 81.106^\circ$ (Fe_{16}N_2) si respectiv $2\Theta = 82.335^\circ$ (Fe) este ca reflexiile sunt bine separate si nu se suprapun ca cele de la $2\Theta = 44.778^\circ$ (Fe_{16}N_2) si $2\Theta = 44.675^\circ$ (Fe). O estimare a raportului de faza cristalina Fe_{16}N_2 / Fe da valoarea 8 pentru S1 (goetita nitrurata la 140°C), 3.5 pentru S2 (hematita nitrurata la 140°C), 4 pentru S3 (goetita nitrurata la 150°C) si 6 pentru S4 (goetita mojarata si ultrasonata, apoi nitrurata la 140°C), deci proba care contine cea mai mare cantitate de faza Fe_{16}N_2 este goetita nitrurata la 140°C (S1).

Figura 6.5 arata imaginile SEM pentru goetita neprocesata (Fig. 6.5A) si pentru hematita obtinuta prin tratarea goetitei in aer la 400°C (Fig. 6.5B). Morfologia goetitei este aciculara si particulele au diametre de 100 nm sau mai putin si lungimi de peste 2000 nm. Dupa tratamentul in aer, particulele aciculare de goetita se transforma in hematita dar isi mentin forma aciculara si dimensiunile care le-au avut inainte de tratamentul termic. Totusi, particulele incep sa se aglomereze si in anumite regiuni chiar sa se lipeasca. Figura 6.6 prezinta imaginile SEM pentru probele S1 (Fig. 6.6A), S2 (Fig. 6.6B), S3 (Fig. 6.6C). Particulele din proba S1 obtinuta prin nitrurarea goetitei la 140°C isi mentin forma aciculara din goetita precursora, dar devin mai mici si prezinta niste noduri care apar pe axa principala a particulei. Particulele din proba S1 au o lungime mai mica decat cele din goetita precursora, dar diametrul ramane aproximativ constant. Un aspect foarte important il reprezinta faptul ca, chiar dupa reducere la 450°C timp de 10 h si nitrurare timp de 50 h in flux de amoniac la 140°C , particulele nu sinterizeaza si isi mentin anizotropia de forma ceea ce confera proprietati magnetice bune (in special coercivitate si remanenta ridicate). Fig. 6.6C prezinta particulele de goetita nitrurata la 150°C (proba S3).

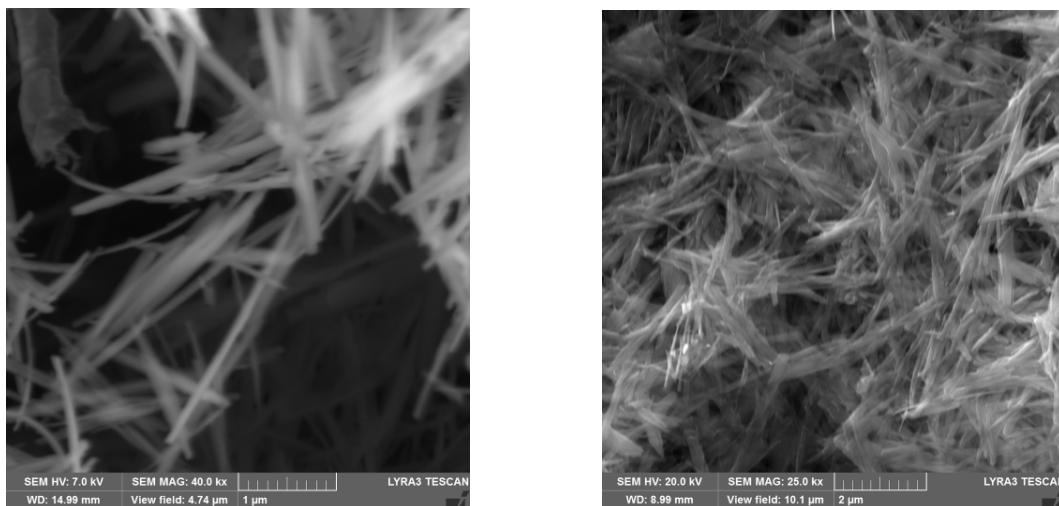
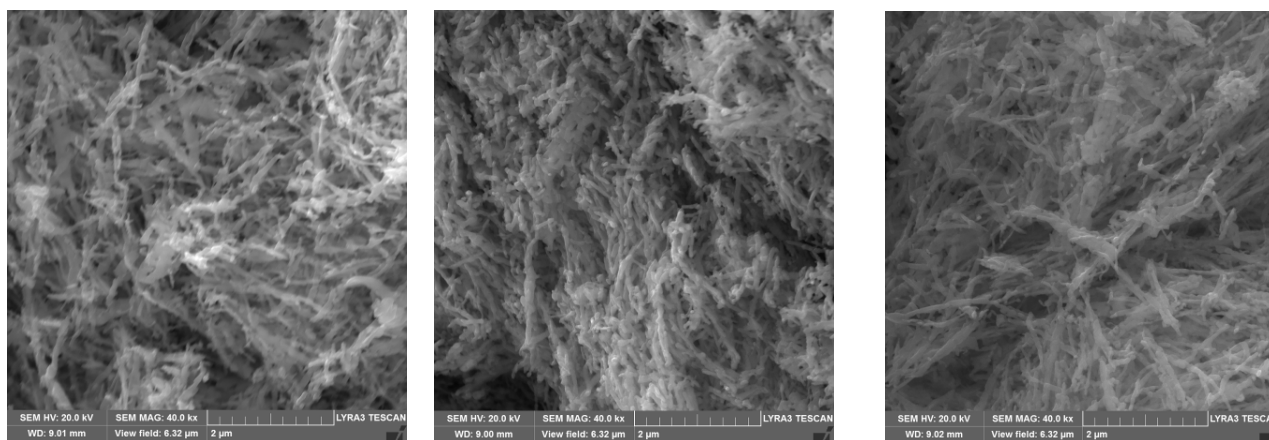
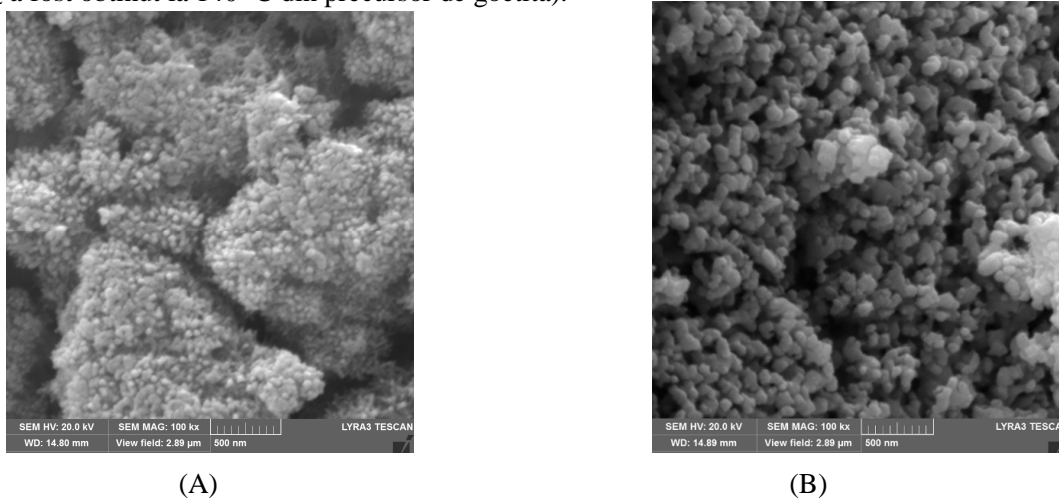


Fig. 6.5. Imagini SEM pentru goetita neprocesata (A) si hematita (B) obtinuta prin incalzirea goetitei in aer la 140°C



(A) (B) (C)
Fig. 6.6. Imagini SEM ale goetitei nitrurate la 140 °C (proba S1) - (A), hematitei nitrurate la 140 °C (proba S2) - (B) si goetitei nitrurate la 150 °C (proba S3) –(C)

In comparatie cu proba S1 (nitrurata la 140 °C) unde nu apare lipirea particulelor, pentru proba S3 se observa ca particulele incep sa se lipeasca. Pentru proba obtinuta din precursorul de hematita (S2) structura este mai compacta (Fig. 6.6B) si chiar daca forma aciculara este pastrata intr-o anumita masura, totusi particulele incep sa se aglomereze si nu mai sunt la fel de disperse ca in precursorul de goetita. Fata de precursorul de hematita din care sunt obtinute (Fig. 6.5B), particulele obtinute prin nitrurarea hematitei la 140 °C (Fig. 6.6B) sunt mai scurte iar in anumite regiuni sunt sudate impreuna. Ideea generala care rezulta privind imaginile SEM este ca nitrura de fier obtinuta din precursorul de goetita are un grad mai mic de aglomerare si de lipire intre particule in comparatie cu cea obtinuta din precursorul de hematita. Gradul de lipire intre particule creste cu cresterea temperaturii de nitrurare pentru probele obtinute din precursorul de goetita. Aglomerarea particulelor este nefavorabila pentru penetrarea amoniacului in timpul nitrurarii la temperatura joasa si in consecinta implica un randament mai scazut de transformare a fierului in nitrura de fier. Aceste concluzii care rezulta din analiza imaginilor SEM sunt in buna concordanta cu rezultatele difractiei de raze X (cel mai bun randament de transformare al fierului metalic in $Fe_{16}N_2$ a fost obtinut la 140 °C din precursor de goetita).



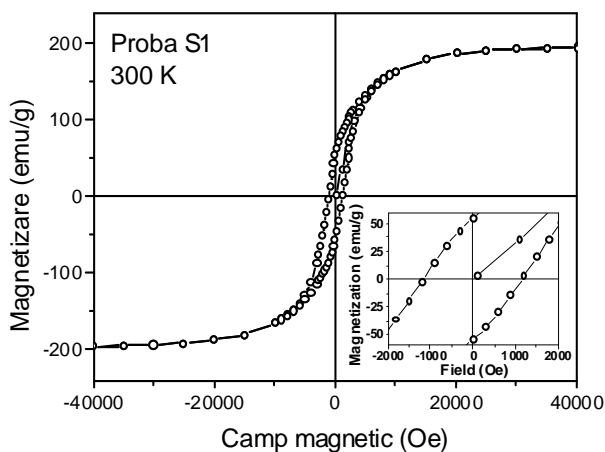
(A) (B)
Fig. 6.7. Imagini SEM pentru oxihidroxid de fier obtinut in camp de microunde (A) si proba A redusa in 5% H_2/Ar si nitrurata la 150 °C pentru 50h (B)

Figura 6.7 prezinta imagini SEM pentru proba obtinuta din solutie apoasa de azotat de fier si uree din care rezulta un complex de oxihidroxid de fier (Fig. 6.7A) si oxihidroxidul de fier redus si apoi nitrurat la 150 °C (Fig. 6.7B). Se observa ca particulele obtinute in camp de microunde au forma aproximativ sferica si diametrul sub 50 nm (Fig. 6.7A) care dupa nitrurare la 150 °C se transforma in particule bine separate si simetrice cu diametre in jur de 100 nm (Fig. 6.7B).

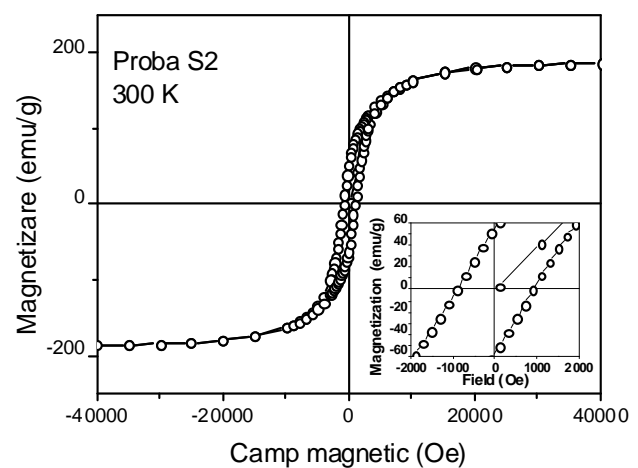
Activitate 2.7

S-au efectuat masuratori de histerezis magnetic pana la 40 kOe la temperatura ambianta pentru probele de goetita redusa si apoi nitrurata si pentru oxihidroxidul de fier obtinut in camp de microunde redus si apoi nitrurat conform metodei din activitatea 2.6. S-a utilizat un magnetometru SQUID (Quantum Design) ce opereaza in modul RSO (Reciprocating Sample Option).

Curbele de histerezis au fost masurate la temperatura ambianta pentru probele S1, S2, S3, S4 (obtinute din precursor de goetita conform activitatii 2.6) (vezi Figura 7.1A- 7.1D, respectiv). Pentru probele MW-130 °C, MW-140 °C, MW-150 °C, MW-160 °C, MW-175 °C (obtinute din precursor de oxihidroxid de fier preparat in camp de microunde si nitrurat la temperaturile din indicativul probelor) curbele de histerezis sunt prezentate in Figura 7.2A-7.2E, respectiv). Valorile magnetizarii la saturatie (M_s), campului magnetic coercitiv (H_c) si a remanentei (R) sunt prezentate in Tabelul 7.1. Dintre toate probele preparate din goetita, cea mai mare valoare a M_s a fost obtinuta pentru S1 (goetita nitrurata la 140 °C), urmata de S4 (goetita mojarata si ultrasonata si apoi nitrurata la 140 °C). H_c descreste semnificativ prin procesarea precursorului de goetita in timp ce M_s ramane relativ mare. Aceasta comportare a H_c este datorata deteriorarii anizotropiei de forma in timpul procesarii goetitei. Proba S3 nitrurata la 150 °C prezinta cea mai mica valoare a M_s . Acest lucru era de asteptat, avand in vedere ca, conform datelor de difractie, in proba S3 apare o cantitate importanta de faza Fe_4N pe langa $Fe_{16}N_2$ si fier metalic. Prezenta acestor doua faze cristaline nedorite duce de asemenea la micorarea campului magnetic coercitiv. Totusi H_c corespunzator S3 este mai mare decat H_c corespunzator S4, chiar daca S3 a fost nitrurat la 150 °C si prezinta faza Fe_4N iar S4 a fost nitrurat la 140 °C si nu prezinta faza Fe_4N . Aceasta indica clar ca deteriorarea morfologiei initiale a precursorului de goetita are efect crucial asupra H_c .



(A)



(B)

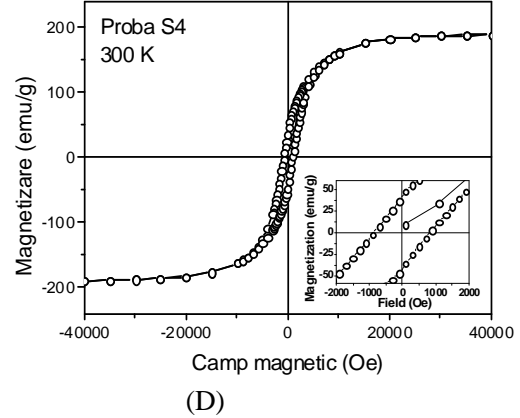
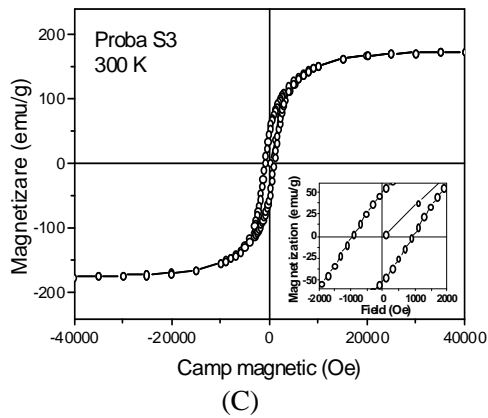


Fig. 7.1. Curbe de histerzis la 300 K pentru probele S1, S2, S3, S4 (indicativele sunt in text). Partea centrala a curbelor este reproducusa in inset cu o marire mai buna.

Cea mai mare cantitate de faza $Fe_{16}N_2$, asa cum rezulta din datele de difractie de raze X se gaseste in proba S1 nitrurata la $140^\circ C$ si se coreleaza foarte bine cu faptul ca aceasta proba prezinta cea mai mare valoare a M_s si H_c . Atat prezenta fierului metalic cat si a Fe_4N duc la scaderea M_s si H_c comparativ cu proba care contine numai $Fe_{16}N_2$. Proba S2 preparata la $140^\circ C$ din precursor de hematita are M_s mai mic decat S1 preparata la $140^\circ C$ din precursor de goetita ceea ce arata ca penetrarea amoniacului in hematita este mai dificila datorita lipirii particulelor, asa cum indica si imaginile SEM.

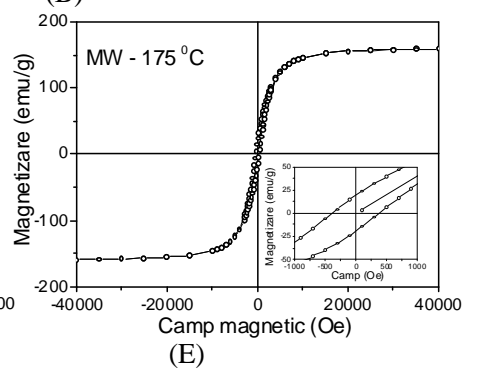
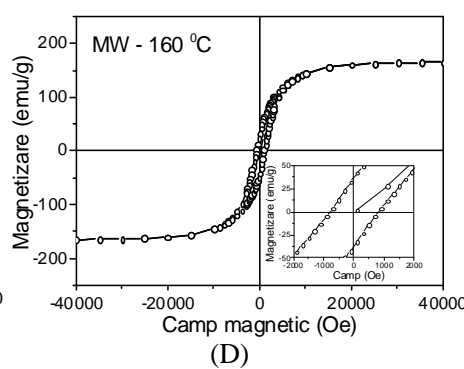
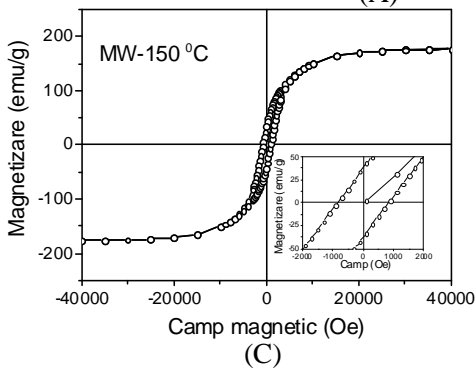
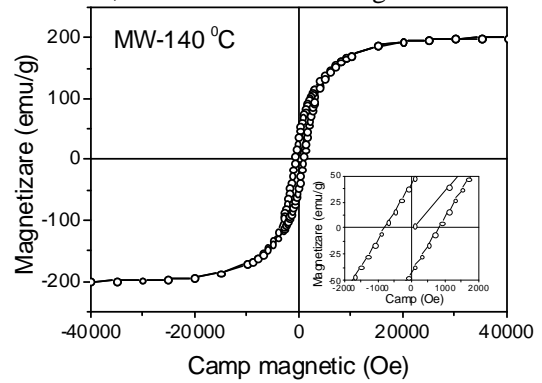
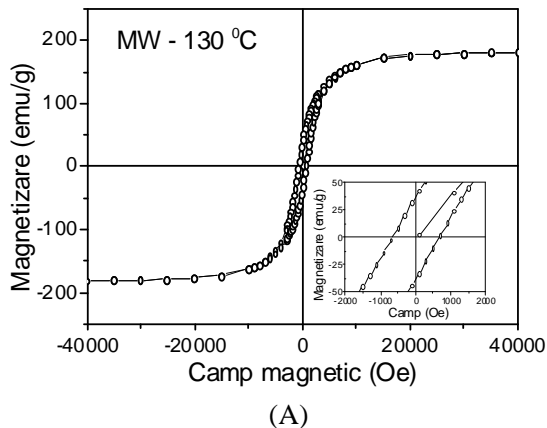


Fig. 7.2. Curbe de histerzis la 300 K pentru probele obtinute prin nitrurarea la temperaturi intre $130^\circ C \div 175^\circ C$ a precursorului oxihidroxidic obtinut in camp de microunde

Acest lucru se coreleaza bine cu masuratorile de difractie care arata o cantitate mai mare de fier metalic in proba S2 comparativ cu proba S1. Mai mult, campul magnetic coercitiv al S2 este mai mic decat cel al S1 indicand faptul ca o anizotropie de forma mai buna se obtine prin nitrurarea goetitei si nu a hematitei. Totusi, prin mojararea si ultrasonarea goetitei campul magnetic coercitiv descreste mai mult decat chiar cel pentru proba obtinuta prin nitrurarea hematitei. Se observa pentru probele preparate prin nitrurarea precursorului obtinut in camp de microunde faptul ca pentru proba nitrurata la 140 °C (MW-140 °C) se obtine cea mai mare magnetizare la saturatie M_s in acord cu cel mai mare continut de faza $Fe_{16}N_2$ continut in proba. Proba nitrurata la 150 °C (MW-150 °C) contine incipient faza Fe_4N care conduce la micșorarea M_s . Valoarea M_s scade si mai mult pentru proba nitrurata la 160 °C (MW-160 °C) care contine mai mult Fe_4N . In cazul probei nitrurate la 175 °C (MW-175 °C) care contine mai mult de jumătate faza Fe_4N valoarea M_s descreste mult iar campul magnetic coercitiv scade drastic comparativ cu probele nitrurate la temperaturi mai mici. Pe de alta parte, proba nitrurata la 130 °C (MW-130 °C) contine majoritar fier metalic care prezinta o valoare mai mare a M_s decat cea corespunzatoare fazei Fe_4N si din acest motiv magnetizarea la saturatie pentru aceasta proba este mai mare decat cea pentru probele care contin si Fe_4N . Totusi, proba care contine majoritar $Fe_{16}N_2$ si nu contine faza Fe_4N (MW-140 °C) prezinta cea mai mare valoare a M_s ceea ce insemnă ca M_s pentru $Fe_{16}N_2$ (o estimare arata in jur de 226 emu/g) este mai mare decat M_s pentru fierul metalic obtinut in probele noastre (sub 200 emu/g), deci faza $Fe_{16}N_2$ are magnetizare la saturatie gigant. De asemenea pentru probele care contin majoritar faza $Fe_{16}N_2$ valoarea campului magnetic coercitiv H_c este mai mare decat cea obtinuta pentru proba ce contine majoritar fier metalic (MW-130 °C) si pentru proba ce contine majoritar faza Fe_4N (MW- 175 °C).

Tabel 7.1 Magnetizarea la saturatie (M_s), campul magnetic coercitiv si remanenta pentru probele S1, S2, S3, S4 obtinute prin nitrurarea goetitei si MW-130 °C, MW-140 °C, MW-150 °C MW-160 °C, MW-175 °C obtinute prin nitrurarea oxihidroxidului de fier obtinut in microunde

Proba	Magnetizare la saturatie (M_s) (emu/g)	Camp magnetic coercitiv (H_c) (Oe)	Remanenta (%)
S1	195.5	1160	28
S2	186.3	905	30
S3	174.2	940	29
S4	189.3	853	22
MW-130 °C	181	664	21
MW-140 °C	200	808	21
MW-150 °C	177	840	22
MW-160 °C	165	800	22
MW- 175 °C	159	384	12

In concluzie faza $Fe_{16}N_2$ are magnetizarea la saturatie si campul magnetic coercitiv mai mare decat oricare alta faza obtinuta in probele preparate si din acest motiv cu cat se obtine un procent mai mare de faza $Fe_{16}N_2$ cu atat proprietatile magnetice sunt mai bune. Valorile H_c sunt mai mari pentru probele obtinute din goetita (aciculare) decat pentru probele obtinute din precursor produs in microunde (forma simetrica) datorita unei anizotropii de forma mai ridicate.

Activitate 2.8

Pornind de la particule aciculare care contin majoritar $Fe_{16}N_2$ obtinute din precursor de goetita au fost efectuate teste pentru obtinerea de magneti permanenti prin orientare in camp magnetic si presare cu sau fara cresterea temperaturii la 80 °C a pulberilor respective. De asemenea au fost realizati magneti prin amestecare cu liant (adeziv sau rasina epoxidica) si in timpul intaririi liantului a fost aplicat un camp magnetic pentru orientarea particulelor in camp magnetic la temperatura ambienta. O alta varianta a constat in amestecarea cu parafina a particulelor de $Fe_{16}N_2$ si prin cresterea temperaturii la 80 °C parafina ce contine particule magnetice de $Fe_{16}N_2$ s-a lichefiat si s-a aplicat un camp magnetic pentru orientarea

particulelor magnetice care s-a mentinut in timpul solidificarii prin racire a parafinei. Dupa solidificarea parafinei, particulele magnetice inglobate in parafina au fost presate. In timpul solidificarii parafinei s-a aplicat un camp de 0.8 T generat intre polii unui electromagnet perpendicular pe directia de presare. La fel, in timpul presarii si incalzirii particulelor magnetice de $Fe_{16}N_2$ s-a aplicat un camp magnetic de 0.8 T perpendicular pe directia de presare. In cazul solidificarii rasinei epoxidice sau a adezivului s-a aplicat un camp magnetic de 2 T intre polii unui electromagnet, dar in acest caz particulele amestecate cu adezivul sau rasina epoxidica nu au mai fost presate.

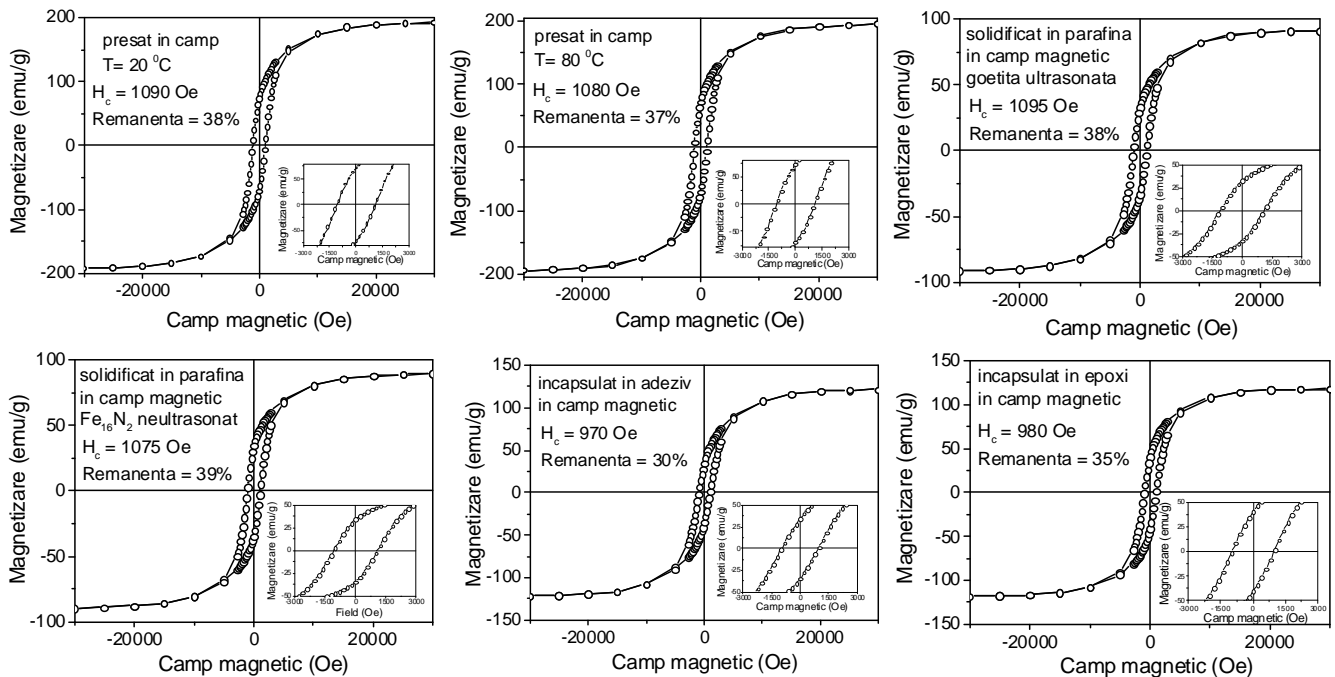


Fig. 8.1. Curbe de histerezis pentru particulele presate in camp magnetic si pentru cele inglobate in liant sau parafina in camp magnetic (explicatia privind procedeul de preparare este prezentata in legenda)

Curbe de histerezis pentru particulele presate sau inglobate in liant si orientate in camp magnetic sunt prezentate in Figura 8.1. Particulele de $Fe_{16}N_2$ obtinute din goetita (conform Tabel 7.1) au M_s de aproape 200 emu/g si H_c in jur de 1100 Oe, iar remanenta in jur de 29%. Prin presare in camp magnetic, H_c si M_s raman la valori apropiate de cele de dinainte de presare si orientare in camp magnetic. Foarte important este faptul ca remanenta creste prin presare si orientare in camp magnetic de la 29% la 38%. Cresterea de temperatura de la 25 °C pana la 80 °C in timpul presarii si orientarii in camp magnetic nu aduce o imbunatatire a proprietatilor magnetice. Probele obtinute prin amestecarea de 50% parafina cu 50% particule magnetice de $Fe_{16}N_2$, procesate prin topirea si solidificarea parafinei in camp magnetic, prezinta M_s cam la jumatate din valoarea M_s pentru particulele initiale de $Fe_{16}N_2$ din cauza contributiei nemagnetice a parafinei. Remanenta este mai mare (39%) pentru particulele neutrasonate de $Fe_{16}N_2$ inglobate in parafina decat pentru particulele orientate in camp magnetic prin oricare alt procedeu, iar valoarea H_c ramane in jur de 1100 Oe. Particulele de $Fe_{16}N_2$ amestecate cu rasina epoxidica sau adeziv in proportia 70% particule + 30 % liant si solidificate in camp magnetic de 2 T la temperatura ambianta pentru incapsulare si orientare in camp magnetic au valori ale M_s in jur de 120 emu/g datorita prezentei liantului nemagnetic. H_c este mai mic, de aproape 1000 Oe, iar remanenta in cazul particulelor inglobate in adeziv este mica, comparabila cu cea a particulelor initiale. Totusi, particulele inglobate in rasina epoxidica au remanenta de 35%, mai mare decat pentru particulele initiale de $Fe_{16}N_2$. In concluzie, presarea si orientarea in camp magnetic duc evident la cresterea remanentei, fara o afectare semnificativa a magnetizarii la saturatie (M_s) (in cazul fara presarii fara liant) si a H_c (in cazul presarii fara liant si in cazul inglobarii in parafina).

Activitate 2.9 + Activitate 2.10 - Diseminare

Articole publicate:

1. *Cross over between ferro and antiferromagnetic order in Fe itinerant electron magnetism: An experimental and theoretical study of the model (Hf,Ta)Fe₂ Laves phases*, L.V.B. Diop, D. Benea, S. Mankovsky, O. Isnard, J. of Alloys and Compounds 643 (2015) 239–246.
2. *Surfactant effect on the structural and magnetic properties of Fe powders prepared by wet milling*, R. Hirian, S. Mican, B. Neamtu and V. Pop, Studia Univ. "Babes-Bolyai", Physica, 60 nr. 2(2015) – in press.

Capitol de carte:

1. *“Transition metal/ Carbon Nanocomposites” in Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures and Nanocomposites, volIII*, V. Kuncser, P. Palade, G. Schinteie, F. Dumitrache, C. Fleaca, M. Scarisoreanu, I. Morjan, G. Filoti, p. 597-619, CRC press, K. D. Sattler eds., (24 March 2016), 724 pages, ISBN 9781482252705.

Articole trimise la publicare:

1. *Electronic Structure and Magnetic Properties of the Fe₁₆N₂ doped with Ti*, D. Benea, O. Isnard, V. Pop, submis la Journal of Alloys and Compounds (2015)
2. *Mössbauer and magnetic investigation of iron nitride with martensite structure synthesised from oxy-hydroxide type precursor*, P. Palade, C. Plapcianu, I. Mercioniu, C. Comanescu, G. Schinteie, submis la Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (2015)

Participari la conferinta internationale:

Electronic Structure and Magnetic Properties of the Fe₁₆N₂ doped with Ti, D. Benea, O. Isnard, V. Pop, a fost prezentata ca si contributie orala la conferinta ROCAM 2015, 7-10 iulie 2015, Bucuresti.

CONCLUZII:

Obiectivele prevazute in planul de realizare (Activitatea 2.1 – Activitatea 2.10) au fost indeplinite integral. S-a publicat un articol intr-o revista ISI si un articol intr-o revista ISSN. S-au trimis la publicare 2 articole la reviste ISI. Este in print un capitol de carte la CRC press si s-a prezentat o contributie orala la conferinta internationala ROCAM 2015.

Au fost efectuate calcule utilizand codul SPRKKR privind modificarea momentelor magnetice prin doparea Fe₁₆N₂ cu Ti care creste stabilitatea termodinamica a Fe₁₆N₂ dar diminueaza usor proprietatile magnetice. Calcule de benzi energetice cu programul WIEN2k au aratat cresterea stabilitatii termodinamice a Fe₁₆N₂ pentru substitutia Fe cu Ti sau V, si aceste predictii permit dirijarea viitoarelor preparari cu efect in cresterea stabilitatii termodinamice a Fe₁₆N₂. Au fost preparate particule de hematita monodisperse cu forma elipsoidala de diferite dimensiuni prin sinteza hidrotermala. Particule aciculare de goetita de diverse lungimi au fost preparate la 70 °C. Prin sinteza in camp de microunde s-au obtinut particule amorfe de oxihidroxid de fier care prin tratament la 400 °C se transforma in particule cristaline de hematita. Prin tratarea particulelor aciculare de goetita in flux reductor de 5%/H₂/Ar la 450 °C si apoi nitrurare in flux de amoniac la 140 °C se obtine o cantitate importanta de faza Fe₁₆N₂ si putina faza de fier metalic. Aceste probe prezinta magnetizare la saturatie ridicata (M_s) de aproape 200 emu/g si camp magnetic coercitiv de aproximativ 1100 Oe. Prin reducerea goetitei in flux de H₂/Ar se formeaza particule de fier care isi pastreaza structura aciculara si aceasta se mentine si dupa tratamentul ulterior timp indelungat in flux de amoniac pentru obtinerea Fe₁₆N₂. La temperaturi de tratament mai mici de 130 °C se formeaza predominant Fe metalic, iar la temperaturi peste 170 °C se formeaza predominant Fe₄N, care diminueaza proprietatile magnetice. Macinarile de mare energie in moara planetara au evidentiat sensibilitatea microstructurii si compozitiei chimice fata de mediul de macinare. S-au produs magneti permanenti preliminari prin presarea si incalzirea in camp magnetic a pulberilor de Fe₁₆N₂ simple sau inglobate in parafina. Se observa o crestere a remanentei de la 29% pentru particulele originale pana la 38% pentru cele presate si orientate in camp magnetic in timp ce M_s si H_c raman aproximativ constante.