

Raport științific sintetic intermediar

privind implementarea proiectului PN-II-ID-PCE-2012-4-0632

în perioada septembrie 2013 – decembrie 2016

Etapa I/2013

Elaborarea și studiul precursorilor pentru pulberi pseudo core-shell, pulberi nanocompozite și compacte nanocompozite magnetice moi

Etapa II/2014

Elaborarea și studiul pulberilor și compactelor nanostructurate pseudo core-shell de tipul Permalloy (Supermalloy) @ aliaj Rhometal.

Etapa III/2015

Elaborarea și studiul compactelor nanostructurate pseudo core-shell de tipul Permalloy (Supermalloy) @ aliaj Rhometal. Elaborarea și studiul pulberilor și compactelor nanostructurate tipul $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$ / (Fe, aliaj Fe-Ni, Fe-Ni-X).

Etapa IV/2016

Elaborarea și studiul compactelor nanostructurate tipul $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$ / (Fe, aliaj Fe-Ni, Fe-Ni-X). Studii preliminare pulberi nanostructurate pseudo core-shell de tipul Fe(aliaj Fe-Ni)@ferita nanometrică $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$

Diseminarea rezultatelor

1. Cereri/Brevete de invenție

1. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu,**

Pulbere nanostructurată de tipul Permalloy(Supermalloy)/Rhometal si procedeu de obținere,

Cerere brevet nr. a 2014 00700/19.09.2014, OSIM RO130354-A0,

Derwent Primary Accession Number: 2015-38529G

Prin Hotararea nr. 4/227 din 29.07.2016 OSIM, anexata la finalul raportului, s-a acordat Brevetul:

„Procedeu de obținere a unei pulberi nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal, care urmează a primi numar și a fi publicat.

2. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu,**

Pulberi compozite de tipul fe sau aliaj feromagnetic/ferită magnetic moale cu structură de tipul pseudo „core-shell” și procedeu de obținere

Cerere brevet nr. A/10083/2015/18.12.2015, OSIM

2. Lucrări publicate sau în curs de publicare

A. Lucrări publicate în reviste cotate ISI: 5

1. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, P. Pascuta, V. Pop**
Thermal stability of the manganese-nickel mixed ferrite and iron phases in the $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/Fe$ composite/nanocomposite powder
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **118** (2014) 1269–1275 DOI: 10.1007/s10973-014-3961-6
FI = 2,206, SRI = 0,507
2. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, O. Isnard, V. Pop**
Synthesis, structural and magnetic properties of nanocrystalline/nanosized manganese-nickel ferrite – $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$
IEEE Trans Magn, **50**(4) (2014) 2800704, DOI: 10.1109/TMAG.2013.2285246
FI = 1,213, SRI = 0,803
3. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu**
Rhometal interface in pseudo-core shell powders like Permalloy/Rhometal
Applied Surface Science, **358** (2015) 627–633, doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.253,
FI = 2.711, SRI = 1,37997
4. **T.F. Marinca, I. Chicinaș, O. Isnard, B.V. Neamțu**
Nanocrystalline/nanosized manganese substituted nickel ferrites – $Ni_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ obtained by ceramic-mechanical milling route
Ceramics International, **42** (2016) 4754-4763, doi:10.1016/j.ceramint.2015.11.155
FI = 2.605, SRI = 3,63177

5. **Calin-Virgiliu Prica, Traian Florin Marinca, Florin Popa, Niculina Argentina Sechel, Olivier Isnard, Ionel Chicinaș,**
Synthesis of nanocrystalline Ni₃Fe powder by mechanical alloying using an extreme friction mode,
Advanced Powder Technology **27** (2016), 395-402,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.01.018>

B. Lucrări publicate în reviste din strainătate indexate în BDI: 3

1. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, O. Isnard**
Nanocrystalline/nanosized mixed nickel-manganese ferrites obtained by mechanical milling
Solid State Phenomena Vol. 216 (2014) pp 243-248, indexată ISI Proceedings
2. **C.D. Stanciu, F. Popa, I. Chicinaș, O. Isnard**
Synthesis of the Fe-6.5% wt. Si alloy by mechanical alloying
Advanced Engineering Forum Vol 13 (2015) pp 109-113,
doi:10.4028/www.scientific.net/AEF.13.109, indexată Scopus
3. **C.V. Prică, C.D. Stanciu, F. Popa, I. Chicinaș**
The influence of milling conditions on the Ni₃Fe alloyed powder
Advanced Engineering Forum Vol 13 (2015) pp 75-82
doi:10.4028/www.scientific.net/AEF.13.75, indexată Scopus

C. Lucrări prezentate/publicate la conferințe internaționale: 8

1. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, V. Pop, O. Isnard, V.F. Tarța**
Producing of NiFe₂O₄/(metal, alloy) nanocomposite/composite powders and compacts by mechanical milling and spark plasma sintering
Proc. Materials Science & Technology Conference, oct. 2013, Montreal, Canada –
prezentare orală, CD
2. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu, V. Pop, P. Pascuta,**
Production of Nanostructured Powders like Permalloy (Supermalloy)/Rhometal Type
Proc. EuroPM 2014 European Powder Metall. Congress, Sept 2014, Salzburg, Austria, CD
Prezentare poster
3. **I. Chicinaș**
Soft magnetic nanocrystalline/nanostructured powders and compacts obtained by mechanosynthesis
Prezentare proiect - Salonul Cercetării Românești, București, 15-18 oct. 2014
Prezentare poster
4. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamtu, F. Popa, V. Pop, O. Isnard**
Matériaux nanocomposites/nanostructurés de type MeFe₂O₄/(Métal, alliage) obtenus par broyage mécanique de haute énergie et frittage flash
Congres Materiaux 2014-Matériaux fonctionnels, Montpellier, Franța, 24-28 nov. 2014

Prezentare orală

5. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamtu, V. Pop, O. Isnard**
Production de poudres nanostructurés de type Permalloy/Rhometal
Congres Materiaux 2014-Matériaux fonctionnels, Montpellier, Franța, 24-28 nov. 2014
Prezentare poster

6. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu, V. Pop**
Rhometal interface in pseudo-core shell powders like permalloy/rhometal type
9th International Conference on Materials Science & Engineering, BRAMAT 2015
Brașov, Romania, 5-7 martie 2015
Prezentare orală

7. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu, O. Isnard, V. Pop,**
Pseudo core-shell powders like Permalloy/Rhometal type,
7th International Workshop on Amorphous and Nanostructured Magnetic Materials - ANMM 2015, 21-24 September 2015, Iași, România.
Prezentare poster

8. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu, O. Isnard**
Pseudo core-shell powders like Permalloy/Rhometal type
8th Joint European Magnetic Symposia, JEMS 2016, 21-26 August 2016, Glasgow, UK
Prezentare poster

Etapa I/2013

Obiectivele generale si obiectivele etapei I

OBIECTIVUL 1: Pulberi nanocristaline/nanostructurate și compacte sinterizate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal.

OBIECTIVUL 2: Pulberi și compacte nanocompozite (Me1Me2)Fe2O/(Fe, aliaj Fe-Ni).

Obiectivele etapei I (sept-dec 2013) au fost:

1. Pulberi nanocristaline/nanometrice de ferita simplă și mixtă
2. Pulberi nanocristaline de tipul Permalloy și Supermalloy
3. Dezvoltare infrastructura de cercetare. Diseminare rezultate.

1. Introducere

Materialele magnetice nanocristaline/nanostructurate prezintă proprietăți magnetice interesante, atât din punct de vedere al cercetării fundamentale, cât și pentru aplicații [1-5]. Materialele nanocristaline sunt, în general, materiale în care dimensiunea cristalitelor este mai mică de 100 nm, aceasta oferind acestor materiale un comportament diferit față de corespondentele lor masive. Proprietățile extraordinare ale materialelor magnetice moi nanocristaline (permeabilitate foarte mare, coercitivitate foarte mică) au fost explicate de către Herzer [6, 7] în modelul anizotropiei aleatoare. Dacă dimensiunea cristalitelor este mai mică decât lungimea interacțiunii de schimb, $D < L_{ex}$, atunci are loc o mediere a anizotropiei magnetice peste un număr de nanocristalite, ceea ce conduce la o dependență de tipul D^6 pentru câmpul coercitiv și o dependență de tipul D^{-6} pentru permeabilitate. O sinteza asupra materialelor magnetice nanocristaline se găsește în Ref [8].

În prezent, alierea/măcinarea mecanică este una dintre cele mai folosite metode pentru a produce materiale nanocristaline/nanostructurate [9, metoda cunoscând în ultima decadă a cunoscut o dezvoltare rapidă, în special ca urmare a cooperării între fizicieni, chimiști și ingineri din domeniul științei materialelor, ceea ce a oferit posibilitatea de a obține o mare varietate de microstructuri [10-13].

Cercetările efectuate pentru obținerea feritelor prin mecosinteză, precum și pentru caracterizarea feritelor sunt prezentate în ref. [14-20]. În general, feritele măcinate au o dimensiune de particulă mai mică de 10 nm și magnetismul feritelor nanostructurate a fost asociat cu efectul configurației de spini înclinați și al super paramagnetismului [21-24]. Feritele moi prezintă o rezistivitate electrică foarte mare, putând fi astfel utilizate în câmpuri de frecvență înaltă dar, dezavantajul lor principal constă în faptul că au permeabilitatea și remanența magnetică mici. Pe de altă parte, metalele tranziționale și aliajele acestora (Fe, Ni, Permalloy și Supermalloy) au permeabilitatea și inducția magnetică mai mari decât ale feritelor. Este de așteptat ca obținerea pulberilor nanocompozite ($MeFe_2O_4/(Fe, Ni, Fe-Ni-X)$) în care există cuplaj magnetic de schimb între ferite și metalul de tranziție/aliajul magnetic să poată combina valorile mari ale permeabilității și inducției aliajului (metalului de tranziție) cu valoarea mare a rezistivității feritei. Astfel de materiale nanocompozite ar putea fi utilizate, ca și feritele, la frecvențe înalte, dar având proprietăți magnetice apropiate de cele ale aliajelor magnetice.

Problema constă în obținerea componentelor prin aliere mecanică, urmată de recoacere și distribuirea omogenă la scară nanometrică a celor două faze, realizându-se astfel cuplarea magnetică între ele. Există câteva rezultate referitoare la sinteza nanocompozitelor de tipul oxizi/fier sau ferite/aliaj, dar scopurile producerii acestora, precum și rezultatele sunt foarte diferite [26-30].

2. Rezultate experimentale și discuții

2.1. Ferite policristaline și nanocristaline/nanometrice

2.1.1 Studii structurale prin difractometrie cu raze X

Investigațiile prin difractometrie cu raze X au fost realizate pentru toate cele patru seturi de probe de ferite mixte de nichel-mangan ($Ni_{1-x}Mn_xFe_2O_4$). În toate cele 4 cazuri pentru proba ceramică se remarcă maxime bine definite caracteristice structurii spinel, deci feritele au fost obținute cu succes prin metoda ceramică. Aceste materiale fiind în stare policristalină. Măcinarea duce la o lărgire a maximelor de difracție

ca urmare a inducerii de tensiuni interne în material și a reducerii dimensiunii cristalitelor. După doar 15 minute de măcinare feritele sunt în stare nanocristalină, dimensiunea cristalitelor fiind mai mică de 20 de nm. Creșterea timpului de măcinare duce la o scădere a dimensiunii grăunților cristalini, astfel după 120 de minute de măcinare feritele au o dimensiune a cristalitelor de 6-8 nm. Parametrul de rețea în cazul feritei mixte de nichel-mangan - $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ este de 8.38 Å. Parametrul de rețea al feritelor este dependent de concentrația de nichel și mangan din compus.

2.1.2. Stabilitatea termică a feritelor obținute

Probele au fost investigate și prin DSC. Schimbarea capacității calorice este asimilată cu un efect endotermic ce poate fi observat pe fiecare curbă de încălzire în jurul valorii de 400 °C. Confirmarea atribuirii corecte a acestui efect temperaturii Néel este dată de apariție unui efect exoterm în jurul acestei valori pe curbele de răcire (nu sunt prezentate aici). Acest efect este asociat cu temperatura Néel a feritelor mixte de Ni-Mn. Acest fenomen este deplasat spre valori mai mici pe măsură ce timpul de măcinare crește. Temperatura Néel descrește cu 15 °C după 120 de minute de măcinare. Această descreștere a temperaturii Néel odată cu creșterea timpului de măcinare este tipică măcinării mecanice.

2.1.3. Studiul morfologiei particulelor și distribuției granulometrice a pulberilor

Distribuția particulelor sugerează existența particulelor de dimensiune nanometrică. Într-adevăr, procesul de măcinare mecanică poate duce la apariția particulelor nanometrice prin reducerea dimensiunii particulelor probelor ceramice. Existența particulelor foarte fine este asociată cu o suprafață specifică foarte mare și cu efecte puternice de suprafață. Corelând distribuția particulelor, dimensiunea acestora rezultată în urma investigațiilor cu lasar cu rezultatele obținute prin difractometria cu raze X se poate spune că pulberea este formată din particule mai mari nanocristaline și particule foarte fine de dimensiune nanometrică. Se poate remarca, că pentru fiecare timp de măcinare parametrul D_{50} este de aproximativ 3 μm: 3,36 μm după 15 minute, 2,91 μm după 30 de minute, 3,25 după 60 de minute și 3,05 μm după de 120 minute de măcinare. Parametrul D_{10} este mic pentru fiecare timp de măcinare și descrește odată cu creșterea timpului de măcinare.

Din imaginile SEM se poate remarca microstructura specifică materialelor ceramice de tipul ferită obținute prin sinterizare la temperatură înaltă. Probele constau în grăunți neuniformi de dimensiuni cuprinse între câțiva micrometri până la zeci de micrometri. În imaginea la mărire x5,000 se poate remarca un grăunte cristalin ce are un diametru de 15-20 μm. Cristalitul are o formă octahedrală neregulată. Proba ceramică de $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prezintă cristalite de ordinul micrometrilor asemănător cu cea de $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prezentată anterior. Imaginile SEM obținute pe probele măcinate prezintă particule cu o formă neregulată a căror dimensiune variază de la nanometri la zeci de micrometri. Particulele de ordinul zecilor de micrometri sunt particule rezultate prin sudarea la rece pe parcursul măcinării mecanice a unor particule mai mici. Investigațiile SEM vin să confirme că probele măcinate sunt alcătuite din particule cu dimensiuni nanometrice și particule mai mari de ordinul micronilor. Prin corelarea investigațiilor prin difractometrie cu raze X se poate spune că particulele de ordinul micrometrilor sunt alcătuite din nanocristalite.

2.1.4. Proprietățile magnetice ale pulberilor de ferită

Curbele de primă magnetizare înregistrate la 300 K pentru probele de ferită de nichel-mangan, $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, măcinate și nemăcinate au fost analizate. Proba ceramică prezintă un comportament tipic pentru un material feromagnetic/ferimagnetic. Se remarcă efectul oarecum negativ al procesului de măcinare asupra caracteristicilor magnetice. Magnetizarea descrește odată cu creșterea timpului de măcinare și tinde să devină nesaturată. Magnetizarea nesaturată sugerează existența în material a unor particule foarte fine superparamagnetice alături de cele ferimagnetice. Descreșterea magnetizării și a permeabilității magnetice odată cu creșterea timpului de măcinare este explicată în principal prin creșterea densității defectelor și a tensiunilor interne induse de către procesul mecanic.

Evoluția magnetizării spontane și a celei de saturație în funcție de timpul de măcinare a fost și ea studiată. Se poate observa că atât magnetizarea de saturație, cât și magnetizarea spontană prezintă o descreștere odată cu creșterea timpului de măcinare. Magnetizarea de saturație scade de la $2.42 \mu\text{B}/\text{moleculă}$ (proba ceramică) până la $1.24 \mu\text{B}/\text{moleculă}$ pentru proba măcinată timp de 120 de minute. O descreștere și mai mare se poate observa în cazul magnetizării spontane. Aceasta descrește de la $2.41 \mu\text{B}/\text{moleculă}$ (proba ceramică) până la $1,13 \mu\text{B}/\text{moleculă}$ pentru proba măcinată timp de 120 de minute. Descreșterea magnetizării este atribuită schimbărilor structurale, dezordinii structurale, induse de către măcinarea mecanică. Măcinarea mecanică duce la redistribuirea cationilor în structura spinel și aceasta reordonare poate să aibă ca și efect o diminuare a magnetizării materialului. De asemenea măcinarea mecanică duce la o înclinare a spinilor magnetici la suprafața particulelor. Acest efect se prezumă a fi important de vreme ce distribuția particulelor a evidențiat o suprafață specifică foarte mare a particulelor. Această suprafață crește odată cu creșterea timpului de măcinare. Înclinarea spinilor magnetici poate să fie cauza majoră a creșterii raportului magnetizare de saturație/magnetizare spontană când timpul de măcinare crește. Magnetizarea de saturație a feritei mixte de nichel-mangan $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ este după cum era de așteptat mai mare comparativ cu cea a feritei de nichel ($2 \mu\text{B}/\text{moleculă}$) și mai mică în comparație cu cea a feritei de mangan ($5 \mu\text{B}/\text{moleculă}$).

2.2. Pulberi nanocristaline de Ni_3Fe și Supermalloy

Cercetările privind producerea pulberilor nanocristaline de Ni_3Fe și Supermalloy prin măcinare umedă și uscat au avut drept scop producerea acestor pulberi cu caracteristici structurale și morfologice potrivite pentru utilizarea lor ca și precursori pentru cercetările din etapele următoare ale proiectului privind producerea materialelor nanocompozite. Ca urmare s-a urmărit mai puțin studiul influenței parametrilor de producere asupra formării aliajelor (lucru cunoscut din cercetările anterioare) și mai mult obținerea caracteristicilor morfologice și structurale necesare.

2.2.1 Caracterizare structurală și morfologică

Evoluția comparativă maximelor de difracție cu timpul de măcinare pentru pulberile Ni_3Fe obținute prin aliere mecanică umedă, respectiv uscată, arată că maximele obținute pe pulberea aliată mecanic umed sunt deplasate mai mult înspre unghiuri mai mici, evidențiind astfel că alierea mecanică umedă este mai eficientă decât alierea mecanică uscată. Tratamentul termic de recoacere compensează această diferență. Astfel, difracția de raze X a confirmat că prin măcinare uscată sau umedă formarea compusului Ni_3Fe se obține aproximativ în aceleași condiții de timp de măcinare și condiții de tratament termic, adică 2 h măcinare, urmată de recoacere la 350°C timp de 4 ore.

În ce privește aliajul Supermalloy $79\text{Ni}16\text{Fe}5\text{Mo}$, acesta se obține după 6 ore de măcinare umedă, urmată de recoacere la temperatura de 350°C timp de 4 ore.

Influența măcinării umede sau uscate asupra morfologiei particulelor de pulbere este însă hotărâtoare atunci când se dorește obținerea unei pulberi mai fine sau a unei pulberi mai grobe. Astfel s-a dovedit că în cazul alierii mecanice a materialelor ductile în măcinarea uscată sunt predominante procesele de sudare la rece, astfel că aceasta prezintă dezavantajul obținerii unor pulberi de granulație mare.

Distribuțiile granulometrice determinate cu Analizorul laser de particule arată clar diferența între alierea mecanică umedă și alierea mecanică uscată, din punctul de vedere al morfologiei particulelor. Se poate observa ca pulberea aliată mecanic uscat are diametru caracteristic D_{50} de cca 9 ori mai mare decât pulberea obținută prin aliere mecanică umedă.

2.2.2. Proprietățile magnetice ale pulberilor Ni_3Fe și Supermalloy

Studiul proprietăților magnetice ale pulberilor elaborate în cadrul acestei etape a avut drept scop doar confirmarea rezultatelor anterioare obținute pe pulberile aliate mecanic. Astfel s-a pus în evidență scăderea magnetizării pulberilor Ni_3Fe obținute prin aliere mecanică umedă, fapt explicat anterior prin introducerea de defecte anti-site în structura pulberilor și prin prezența unei cantități de benzen (cantitate cu atât mai mare cu cât timpul de măcinare crește. Efectuarea unui tratament termic de recoacere la $350\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore în vid duce la restabilirea proprietăților magnetice ale pulberii.

Rezultate similare privind influența timpului de măcinare și a tratamentului termic de recoacere asupra proprietăților magnetice au fost obținute și pe pulberea de Supermalloy ($79Ni16Fe5Mo$) obținută prin aliere mecanică umedă.

3. Concluzii

Cercetările în cadrul prezentei etape au avut drept obiectiv obținerea precursorilor pentru cercetările din etapele II și III privind pulberile și compactele nanocompozite. Astfel au fost obținute, pe baza experienței anterioare a membrilor echipei proiectului, cât și prin cercetări proprii acestei etape următoarele tipuri de pulberi:

- Pulberi de ferite mixte policristaline din sistemul $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ obținute prin metoda ceramică la compozițiile: $NiFe_2O_4$, $Ni_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$, $Ni_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ și $Ni_{0,3}Mn_{0,7}Fe_2O_4$.
- Pulberi de ferite mixte din sistemul $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ în stare nanocristalină/nanometrică, prin măcinarea mecanică a pulberilor policristaline respective obținute prin metoda ceramică;
- Pulberi nanocristaline de Ni_3Fe și Supermalloy prin măcinare umedă și uscată, cu distribuție granulometrică controlată

Studiul influenței condițiilor de măcinare asupra caracteristicilor morfologice, structurale și asupra proprietăților magnetice ale feritelor și pulberilor de Ni_3Fe și Supermalloy elaborate au arătat următoarele:

- Pulberile de ferită sunt formate din particule cu o formă neregulată a căror dimensiune variază de la nanometri la zeci de micrometri. Corelarea investigațiilor SEM cu cele de difracție cu raze X a dus la concluzia că particulele de ordinul micrometrilor sunt alcătuite din nanocristalite
- Comportarea magnetică a feritelor nanocristaline/nanometrice poate fi explicată prin schimbările structurale induse în timpul măcinării, prin redistribuirea cationilor în structura spinel, prin apariția configurațiilor de spini înclinați (spin canted) și efecte de superparamagnetism în particulele nanometrice
- Prin măcinare mecanică umedă se poate controla distribuția granulometrică a pulberilor de Ni_3Fe și Supermalloy

- Creșterea timpului de măcinare duce la scăderea magnetizării spontane, ca urmare a introducerii de defecte anti-site în structura pulberilor și prin prezența unei cantități de benzen (în particulele de pulbere)
- Efectuarea unui tratament termic de recoacere la 350 °C timp de 4 ore duce la restabilirea proprietăților magnetice ale pulberilor

Cercetările efectuate în cadrul prezentei etape au arătat ca putem obține cantitățile necesare de pulberi precursori în condiții și cu proprietăți morfologice, structurale și magnetice reproductibile, în scopul utilizării lor în etapele ulterioare ale proiectului, la producere de pulberi și compacte nanocompozite.

Mențiuni speciale

1. O parte din măsurătorile magnetice au fost realizate în cadrul stagiului de măsurători efectuat de către Traian Florin Marinca la Institut Neel, Grenoble, Franța, grație colaborării cu profesorul Olivier Isnard.

2. Pe durata desfășurării etapei I a fost extinsă colaborarea cu grupul prof. Peter Kolar și Jan Füzér de la Institut of Physics, Šafarik University din Košice, Slovakia, în ideea realizării de pulberi și compacte compozite de tipul ferită/aliaj Vitroperm. Au fost făcute primele încercări, iar membrii ai echipei proiectului au făcut o vizită la partenerii noștri slovaci, ocazie cu care directorul proiectului a prezentat un seminar cu tema: „Nanocrystalline/nanostructured soft magnetic powders and compacts produced by mechanosynthesis and specific compaction methods”.

Rezultatele obținute în cadrul etapei unice pentru anul 2013, coroborate și cu rezultate anterioare, precum și cu rezultate preliminare pentru etapele următoare ale proiectului, au fost valorificate prin 4 lucrări științifice comunicate și publicate sau aflate în curs de publicare, după cum urmează:

1. I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, V. Pop, *Thermal stability of the manganese-nickel mixed ferrite and iron phases in the Mn_{1-x}Ni_xFe₂O₄/Fe composite/nanocomposite powder*, **Prezentare orală** la 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2)”, 27-30 August 2013, Vilnius, Lituania, J. Thermal Analysis and Calorimetry, sub recenzie
2. I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, O. Isnard, V. Pop, *Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline/Nanosized Manganese-Nickel Ferrite - Mn_{1-x}Ni_xFe₂O₄*, prezentare poster la “Soft Magnetic Materials 21”, SMM 21, 1-4 sept. 2013, Budapesta, Ungaria IEEE Trans Magn (2013), DOI: 10.1109/TMAG.2013.2285246, acceptată, sub tipar
3. I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, O. Isnard *Nanocrystalline/nanosized mixed nickel-manganese ferrites obtained by mechanical milling* Prezentare poster - Advanced Materials and Structures AMS '13, 24-25 Oct. 2013, Timișoara, Solid State Phenomena, sub recenzie
4. I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, V. Pop, O. Isnard, V.F. Tarța, *Producing of NiFe₂O₄/(Metal, Alloy) Nanocomposite/Composite Powders and Compacts by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering* **Prezentare orală** – Materials Science & Technology, MS&T '13, 27-31 Oct. 2013, Montreal, Canada, Publicată în proceedings (pe CD)

Referințe:

1. O. Gutfleisch, A. Bollero, A. Handstein, D. Hinz, A. Kirchner, et al, *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, 1277 (2002).
2. R. Hasegawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, 187 (2006).
3. G.C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 373 (1999).
4. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
5. G. Herzer et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **294**, 152 (2005).
6. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-25** (1989) 3327; *IEEE Trans. Magn.* **MAG-26** (1990) 1397, *Mater. Sc. Eng.* **A133** (1991), 1-5, *Physica Scripta*, **T49**, 307-3014 (1993)
7. G. Herzer, *Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys*, in *Handbook of Magnetic Materials*, Ed. by K.H.J. Buschow, Elsevier Science BV, Amsterdam-Lausanne, 415,(1997)
8. R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, R841 (2003)
9. K. Lu, *Mater. Sci. Eng.* **R16**, 161-221 (1996)
10. C. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sc.*, **46**, 1 (2001)
11. A. Arrott, *Nanostruct. Mater.*, **12**,1135 (1999)
12. D.L. Zhang, *Progr. Mater. Sc.*, **49**, 537 (2004)
13. E. Gaffet, G. Le Caër, *Mechanical Processing for Nanomaterials*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed by H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, 2004, Vol. X, p. 1-39
14. V. Šepelák, I. Bergmann, S. Kips, K.D. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 993 (2005).
15. **I. Chicinas**, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* (2006), **8**, 439 (2006),
16. G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Mater.* **10**, 11829 (1998).
17. G.F. Goya, H.R. Rechenberg, J.Z. Jiang, *J. Appl. Phys.* **84**, 1101 (1998).
18. J.Z. Jiang, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, *J. Phys.: Condens. Mater.* **11**, 4063 (1999).
19. F. Padella, C. Alvani, A. La Barbera, G. Ennas, R. Liberatore, F. Varsano, *Mater. Chem. Phys.* **90**, 172 (2005).
20. M. Menzel, V. Šepelák, K.D. Becker, *Solid State Ionics* **141-142**, 663 (2001).
21. V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, et al., *J. Magn Magn. Mater.* **257**, 377 (2003).
22. S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, *J. Magn. Magn. Mater.* **269**, 217 (2003).
23. S. Ozcan, B. Kaynar, M. M. Can, T. Firat, *Mater. Sci. Eng.* **B 121**, 278 (2005).
24. V. Šepelák, I. Bergmann, A. Feldhoff et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5026 (2007)
25. K. Asaka, C. Ishihara, *Hitachi Powdered Metals Technical Report*, **4**, 1 (2005)
26. J. Moulin, Y. Champion, L. K. Varga, J.-M. Grenèche, F. Mazaleyrat, *IEEE Trans Magn.* **38**, 5 (2002)
27. J. Moulin, PhD Thesis, ENS de Cachan (2001)
28. M. Ammar, PhD Thesis, ENS de Cachan (2007)
29. J. Ding, W.F. Miao, R. Street and P.G. McCormick, *Scripta Mater.* **35**, 1307 (1996)
30. J. Xiang, X. Shen, F. Song, M. Liu, G. Zhou, Y. Chu, *Mater. Res. Bull.*, doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.004
31. **T.F. Marinca, I. Chicinaș**, O. Isnard, V. Popescu, *J. American Ceramic Society*, DOI: 10.1111/jace.12043, 96 [2] 469–475 (2013)
32. **T.F. Marinca, I. Chicinaș**, O. Isnard, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-012-2289-3, 110 (2012) 301–307
33. **T.F. Marinca, I. Chicinaș**, O. Isnard, *Ceramics International*, doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.026, 38 (2012) 1951–1957

34. **T.F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F. Popa**, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 7931–7936
35. **T.F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard**, Ceramics International, 2012, DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.274
36. **I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. Magn. Mater** **242-245**, 885 (2002)
37. **I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, J. Alloy. Compd.** **352**, 34 (2003)
38. **I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. Mater. Sci.** **39**, 5305 (2004)
39. **O. Isnard, V. Pop, I. Chicinas, J. Magn. Mater.**, **290-291**, 1535 (2005)
40. **F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, J. Magn. Mater.** **316**, e900 (2007)
41. **B. V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, IEEE Trans Magn.** **46**, 424 (2010).
42. **B.V. Neamtu, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, V. Pop, Intermetallics,** **19**, 19 (2011).
43. **B. V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas et al., Mater. Chem. Phys.** **125**, 364 (2011).
44. **B. V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, J. Alloy. Compd.** **509**, 3632 (2011)
45. **F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, J. Magn. Mater.** **322**, 1548 (2010)
46. **V. Pop, O. Isnard, I. Chicinas, J. Alloy. Compd.** **361**, 144 (2003)
47. **Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, J. Alloy. Compd.** **434–435**, 485 (2007)
48. **F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, J. of Alloys and Compounds,** 554 (2013) 39-44
49. **J.M. Le Breton, O. Isnard, J. Juraszek, V. Pop, I. Chicinaş, Intermetallics,** 35 (2013) 128-134

Obiectivele generale si obiectivele etapei II

OBIECTIVUL 1: Pulberi nanocristaline/nanostructurate și compacte sinterizate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal.

OBIECTIVUL 2: Pulberi și compacte nanocompozite (Me1Me2)Fe2O/(Fe, aliaj Fe-Ni).

Obiectivele etapei II (ian-dec 2014) au fost:

1. Pulberi nanostructurate pseudo core-shell de tipul Permalloy (Supermalloy)@aliaj Rhometal
2. Compacte nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal obținute prin sinterizare în plasmă (SPS). *Încercări preliminare*
3. Dezvoltarea resursei umane. Diseminare rezultate.

1. Introducere.

Aliajele policristaline din sistemul Ni-Fe, cu o compoziție de 50-80 % Ni sunt generic cunoscute ca aliaje Permalloy. Compusul intermetalic Ni₃Fe este unul din aceste aliaje cu excelente proprietăți de material magnetic moale (magnetizare bună, permeabilitate magnetică foarte mare), datorită faptului că în jurul acestei compoziții constantele de magnetostricțiune și de anizotropie magnetocristalină trec prin zero [1-5]. Alierea mecanică s-a dovedit o tehnică potrivită pentru obținerea compusului intermetalic Ni₃Fe în stare nanocristalină [6-10], cât și a aliajelor de tip Supermalloy [11-13]. Pulberile nanocristaline de tipul Ni₃Fe au fost folosite pentru a realiza materiale compozite de tipul pulbere feromagnetică-dielectric [14-16].

Creșterea conținutului de Fe în aliajele Ni-Fe duce la creșterea rezistivității electrice, cea mai mare rezistivitate electrică fiind pentru un conținut de 64 % Fe, compoziție la care s-a dezvoltat aliajul clasic numit Rhometal [4, 17]. Dezvoltarea unui material compozit de tipul Permalloy/Rhometal, în care clusteri de Permalloy (Supermalloy) să fie acoperiți cu un strat subțire de aliaj Rhometal ar putea combina caracteristicile magnetice foarte bune ale Permalloy-ului cu rezistivitatea ridicată a aliajului Rhometal.

Scopul obținerii acestei pulberi pseudo „core-shell” este de a fi utilizate la fabricarea miezurilor magnetice cu proprietăți bune de material magnetic moale și în același timp cu o rezistivitate electrică ridicată, pentru a putea fi utilizate în curent alternativ la frecvențe medii.

2. Rezultate și discuții

2.1. Studiul structural și morfologic al pulberilor compozite Permalloy@Rhometal

Difractogramele pulberii compozite Ni₃Fe+Fe (cu 30% Fe) obținute la diferite temperaturi de tratament termic, relevă păstrarea fazelor Fe și Ni₃Fe în pulberea compozită pentru fiecare temperatură de tratament termic. Se observă că raportul ariilor picurilor principale ale celor 2 faze se modifică funcție de temperatura de TT. Aceasta se datorează difuziei care apare la interfața dintre cele 2 faze, cu formarea fazei Rhometal, așa cum va fi arat mai încolo prin analizele EDX.

Din imaginile SEM se poate observa că particulele sunt formate dintr-un miez acoperit de un strat de particule mai fine. După morfologia particulelor se poate spune că miezul este reprezentat de particulele de Ni₃Fe iar stratul exterior de particulele fine de fier carbonil. În timpul tratamentului termic, particulele fine de fier s-au lipit/sudat de particulele mai mari de Ni₃Fe, ceea ce a condus la realizarea acestui tip de particule de tip „core-shell”. Se poate observa că forma particulelor compozite este similară indiferent de temperatura de tratament termic. Se observă de asemenea că în cazul tratamentului termic efectuat la 600 °C, stratul exterior acoperă mai bine miezul, în comparație cu temperaturile mai mici. Putem concluziona că pentru tratamentul termic efectuat la 600 °C, ne apropiem cel mai mult de tipul de particule „core-shell”. La mărirea mai mică (200x) se observă că la limita particulei mari de Ni₃Fe apare un strat de culoare mai închisă, strat care formează cochilia particulei mari. Mărirea mai mare (10000x) arată că acest strat este format prin sudarea particulelor mai mici de fier de particula mare de Ni₃Fe.

Identificarea fazelor, respectiv a compoziției stratului exterior al particulelor de Ni₃Fe a fost făcută prin microscopie electronică de baleiaj. În urma tratamentului termic efectuat la 600 °C particulele de fier acoperă mai bine particulele de Ni₃Fe, deci realizarea structurii core shell este mai pronunțată.

Pentru a confirma natura stratului care se formează prin difuzia fierului în nichel, au fost realizate profile de compoziție în zona marginală a particulelor înglobate. Se constată că profilele de compoziție prezintă o zonă de difuzie la interfața Ni₃Fe fier carbonil, deci dovedesc existența unui strat exterior cu

rezistivitate electrică diferită, deci realizarea unei structuri de tip "core-shell". Analiza chimică efectuată în zona stratului de difuzie evidențiază o compoziție apropiată de compoziția aliajului Rhometal.

2.2. Studiul structural și morfologic al compactelor compozite Permalloy@Rhometal

Pulberea compozită a fost sinterizată în plasmă la temperaturi cuprinse între 400 și 900 °C. În difracțiile de raze obținute pe probele sinterizate se remarcă prezența maximelelor de difracție ale Ni_3Fe și Fe indicând păstrarea fazelor în material după procesul de sinterizare. Nu se remarcă prezența altor faze. Compactele prelucrate metalografic și analizate prin microscopie electronică de baleiaj, utilizând semnalul de electroni retroîmprăștiați, pentru a evidenția contrastul de număr atomic. Acest lucru permite evidențierea stratului exterior particulelor de Ni_3Fe și "vizualizarea" difuziei fierului în Ni_3Fe și deci implicit obținerea structurii "core-shell".

La temperaturi de sinterizare mici probele prezintă o porozitate, datorită faptului că temperatura nu a asigurat suficientă energie pentru realizarea unei compactări a materialului. De asemenea odată cu creșterea temperaturii de sinterizare se constată că stratul de fier care înconjoară particulele de Ni_3Fe se reduce ca dimensiune, iar la temperaturi de sinterizare de 800, 900 °C particulele de Ni_3Fe intră în contact. Acest efect poate fi atribuit difuziei accentuate a fierului în particulele de Ni_3Fe .

Difuzia unei părți a nichelului din particulele mari de Ni_3Fe se observă la limita particulelor de Ni_3Fe o zonă de nuanță diferită, care confirmă difuzia Ni în Fe. Aceste observații sugerează realizarea unui strat exterior bogat în fier care înconjoară particulele de Ni_3Fe ; stratul cu compoziția bogată în Fe are compoziția apropiată de cea a Rhometalului. Acest efect sugerează formarea de particule de tip "core-shell". Confirmarea difuziei a fost făcută prin studierea profilului de compoziție pentru zona din stratul exterior particulelor de Ni_3Fe . Măsurători ale compoziției în zonele analizate confirmă evoluția profilului elementelor Ni și Fe. Se observă o scădere a conținutului de fier din zona fierului, spre compoziția Ni_3Fe . Se constată de asemenea existența a două zone, una exterioară, cu conținut de nichel mic, o zonă mediană cu conținut aproape egal de nichel și fier (zona Rhometal) și zona Ni_3Fe (respectiv particule de tip "core-shell").

Pentru a confirma distribuția particulelor de Ni și Fe, hărți ale distribuției elementelor au fost realizate. Hărțile de distribuție confirmă faptul că particulele de Ni_3Fe sunt înconjurate de particule de fier, dar și faptul că pentru temperaturi de sinterizare ridicate, are loc o puternică difuzie a nichelului în fier. Acest lucru este de așteptat cunoscând afinitatea nichelului pentru fier atunci când cele două elemente se găsesc în contact și la temperatură ridicată. Combinarea fierului cu nichelul din particulele de Ni_3Fe poate fi amplificată de faptul că particulele de Ni_3Fe sunt obținute prin aliere mecanică, deci au mulți atomi în limitele de grăunți (inclusiv pe suprafața particulei), particulele fiind activate chimic prin măcinare. Hărțile prezentate indică de asemenea natura de tip "core-shell" a compactelor obținute prin sinterizare în plasmă.

Evoluția profilului elemental în funcție de temperatura de sinterizare

Pentru identificarea formării stratului de Rhometal la suprafața particulelor, s-a studiat evoluția concentrației nichelului și fierului la interfața dintre fier și Ni_3Fe . Din studiul acestor variații de concentrație la interfață, s-a calculat distanța de interdifuzie a Fe și a Ni, în funcție de temperatura de tratament termic. Se constată că are loc o creștere importantă a distanței de difuziune a fierului în particulele de Ni_3Fe , pentru temperaturi de sinterizare cuprinse între 800 °C și respectiv 900 °C, comparativ cu temperaturi sub 700 °C, unde distanța de difuzie rămâne constantă în limitele de măsură ale metodei. Trebuie menționat că sinterizarea la temperatura de 900 °C conduce la o sinterizare importantă și a particulelor de fier, care nu mai sunt văzute

ca particule individuale cum se întâmpla la temperaturi de sinterizare mai mici. Această observație poate fi similară cu afirmarea că la 900 °C compactul rezultat este format doar din particule de tip "core-shell". Utilizând măsurătorile de compoziție în stratul exterior al particulelor de Ni₃Fe s-au obținut valorile pentru probele sinterizate la temperaturi cuprinse între 400 și 900 °C. Exceptând temperatura maximă, 900 °C, pentru restul temperaturilor se observă că la limita particulelor de Ni₃Fe se formează un strat cu concentrație apropiată de 50%Ni-50%Fe, concentrație care sugerează formarea, prin difuzie a unui strat de Rhometal pe suprafața particulelor de Ni₃Fe, adică realizarea unor particule de tip "core-shell". În cazul probei sinterizate la 900 °C, difuzia este foarte pronunțată, ceea ce face ca stratul de difuzie să fie foarte mare, cum este ilustrat și de evoluția concentrației de Fe și respectiv Ni.

2.3. Proprietățile magnetice ale pulberilor compozite Permalloy@Rhometal

În cele ce urmează prezentăm rezultatele măsurătorilor de magnetizare pentru pulberilor compozite de tip pseudo "core-shell" obținute prin tratament termic (500 °C). Analiza curbelor de magnetizare indică evoluția magnetizării probelor între valorile fierului carbonil (cea mai mare valoare) și a compusului intermetalic Ni₃Fe obținut prin aliere mecanică (cea mai mică valoare). Magnetizarea nu prezintă o evoluție monotonă, pentru conținuturi mari de Ni₃Fe (peste 75,6 % masice Ni₃Fe); valori pentru care curbele se grupează la valori apropiate de cele ale compusului intermetalic Ni₃Fe. Această evoluție este confirmată de evoluția magnetizării spontane, calculată utilizând partea în care magnetizarea saturează în câmp magnetic. Magnetizarea spontană prezintă o scădere bruscă pentru compoziții de peste 75,6 % masice Ni₃Fe. Explicația scăderii pentru conținuturi mari de Ni₃Fe și mici de Fe se datorează formării stratului exterior rezistiv de Rhometal pe suprafața particulelor de Ni₃Fe. Trebuie menționat că magnetizarea Rhometalului este mai mică decât cea a Ni₃Fe, valorile obținute fiind în acord cu cantitatea de Rhometal care se formează pe suprafața particulelor de Ni₃Fe, la temperatură de tratament termic constantă, 500 °C. Conform datelor de magnetizare se poate trage concluzia stratul de Rhometal optim se obține pentru un raport masic între faze de peste 79,1 – 84,1 % Ni₃Fe, diferențele de magnetizare datorându-se doar gradului de acoperire al particulelor de Ni₃Fe de către Fe, așa cum s-a evidențiat și din studiul prin microscopie electronică de baleiaj. Totodată această evoluție nemonotonă a magnetizării confirmă formarea unei structuri de tip "core-shell" pentru rapoartele masice care depășesc 75,6 % Ni₃Fe.

2.4 Rezultate preliminare privind rezistivitatea electrică a compactelor obținute

Rezultatele preliminare pe compactele sinterizate evidențiază faptul ca prin creșterea temperaturii de sinterizare și creșterea densității compactelor sinterizate rezistivitatea electrică scade. S-a obținut astfel o rezistivitate electrică pentru compactul compozit cu raportul Ni₃Fe/Fe de 87,8/12,2 sinterizat la 900 °C, fără menținere, în valoare de $\rho=4.77 \cdot 10^{-3} \Omega m$, mult mai mare decât rezistivitatea electrică a compactelor de Fe sinterizate ($5,9 \cdot 10^{-6} \Omega m$) datorită formării stratului de Rhometal la interfață.

3. Concluzii

Prin microscopie electronică de baleiaj s-a pus în evidență existența unui strat exterior de care înconjoară particulele de Ni₃Fe, deci realizarea de particule de tip "core-shell". Apariția stratului rezistiv se observă atât pe particule de pulbere tratate termic la temperaturi cuprinse între 500 și 600 °C cât și la compacte obținute prin sinterizare în plasmă la temperaturi cuprinse între 400 și 900 °C.

Compoziția stratului exterior, determinată prin microanaliză de radiații X (EDX), este apropiată de cea a Rhometalului, sugerând că acest aliaj se formează prin difuzia fierului pe suprafața particulelor de Ni₃Fe.

Tratamentul termic pe pulberi, efectuat la 600 °C conduce la o acoperire mai bună a Ni₃Fe de către particulele de fier, deci realizarea structurii core-shell este mai pronunțată.

Probele sinterizate în plasmă formează la limita particulelor de Ni₃Fe un strat cu concentrație apropiată de 50%Ni-50%Fe, concentrație care sugerează formarea, prin difuzie a unui strat de Rhometal pe suprafața particulelor de Ni₃Fe, adică realizarea unor particule de tip "core-shell".

Are loc o creștere importantă a distanței de difuziune a fierului în particulele de Ni₃Fe, pentru temperaturi de sinterizare cuprinse între 800 °C și respectiv 900 °C, comparativ cu temperaturi sub 700 °C, unde distanța de difuzie rămâne constantă în limitele de măsură ale metodei.

Măsurătorile de magnetizare arată că stratul de Rhometal optim se obține pentru un raport masic între faze de peste 79,1 – 84,1 % Ni₃Fe, diferențele de magnetizare datorându-se doar gradului de acoperire al particulelor de Ni₃Fe de către Fe. Totodată această evoluție nemonotonă a magnetizării confirmă formarea unei structuri de tip pseudo "core-shell" pentru rapoartele masice care depășesc 75,6 % Ni₃Fe.

Rezultatele preliminare pe compactele sinterizate evidențiază creșterea rezistivității electrice datorită formării stratului de Rhometal la interfață.

Mențiuni speciale

1. O parte din măsurătorile magnetice au fost realizate în cadrul stagiilor de măsurători efectuate de către Bogdan Viorel Neamțu și Florin Popa la Institut Neel, Grenoble, Franța, grație colaborării cu profesorul Olivier Isnard.

2. Pe durata desfășurării etapei II echipa proiectului a fost completată cu 3 membri tineri, angajați prin concurs: un doctorand și 2 studenți din anul IV de la specializarea Știința Materialelor.

BIBLIOGRAFIE

- [1]. R. M. Bozorth, Reviews of Modern Physics, 25 (1953) 42–48.
- [2]. A.T. English, G.Y. Chin, Journal of Applied Physics, 38(3) (1967) 1183- 1187.
- [3]. G. Couderchon, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique, D2130 (1994) 1-24.
- [4]. B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, New Jersey, 2nd ed., IEEE Press & Wiley, 2009.
- [5]. **B.V. Neamțu, I. Chicinaș, O. Isnard, I. Ciascai, F. Popa, T.F. Marinca**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 353 (2014) 6–10.
- [6]. E. Gaffet, Mater. Sci. Eng. A 132 1991181,
- [7]. S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I.A. Tomilin, Yu.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov, Physica B 299 (2001) 236–241
- [8]. **I. Chicinaș, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek**, Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 34–40.
- [9]. **B.V. Neamțu, O. Isnard, I. Chicinas, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux**, Materials Chemistry and Physics, 125 (2011) 364–369.
- [10]. Kh. Gheisari, Sh. Shahriari, S. Javadpour, Journal of Alloys and Compounds 574 (2013) 71–82.

- [11]. O. Isnard, V. Pop, **I. Chicinas**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 1535–1538
- [12]. **B.V. Neamtu**, O. Isnard, **I. Chicinas**, V. Pop, IEEE Transactions on Magnetics, 46 (2010) 424-427
- [13]. **F. Popa**, O. Isnard, **I. Chicinas**, V. Pop, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) e900–e903
- [14]. **I. Chicinas**, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) 2474–2476.
- [15]. H.L. Seet, X.P. Li, Z.J. Zhao, L.C. Wong, H.M. Zheng, K.S. Lee, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 302 (2006) 113-117.
- [16]. G. Mandal, V. Srinivab, V.V. Rao, Journal of Alloys and Compounds, 504 (2010) 110–114
- [17]. C.W. Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1977.

Etapa III/2015

Obiectivele etapei III (ian-dec 2015) au fost:

1. Compacte nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal obținute prin sinterizare în plasmă (SPS)

Continuare din 2014

2. Pulberi nanocompozite de tipul $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$ / (Fe, aliaj Fe-Ni, Fe-Ni-X)

3. Dezvoltarea infrastructurii de cercetare și a resursei umane. Diseminare rezultate.

1. Introducere.

Aliajele policristaline din sistemul Ni-Fe, cu o compoziție de 50-80 % Ni sunt generic cunoscute ca aliaje Permalloy. Compusul intermetalic Ni₃Fe este unul din aceste aliaje cu excelente proprietăți de material magnetic moale (magnetizare bună, permeabilitate magnetică foarte mare), datorită faptului că în jurul acestei compoziții constantele de magnetostricțiune și de anizotropie magnetocristalină trec prin zero [1-5]. Alierea mecanică s-a dovedit o tehnică potrivită pentru obținerea compusului intermetalic Ni₃Fe în stare nanocristalină [6-10], cât și a aliajelor de tip Supermalloy [11-13]. Pulberile nanocristaline de tipul Ni₃Fe au fost folosite pentru a realiza materiale compozite de tipul pulbere feromagnetică-dielectric [14-16].

Creșterea conținutului de Fe în aliajele Ni-Fe duce la creșterea rezistivității electrice, cea mai mare rezistivitate electrică fiind pentru un conținut de 64 % Fe, compoziție la care s-a dezvoltat aliajul clasic numit Rhometal [4, 17]. Dezvoltarea unui material compozit de tipul Permalloy/Rhometal, în care clusteri de Permalloy (Supermalloy) să fie acoperiți cu un strat subțire de aliaj Rhometal ar putea combina caracteristicile magnetice foarte bune ale Permalloy-ului cu rezistivitatea ridicată a aliajului Rhometal. Rezultatele anterioare au arătat că este posibilă obținerea de pulberi nanostructurate de tipul pseudo „core-shell” în care miezul să fie un aliaj cu proprietăți foarte bune de material magnetic moale (permeabilitate și inducție remanentă) iar stratul exterior să fie un aliaj magnetic rezistiv, cum ar fi Rhometalul [18,19].

Pe de altă parte obținerea pulberilor nanocompozite (MeFe₂O₄/(Fe, Ni, Fe-Ni-X) în care există cuplaj magnetic de schimb între ferite și metalul de tranziție/aliajul magnetic ar putea combina valorile mari ale permeabilității și inducției aliajului (metalului de tranziție) cu valoarea mare a rezistivității feritei. Astfel de materiale nanocompozite ar putea fi utilizate, ca și feritele, la frecvențe înalte, dar având proprietăți magnetice apropiate de cele ale aliajelor magnetice.

2. Rezultate și discuții

2.1 Rezultate obținute pe compactele compozite

Înainte de sinterizarea s-au realizat analize termice diferențiale. Curbele DSC pentru pulberile compozite Ni₃Fe+Fe pentru trei rapoarte între cele două faze atât pentru încălzire, cât și pentru răcire. Pe curbele de încălzire se remarcă pentru toate rapoartele patru fenomene majore. Primul fenomen este unul exoterm și este cauzat de eliminarea tensiunilor interne care sunt în material ca urmare a măcinării mecanice a Ni₃Fe. Cel de al doilea este recristalizarea fazei Ni₃Fe și se întinde de la aproximativ 400 la 600 °C. Un alt fenomen ce se remarcă este o schimbare a pantei și este dat de temperatura Curie a Ni₃Fe. O a doua temperatura Curie se remarcă pe la aproximativ 760 °C și este atribuită temperaturii Curie a fierului. Temperatura este mai scăzută comparativ cu cea cunoscută de 770 °C. Acest lucru este datorat cel mai probabil difuziei Ni în structura fierului. Pe curbele de răcire se remarcă doar schimbările în panta drepte ce indică cele două temperaturi Curie.

Difractogramele de raze X pentru unele probe supuse analizei DSC până la 900 °C indică formarea a două noi faze prin interdifuzia Fe și a Ni, unul în structura celuilalt. Se formează astfel o fază Fe_{10.8}Ni cu o structură cvc o fază Rhometal ce cristalizează atât în cvc cât și în cfc. Formarea fazei Rhometal este pusă în evidență și pe compactele tratate termic la 900 °C. Analiza EDX pe o linie pe o probă tratată termic la 900 °C vine să confirme datele furnizate de investigațiile prin difractometrie de raze X. Se deosebesc 4 zone: primele două Ni₃Fe și Ni_{0,6}Fe_{0,4} sunt apropiate ca și concentrații chimice, interfața Rhometal zona Fe(Ni). Pentru temperaturi ale tratamentului termic mai mari decât 800 °C Permalloyul nu mai este în stare nanocristalină, dimensiunea acestuia depășește 100 nm.

A fost analizată și dependența lungimii interfeței în funcție de temperatura tratamentului termic. Se remarcă o puternică creștere a interfeței pentru temperaturi ce depășesc 700 °C.

Curbele de primă magnetizare după un tratament termic la 600 °C pentru diverse rapoarte masice între cele două faze prezintă, după cum de altfel era de așteptat, o mai mare magnetizare pentru probele cu un conținut mai mare de fier. Magnetizarea nu depinde doar de cantitățile inițiale ale celor două faze, ci și de lungimea interfață unde avem o altă fază. Volumul interfeței depinde de raportul celor două faze, de cât de bine sunt acoperite particulele de Ni₃Fe.

Imagini realizate prin microscopie electronică de baleiaj - SEM realizate în modul BEC indică faptul că particulele de Permalloy sunt izolate una de cealaltă printr-un strat din alt material ce conține Rhometal independent de temperatura tratamentului termic. Pentru temperatura de sinterizare SPS de 900 °C se poate identifica stratul de la interfață, stratul de difuziune unde este prezent Rhometal-ul. Particulele de Permalloy sunt izolate una de cealaltă printr-un strat din alt material ce conține Rhometal și în cazul în care creștem durata de sinterizare. Se disting zone de culoare deschisă care, zone care în general depășesc 100 μm. Aceste zone sunt clusterii de Permalloy. Aceste zone sunt puse în evidență și prin analize chimice locale – EDX. Hărți de distribuție a elementelor chimice Fe și Ni pentru probele sinterizate SPS indică o prezență mai însemnată a Fe în zonele deschise la culoare, zone în care sunt clusterii de Permalloy. Acest lucru indică și ele o difuzia atomilor Fe în zonele de Permalloy, și deci o îmbogățire a acestor zone în Fe. Din analiza imaginilor obținute prin microscopie electronică de baleiaj pentru parametrii de sinterizare (timp de menținere, temperatura și presiune) diferiți și raportul între Permalloy și Fe în pulberile precursorare variate s-a putut observa faptul că, avem o porozitate destul de ridicată.

Analizele EDX pe o linie pe probele sinterizate SPS indică lungimi ale interdifuzie de câțiva micrometri. Aceste lungimi depind de temperatura de sinterizare SPS dacă ceilalți parametri sunt menținuți constanți. Dacă temperatura și presiunea sunt menținute constante dar se variază timpul de menținere la temperatura de sinterizare SPS avem și în acest caz variații ale distanței de interdifuzie. Creșterea temperaturii de sinterizare face ca lungimea interdifuziei să crească exponențial. Odată cu creșterea temperaturii de sinterizare SPS de la 400 la 900 °C, avem o creștere a distanței interdifuziei de aproape un ordin de mărime, de la 1 la 9 μm. În cazul creșterii duratei de sinterizare pentru o anumită temperatură se remarcă de asemenea creșterea distanței de interdifuzie.

În difractograme de raze X pentru probe sinterizate timp de 0 minute la 20 MPa la diverse temperaturi se remarcă două tipuri de structuri, una cvc și una cfc. Pozițiile maximelor celor două structuri sunt deplasate comparativ cu pozițiile maximelor celor două structuri pe care le găsim în pulberile precursorare. Această deplasare a maximelor de difracție vine rec0nfirmre interdifuzia și formarea Rhometal. Dimensiunea cristalitelor Permalloy nu mai este în domeniul nanometric în urma sinterizării la temperaturi superioare peste 800 °C).

Variația densității compactelor compozite sinterizate SPS timp de 0 minute la 20 MPa la diverse temperaturi pentru un raport Ni₃Fe/Ni de 8,205/1,795 calculate prin metoda arhimedică prezintă o ușoară creșterea odată cu creșterea temperaturii de sinterizare. Această evoluție este una clasică, creșterea temperaturii de sinterizare duce în general la densificarea materialului supus compactizării prin această tehnică. Totuși, densitatea compactelor este mult sub densitatea fierului și mult sub densitatea Permalloy. Compactele sinterizate SPS prezintă o mare porozitate.

Creșterea duratei de sinterizare pentru o temperatură dată păstrează aceleași faze în material, dar s-ar pute să avem mici variații ale compoziției chimice prin interdifuzie mai accentuată (lucru dovedit prin).

Densitățile compactelor sinterizate SPS nu variază mult prin creșterea duratei de sinterizare pentru o temperatură dată.

2.2. Rezultate obținute pe pulberile nanocompozite

S-au obținut mai multe tipuri de nanocompozite și compozite prin măcinare mecanică și tratament termic. Primul nanocompozit este de tipul $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/Fe$. Ferita de Mn-Ni utilizată pentru sinteza nanocompozitului a fost obținută prin tratament termic – metoda clasică și mai apoi a fost măcinată. Imagini SEM ale feritei mixte de Ni-Mn ($Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$) tratament termic și mecosinteză indică reducerea dimensiunii particulelor de ferită odată cu creșterea timpului de măcinare. Particulele mai mari sunt formate din particule (chiar nanoparticule) lipite. Particulele de ferită cele mai fine sunt obținute după 120 de minute de măcinare. Particulele nanocristaline/nanometrice de ferită astfel obținute au fost omogenizate cu pulberi de Fe și apoi din nou măcinate. După acești timpi de măcinare (120 de minute) nu avem o reacție între fazele componente ale materialului. O reacție între fazele materialului se observă după măcinare îndelungată și /sau tratament termic.

Investigațiile DSC corelate cu difracțiile de raze X realizate după tratamentul DSC au arătat că există o reacție între faze pentru temperaturi ce depășesc 600 de grade Celsius și o mică reacție la interfață pentru temperaturi inferioare acesteia. Maximul endoterm de după 600 de grade Celsius este atribuit formării fazei wüstite – FeO.

Un alt tip de nanocompozit obținut prin mecosinteză a fost cele de forma $NiFe_2O_4$ +Supermalloy obținute din pulberi de ferită de nichel policristalină și din pulberi de Supermalloy nanocristaline. Pentru pulberea de start, pulberea nemăcinată se identifică maximele caracteristice Supramalloy, maximele caracteristice feritei de nichel și se mai identifică maxime ale unui oxid de fier care este impuritate a feritei de nichel. Și pentru pulberile măcinate și măcinate și tratate termic se identifică aceleași maxime de difracție. Pentru pulberile măcinate maximele de difracție sunt mult mai largi pentru ferita de nichel comparativ cu maximele aceleiași faze nemăcinată. Acest lucru se datorează reducerii dimensiunii de cristalit și inducerii de tensiuni interne. Astfel după 30 de minute de măcinare nanocompozitul este format, ambele faze sunt în star nanocristalină și omogenizate până la nanoscală.

Curbele de primă magnetizare pentru pulberile nanocompozite $NiFe_2O_4$ +Supermalloy obținute prin măcinare mecanică și tratament termic au fost analizate. Se remarcă faptul că pulberile nanocompozite au o magnetizare care este un bun compromis între magnetizările pulberilor de start. Măcinarea mecanică duce la diminuarea magnetizării ca urmare a inducerii de defecte structurale, în special în structura spinelică a feritei de nichel. Este bine cunoscut faptul că în cazul măcinării mecanice a feritelor o diminuare semnificativă a magnetizării ca urmare a efectelor de suprafață și a structurii dezordonate. Pe de altă parte o diminuare atât de mare a magnetizării nu poate fi explicată doar prin defect structurale și tensiuni interne. O altă cauză poate să fie cuplajul magnetic între cele două faze. Pentru a avem o scădere a magnetizării avem nevoie de un cuplaj magnetic antiparalel între subrețeaua magnetică mai mare a structurii spinel cu rețeaua magnetică a pulberii de Supermalloy. Practic materialul este compus la interfață din cristalite nanometrice ce sunt cuplate. Tratamentul termic duce la o creșterea magnetizării ca urmare, în principal, a eliminării defectelor structurale. Se remarcă faptul că adăugarea a 20 de procente de Supermalloy în pulberea de ferită de nichel face ca magnetizarea de saturație să crească peste două ori.

Pentru investigațiile suplimentare privind proprietățile magnetice ale nanocompozitului am realizat cicluri de histerezis magnetic. Și aici se remarcă descreșterea magnetizării odată cu creșterea timpului de măcinare. Totodată se mai observă și o creștere semnificativă a câmpului coercitiv. Acest lucru este de așteptat

din mai multe motive, unul ar fi dezordinea structurală indusă de măcinarea mecanică. Pe de altă parte și un cuplaj magnetic între faze ar putea să ducă la creșterea câmpului coercitiv.

Se remarcă o creșterea semnificativă a magnetizării în urma tratamentului termic și totodată o diminuare a câmpului coercitiv. Acest lucru este foarte important din punct de vedere aplicat, știind faptul că în cazul materialelor magnetice moi câmpul coercitiv trebuie să fie cât mai mic. Pentru a studia dacă avem într-adevăr cuplaj magnetic între cele două faze am realizat măsurători magnetice de tip FC și ZFC. Magnetizarea este mai mare în cazul măsurătorii FC ca urmare a creșterii cuplajului magnetic prin răcirea materialului în câmp magnetic. Evoluția câmpului coercitiv pentru măsurătorile FC și ZFC este caracteristică cuplajului de tip exchange-bias. Coercitivitatea este aproape dublă în modul FC comparativ cu modul ZFC ($\mu_0 H_c(ZFC)=19$ mT și $\mu_0 H_c(FC)=36$ mT). Datorită unei anizotropii scăzute a ambelor faze în stare nanocristalină cuplajul magnetic nu duce la apariția câmpului de schimb caracteristic cuplajului de tip exchange-bias (H_E), cuplajul este evidențiat doar prin creșterea câmpului coercitiv.

Pulberi compozite de tipul ferită/Fe (sau aliaj) au fost obținute și doar prin tratamente termice. Se remarcă pulberi de dimensiuni de aproximativ 100 de micrometri. Aceste pulberi sunt compuse dintr-un miez de fier și un strat exterior de ferită de nichel. Acoperirea exterioară cu un strat de ferită de nichel se poate observa prin micile pseudo-sfere ce aderă la particule de formă iregular poliedrică pentru ambele temperaturi prezentate. Această bună acoperire cu un strat de ferită este pusă în evidență prin investigațiile EDX. Se remarcă distribuția omogenă a oxigenului pe întreaga particule. Acest lucru indică clar acoperirea pulberilor cu un strat de ferită, această fază fiind singura care are în formula chimică oxigenul. Pe de altă parte pulberile de ferită utilizate sunt de dimensiuni sub 10 micrometri și în urma tratamentului termic la 500-700 °C nu poate să crească până la 200 de micrometri, dimensiune pe care o are particula analizată.

Analiza pulberilor compozite tratate termic s-a făcut și prin difracție de raze X. Se remarcă pentru temperaturi ale tratamentului termic mari formarea unei faze wüstite, maximele acesteia fiind prezente în difractograme. Este posibil ca această fază să se formeze și la temperaturi mai mici, dar ea să nu poată fi identificată ca urmare a cantității mult mai mici și a limitei de detecție a difractometrului. Cel mai probabil această fază se formează la interfață.

3. Concluzii

S-au obținut compacte sinterizate prin metoda SPS – de tipul Permalloy-Rhometal. Compactele au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic, magnetic și electric. Existența stratului de Rhometal a fost pusă în evidență prin microscopie electronică de baleiaj și totodată prin difractometrie de raze X. Dimensiunea statului de Rhometal în compacte depinde de temperatura de sinterizare, durata de sinterizare și de raportul celor două faze inițiale, adică de raportul între pulberile de start.

S-au obținut mai multe tipuri de compozite/nanocompozite de tipul ferită magnetică moale/Fe sau aliaj prin măcinare mecanică și tratament termic. Pulberile magnetice au fost studiate din punct de vedere structural, al stabilității termice, morfologic, magnetic și din punct de vedere al cuplajului magnetic. Stabilitatea termică este limitată, la temperaturi de 600-700 °C se formează în general faza wüstite. Acest lucru nu este foarte important, aceste compozite magnetice moi nu sunt destinate a lucra la asemenea temperaturi. Cuplajul magnetic între ferită magnetic moale de tip spinel și aliaj este unul de tipul exchange-bias.

Mențiuni speciale

1. O parte din măsurătorile magnetice au fost realizate în cadrul stagiilor de doctorat în co-tutelă efectuate de către drd.ing. Cristina-Daniela Stanciu (membră în echipa proiectului) la Institut Neel, Grenoble, Franța, grație colaborării cu profesorul Olivier Isnard, conducătorul ei de doctorat din partea Universității Josph Fourier din Grenoble.

2. Măsurătorile de histerezis magnetic în mod FC și ZFC au realizate la Univ. Babeș-Bolyai Cluj- Napoca, grație colaborării cu Prof. V. Pop.

3. O parte din rezultatele obținute în cadrul prezentei etape a proiectului au făcut obiectul lucrărilor de licență ale celor 2 studenți de la specializarea Știința Materialelor, care fac parte din echipa proiectului (angajați în etapa anterioară).

BIBLIOGRAFIE

- [1]. R. M. Bozorth, Reviews of Modern Physics, 25 (1953) 42–48.
- [2]. A.T. English, G.Y. Chin, Journal of Applied Physics, 38(3) (1967) 1183- 1187.
- [3]. G. Couderchon, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique, D2130 (1994) 1-24.
- [4]. B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, New Jersey, 2nd ed., IEEE Press & Wiley, 2009.
- [5]. **B.V. Neamțu, I. Chicinaș, O. Isnard, I. Ciascai, F. Popa, T.F. Marinca**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 353 (2014) 6–10.
- [6]. E. Gaffet , Mater. Sci. Eng. A 132 1991181,
- [7]. S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I.A. Tomilin, Yu.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov, Physica B 299 (2001) 236–241
- [8]. **I. Chicinaș, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek**, Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 34–40.
- [9]. **B.V. Neamțu, O. Isnard, I. Chicinas, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux**, Materials Chemistry and Physics, 125 (2011) 364–369.
- [10]. Kh. Gheisari, Sh. Shahriari, S. Javadpour, Journal of Alloys and Compounds 574 (2013) 71–82.
- [11]. O. Isnard, V. Pop, **I. Chicinas**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 1535–1538
- [12]. **B.V. Neamtu, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop**, IEEE Transactions on Magnetics, 46 (2010) 424-427
- [13]. **F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) e900–e903
- [14]. **I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) 2474–2476.
- [15]. H.L. Seet, X.P. Li, Z.J. Zhao, L.C. Wong, H.M. Zheng, K.S. Lee, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 302 (2006) 113-117.
- [16]. G. Mandal, V. Srinivab, V.V. Rao, Journal of Alloys and Compounds, 504 (2010) 110–114
- [17]. C.W. Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1977.

- [18]. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu**, Pulbere nanostructurată de tipul Permalloy(Supermalloy)/Rhometal si procedeu de obținere, Cerere depusă la OSIM în 19.09.2014 și publicată cu numărul RO130354-A0
- [19]. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, F. Popa, B.V. Neamțu**, Rhometal interface in pseudo-core shell powders like Permalloy/Rhometal, Applied Surface Science, 358 (2015) 627–633

Etapa IV/2016

**Elaborarea și studiul compactelor nanostructurate tipul $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$ / (Fe, aliaj Fe-Ni, Fe-Ni-X).
Studii preliminare pulberi nanostructurate pseudo core-shell de tipul Fe(aliaj Fe-Ni)@ferita
nanometrică $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$**

Obiectivele etapei IV (ian-sep 2016) au fost:

1. Pulberi nanocompozite de tipul $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$ / (Fe, aliaj Fe-Ni, Fe-Ni-X)

Continuare din 2015

2. Compacte nanostructurate din pulberi nanocompozite de tipul $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$ /(Fe, aliaj Fe-Ni) obținute prin sinterizare în plasmă (SPS)

3. Pulberi nanostructurate pseudo core-shell de tipul Fe(aliaj Fe-Ni)@ferita nanometrică $(Me_1Me_2)Fe_2O_4$
încercări preliminare

4. Dezvoltarea resursei umane. Diseminare rezultate

1. Introducere

Compusul intermetalic Ni_3Fe este unul din aliajele din sistemul Ni-Fe care posedă excelente caracteristici de material magnetic moale (magnetizare bună, permeabilitate magnetică foarte mare), datorită faptului că, în jurul acestei compoziții constantele de magnetostricțiune și de anizotropie magnetocristalină trec prin zero [1-5]. Miezurile magnetice care posedă caracteristic foarte bune de material magnetic moale de regulă nu pot fi utilizate la frecvențe înalte ca urmare a rezistivității electrice scăzute. La frecvențe ridicate sunt utilizate de regulă feritele magnetice moi [6-7]. Feritele magnetice moi posedă rezistivitate electrică mare și foarte mare, dar în același timp au caracteristicile magnetice mai slabe în comparație cu cele ale aliajelor. Pentru a evita acest neajuns al aliajelor la frecvențe ridicate (limitarea utilizării lor ca urmare a pierderilor magnetice) se pot realiza compozite de tipul aliaj/rășină care posedă o rezistivitate electrică mare; pe de altă parte se pot realiza compozite în care să fie utilizate feritele magnetice moi și aliajele (sau fierul) [8-17]. Cercetările privind sinteza de compozite magnetice de tipul ferită magnetică moale/aliaj sunt în stare incipientă. Crearea de materiale magnetice care să posedă caracteristicile magnetice cât mai apropiate de cele ale aliajelor și caracteristicile electrice (rezistivitatea electrică) cât mai aproape de cele ale feritelor magnetice moi cu structură cubică de tip spinel poate să ducă la materiale magnetice care să aibă bune caracteristic magnetice la frecvențe ridicate.

2. Rezultate și discuții

2.1. Rezultate obținute pe compactele compozite

Înainte începerii experimentelor de sinterizare în plasmă a pulberilor compozite $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Fe}$ obținute prin omogenizare cu acetonă și obținute în etapa III/2015 am realizat experimente de tratamente termice pe compacte de aceeași compoziție precum pulberilor obținute anul anterior. Tratamentele termice s-au bazat pe rezultatele obținute pe pulberi de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Fe}$. Compactele obținute prin tratament termic au avut o gamă largă de compoziții, cantitatea de ferită de nichel și cantitatea de fier a fost variată. Difractogramele de raze X pentru compactele compozite de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Fe}$ obținute prin tratament termic la 400-700 °C sunt prezentate. Presiunea de compactizare a fost de 600 MPa. Cantitatea de ferită de nichel este calculată pentru o acoperire a particulelor de fier cu un strat de 5 micrometri. În difractograme se observă faptul că pe măsură ce crește temperatura tratamentului termic avem o modificare a structurii compozitului. Apar maxime noi de difracție. Cea mai evidentă schimbare are loc pentru tratamentul termic efectuat la 700 °C timp de 1 oră. Pentru a evidenția schimbările structurare ce intervin în momentul în care creștem temperatura tratamentului termic de la 400 °C la 700 °C este prezentat un detaliu între 36 și 47 de grade din difractogramele de raze X pentru compactele compozite de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Fe}$ obținute prin tratament termic la 400 și 700 °C. Se poate observa faptul că în cazul tratamentului termic efectuat la 400 °C în zona analizată din difractogramă se identifică maximele de difracție caracteristice pentru două din cele trei faze existente în pulberile utilizate ca materiale de start, hematit și ferită de nichel (Fe_2O_3 și NiFe_2O_4). În cazul probei tratate termic la 700 °C nu se mai identifică în zona analizată nici un maxim al probelor prezente în material după tratamentul termic realizat la 400 °C. În acest caz se identifică în zona analizată maxime de difracție a feritei de fier-magnetit și un maxim de difracție al unei noi faze care se formează, o fază wüstite-FeO.

Formarea acestei faze wüstite are loc doar la o temperatură a tratamentului termic de 700 °C. În schimb formarea feritei de fier începe la o temperatură a tratamentului termic de 500 °C. Este prezentat un detaliu din difractogramele de raze X pentru compactele compozite de tipul NiFe₂O₄+Fe obținute prin tratament termic la 400-700 °C. Presiunea de compactizare a fost de 600 MPa. Ferita de fier se formează în totalitate la o temperatură a tratamentului termic de 600 °C. Între 500 și 600 °C ferita de fier coexistă în compozit alături de ferita de nichel. Așadar, formarea compozitului are loc Fe₃O₄/aliaj Fe-Ni până la 600 °C are loc în două etape. În prima etapă avem o reacție a fierului elemental cu ferita de nichel din care rezultă nichel elemental și ferită de fier și o a doua etapă în care nichelul elemental rezultat reacționează cu fierul rămas nereacționat (datorită cantității sale net superioare feritei de nichel) și formează aliajul Fe-Ni cu structură CVC. Reacțiile care au loc până la o temperatură a tratamentului termic de 600 °C sunt de felul următor:



În cazul tratamentului termic la 700 °C avem o nouă reacție, formarea fazei wüstite prin reacția feritei de fier cu fierul elemental rămas nereacționat conform reacției:



Această reacție a fost așteptată într-o oarecare măsură având în vedere diagrama de fază care prevede faptul că această fază, faza wüstite este faza stabilă la această temperatură.

Investigarea probelor tratate termic s-a realizat și prin microscopie electronică. Imagini realizate cu microscopul electronic de baleiaj pe compactele compozite de tipul NiFe₂O₄ (5 μm)+Fe obținute prin tratament termic la 400 și 700 °C sunt redată. Presiunea de compactizare a fost de 600 MPa. Imaginile au fost realizate în modul SEI (electroni secundari) și în modul BEC (contrast de număr atomic – electroni retroîmprăștiați) la mărimi de x500 și x2.000. Se remarcă zone de fier care sunt înconjurate de zona de oxid. Pentru probele tratate termic la 400 °C este vorba de ferita de nichel, iar în cazul probei tratate termic la 700 °C este vorba despre ferita de fier și oxidul de fier – FeO, faza wüstite. Zonele de fier sunt bine înconjurate de zona de oxid, zone de ferită.

Atribuirea zonelor din compact celor doi constituenți Fe (aliajul Fe-Ni) și oxizilor (ferită de fier și wüstite) în cazul tratamentului termic 700 °C este confirmată și de analizele chimice prin microanaliză cu radiație X - EDX.

Sunt prezentate difractogramele de raze X pentru pulberea de ferită de nichel, pulberea de fier și amestecul NiFe₂O₄ (4 μm)+Fe încălzit în camera de temperatură a difractometrului până la 900 °C cu o rampă de 10 °C/minut. Se remarcă faptul că această încălzire până la 900 °C face ca în material să avem ferită de fier, aliaj Fe-Ni și o fază wüstite. Aceste date sunt în concordanță cu investigațiile DSC.

În sistemul NiFe₂O₄ +Fe aceleași compoziții care au fost supuse tratamentului termic au fost supuse și sinterizării în plasmă. Sunt prezentate difractogramele de raze X pentru compactele compozite de tipul NiFe₂O₄ (4 μm)+Fe obținute prin sinterizare în plasmă. Temperatura de sinterizare în plasmă a variat între 400 și 700 °C, presiunea de compactizare a fost de 20 MPa și timpul de menținere la temperatura de sinterizare de 0 minute. Se remarcă faptul că structura cubică de tip spinel este prezentă în compactele compozite sinterizate independent de temperatura de sinterizare utilizată. Este posibil ca, compoziția structurii spinel să aibă mici variații pe măsură ce crește temperatura de sinterizare. În cazul sinterizării la o temperatură mai mare

de 600 °C în material se identifică și o structură cubică de tip wüstite - FeO. Aceste date sunt în foarte bună corelație cu datele obținute pe compactele presate la 600 MPa și tratate termic.

Evoluția densității compactelor sinterizate SPS în funcție de temperatura de sinterizare pentru compactele compozite de tipul NiFe_2O_4 (4 μm)+Fe. Temperatura de sinterizare în plasmă a variat între 400 și 700 °C, presiunea de compactizare a fost de 20 MPa și timpul de menținere la temperatura de sinterizare de 0 minute este prezentate. Pentru referință sunt date și densitățile teoretice pentru ferita de nichel și fier. Se observă o creștere a densității compactelor sinterizate SPS pe măsură ce temperatura de sinterizare crește. Acest fapt era de altfel ușor de anticipat. S-au obținut densități mai mari comparativ cu densitatea feritei de nichel doar pentru temperaturi de sinterizare mai mari de 500 °C. Pentru restul compactelor densitatea se apropie de densitatea teoretică a feritei de nichel.

Imagini realizate cu microscopul electronic de baleiaj pe compactele compozite de tipul NiFe_2O_4 (4 μm)+Fe obținute prin sinterizare în plasmă sunt redată. Imaginile au fost realizate în modul BEC (contrast de număr atomic – electroni retroîmprăștiați) la mărimi de x1.000. Pentru toate temperaturile de sinterizare prezentate se observă două zone clare: una de culoare deschisă ce corespunde fazei metalice și una de culoare mai închisă ce corespunde feritei. Se mai remarcă faptul zonele de culoare deschisă sunt mărginite de zonele de culoare închisă de ferită. Acest tip de compozit sinterizat am dorit să îl obținem, zona de rezistivitate mai scăzută să fie acoperită cu o fază de rezistivitate mai ridicată, ferită sau oxid. În cazul compactului sinterizat la 700 °C se observă două zone de culoare mai deschisă, una este un aliaj Fe-Ni cu baza fier și cealaltă un aliaj cu Ni-Fe baza Ni.

Certitudinea atribuirii unor zone de culoare deschisă aliajului Ni-Fe cu bază Ni este dată de analiza prin spectroscopie cu radiație X. Se remarcă foarte car dacă se analizează distribuția nichelului faptul că, există insulițe bogate în acest element și în acele zone nu este prezent oxigenul (care este prezent în ferita de nichel și ferita de fier).

Valorile rezistivității electrice pentru compactele NiFe_2O_4 (4 μm)+Fe obținute prin sinterizare în plasmă sunt prezentate. Se remarcă valori ale rezistivităților electrice care sunt net superioare rezistivității electrice a fierului. Rezistivitatea electrică scade odată cu creșterea temperaturii de sinterizare până la temperatura de sinterizare de 600 °C. Creșterea densității duce la această scădere a rezistivității electrice a compactelor. Pentru o temperatură de sinterizare de 700 °C rezistivitatea electrică crește ca urmare a formării faze wüstite care are o rezistivitate foarte mare.

Am schimbat compoziția pentru sinteza de compacte compozite sinterizate și am utilizat $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și Ni_3Fe . Înainte de sinterizarea în plasmă bineînțeles că au fost realizate mai multe analize premergătoare pentru a intui gama de temperatură de sinterizare. Curbele DSC la încălzire până la 900 °C și răcire până la temperatura ambiantă pentru pulberea compozită de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5 μm)+ Ni_3Fe sunt prezentate. Se remarcă un singur eveniment termic major în jurul temperaturii de 560-570 °C și acest eveniment termic este atribuit tranziției magnetice feromagnetice-paramagnetice a compusului intermetalic Ni_3Fe și respectiv tranziției ferimagnetice-paramagnetice a feritei mixte de Ni și Zn. Cele două tranziții sunt apropiate.

Prezența unui singur eveniment termic major sugerează posibilitatea sinterizării acestui tip de compozit cu evitarea reacției în fază solidă între ferita și aliaj. Pentru a confirma acest lucru am realizat și difracții în temperatură în timp real. Este prezentată o imagine 3D cu difractogramele de raze X realizate în timp real până la o temperatură de 900 °C și pentru pulberea compozită de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5 μm)+ Ni_3Fe . Se poate remarcă doar prezența maximelor de difracție caracteristice structurii spinel a feritei mixte de Ni-Zn utilizate și maximele de difracție pentru aliajul Ni_3Fe pe toată gama de temperaturi analizată.

Pentru a avea o imagine mai clara asupra faptului că cei doi componenți nu reacționează pe durata încălzirii în ambele cazuri în figură sunt date difractogramele de raze X pentru pulberea $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5

$\mu\text{m})+\text{Ni}_3\text{Fe}$ omogenizată, supusă tratamentului DSC până la $900\text{ }^\circ\text{C}$ și supusă difracțiilor în temperatură până la $900\text{ }^\circ\text{C}$. Astfel, în difractograme se identifică două maximele structurii spinel și maximele compusului intermetalic Ni_3Fe . Se remarcă doar o îngustare a maximelor de difracție pentru Ni_3Fe după tratamentele la $900\text{ }^\circ\text{C}$, indiciu al creșterii dimensiunii de cristalit. De altfel, în ambele cazuri după încălzire compusului nu mai este în stare nanocristalină.

Sinterizarea pulberilor $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$ omogenizate s-a realizat la mai multe temperaturi. În imaginile de difracție de raze X se identifică doar maximele de difracție pentru $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și Ni_3Fe . Cele două faze nu reacționează pe durata sinterizării independent de temperatură în intervalul $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. Acest lucru indică obținerea cu succes a compactelor compozite de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$ prin sinterizare SPS.

Asemănător cu compozitele sinterizate în plasmă de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Fe}$ și aceste compozite $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și Ni_3Fe au aceeași microstructură. Zonele metalice sunt înconjurate de un strat de ferită.

Hărțile de distribuție ale elementelor chimice Zn, Ni, Fe și O într-o zonă micrometrică a unui compact compozit de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$ sinterizat SPS la $600\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 0 minute sunt prezentate. În zonele de culoare deschisă, zonele metalice se identifică prezența masivă a fierului și a nichelului, aceste elemente sunt componentele compusului intermetalic Ni_3Fe . În zonele de culoare închisă se identifică Oxigen, nichel, fier și zinc, componentele feritei mixte de Ni-Zn. Zonele cu ferită mixtă de Ni-Zn înconjoară zonele în care se regăsește aliajul Ni-Fe.

S-au realizat compacte compozite și utilizând ferita mixtă de Ni-Cu, $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Înainte de sinterizarea propriu zisă s-au realizat investigații prin difracție de raze X în temperatură. Este prezentată o imagine 3D cu difractogramele de raze X realizate în timp real până la o temperatură de $900\text{ }^\circ\text{C}$ și pentru pulberea compozită de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$. Precum în cazul compozitelor în care s-a utilizat ferita mixtă de Ni-Zn și în acest caz, nu se identifică o reacție în fază solidă între componenții pulberii compozite, $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și Ni_3Fe , pe durata încălzirii până la $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Microstructura compactelor sinterizate SPS de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$ este similară cu cea a compozitelor de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$.

Hărțile de distribuție ale elementelor chimice Zn, Ni, Fe și O obținute prin microanaliză cu radiație X într-o zonă micrometrică a unui compact compozit de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) $+\text{Ni}_3\text{Fe}$ sinterizat SPS la $900\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 0 minute sunt prezentate. Se remarcă prezența feritei mixte de Ni-Cu la marginea insulițelor de aliaj Ni-Fe precum în cazul compactelor sinterizate de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{Ni}_3\text{Fe}$

2.2. Rezultate obținute pe pulberi

S-au sintetizat pulberi compozite de tipul ferită mixtă/aliaj prin metoda pe care am utilizat-o în etapa precedentă când am realizat pulberi compozite de tipul pseudo core-shell ferită de nichel/fier (pentru aceste pulberi avem un brevet de invenție trimis la OSIM pentru analiză). Rezultate privind sinteza pulberilor de tipul core-shell utilizând ferita mixtă de Ni-Zn sunt prezentate în cele ce urmează. Sunt prezentate difractogramele de raze X pentru pulberile compozite de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{Ni}_3\text{Fe}$ obținute prin tratament termic la $700\text{ }^\circ\text{C}$ timp de o oră în argon. Înaintea tratamentului termic pulberile au fost omogenizate utilizând acetonă. Pentru referință în aceeași figură sunt prezentate difractogramele pulberilor omogenizate înainte de tratamentul termic. S-au utilizat mai multe rapoarte masice între cei doi componenți. Independent de raportul între cei doi componenți, în difractograme se identifică doar maximele de difracție caracteristice celor două faze, structura cubică de tip spinel - $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și structura cubică CFC – Ni_3Fe .

Sunt prezentate imagini SEM unde se poate observa morfologia pulberii compozite de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (4 μm)+ Ni_3Fe obținută prin tratament termic la 700 °C timp de o oră în argon. Măririi de x200 și x5,000. Se remarcă la mărire de x200 o particulă de aproximativ 400 de micrometri care reprezintă particula compozită cu un miez de aliaj Ni-Fe care este acoperită parțial cu un strat de ferită. Se remarcă particulele fine de ferită care sunt atașate de suprafața particulei mult mai mari de Ni-Fe. Aceste rezultate sunt similare cu cele obținute pe particulele compozite de tipul pseudo core-shell $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Fe}$.

Schimbând tipul de ferită, trecând de la ferita mixtă de Ni-Zn la ferita mixtă de Ni-Cu ($\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) rezultatele sunt similare. Sunt prezentate difractogramele de raze X pentru pulberile compozite de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{Ni}_3\text{Fe}$ obținute prin tratament termic la 700 °C timp de o oră în argon. Înaintea tratamentului termic pulberile au fost omogenizate utilizând acetonă. Nu se identifică nici un alt maxim în afară de maximele feritei de Ni-Cu și aliajului după tratamentul termic la această temperatură. Nu există nici un fel de reacție între faze pentru acest tip de tratament termic, pulberea de tipul core-shell fiind obținută.

Și morfologia pulberii de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 +\text{Ni}_3\text{Fe}$ este similară cu cea obținută pe pulberile compozite $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 +\text{Ni}_3\text{Fe}$ după cum se poate remarcă în figură. Este prezentată morfologia pulberii compozite de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (4 μm)+ Ni_3Fe obținută prin tratament termic la 700 °C timp de o oră în argon.

Hărțile de distribuție ale elementelor chimice Ni, Cu, Fe și O în pulberile $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (4 μm)+ Ni_3Fe tratate termic la 700 °C timp de o oră în argon sunt discutate. Se remarcă concentrații mari de Cu și oxigen pe particulele mici care au aderat la suprafața particulei mai mare, acest lucru indicând prezența particulelor fine de ferită mixtă pe suprafața particulei de sute de micrometri din aliaj Ni-Fe.

3. Concluzii

În cardul acestei etape s-au obținut compacte compozite de tipul ferită aliaj prin sinterizare în plasmă și tratamente termice. Pentru sinteza compactelor compozite de tipul ferită/aliaj s-au utilizat pulberi de tipul core-shell obținute în cadrul etapei din anul precedent. Pentru sinteza compactelor compozite s-au utilizat mai multe tipuri de ferită: NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Compactele compozite au fost de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$, și $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$. Compactele sinterizate în plasmă de tipul $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ își modifică structura prin reacția între componenți începând de la o temperatură de sinterizare de 550°C. Pentru o temperatura de sinterizare de 700 °C avem o reacție totală între ferită de nichel și fier. În urma reacției pe durata sinterizării rezultă ferită de fier, aliaj Ni-Fe și o fază wüstite. În cazul utilizării feritelor mixte de Ni-Zn și Ni-Cu pentru sinteza de compozite sinterizate alături de pulberea de compus intermetalic Ni_3Fe reduce riscul reacției între ferită și faza metalică pe durata sinterizării. În cazul ambelor tipuri de ferită nu s-a remarcat o reacție cu aliajul Ni-Fe, compactele compozite rezultate în urma sinterizării au ca și constituenți doar fazele inițiale. Caracteristicile compactelor compozite sinterizate variază în funcție de tipul de ferită utilizat, cât și în funcție de raportul dintre cele două faze.

De asemenea, s-au obținut cu succes pulberi compozite cu o structură pseudo core-shell de tipul $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$, și $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{Fe}$ prin tratamente termice controlate.

Mențiuni speciale

1. O parte din rezultatele obținute în cadrul prezentei etape a proiectului au făcut obiectul lucrărilor de licență ale celor 2 studenți de la specializarea Știința Materialelor, care fac parte din echipa proiectului (angajați în etapa anterioară).

2. Pentru cererea de brevet nr. a 2014 00700/19.09.2014, OSIM RO130354-A0 a fost acordat brevetul „Procedeu de obținere a unei pulberi nanostructurate de tipul Permalloy (Supermalloy)/Rhometal”, prin Hotararea nr. 4/227 din 29.07.2016 OSIM, anexata la finalul raportului.

BIBLIOGRAFIE

- [1]. R. M. Bozorth, Reviews of Modern Physics, 25 (1953) 42–48.
- [2]. A.T. English, G.Y. Chin, Journal of Applied Physics, 38(3) (1967) 1183- 1187.
- [3]. G. Couderchon, Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique, D2130 (1994) 1-24.
- [4]. B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, New Jersey, 2nd ed., IEEE Press & Wiley, 2009.
- [5]. **B.V. Neamțu, I. Chicinaș**, O. Isnard, I. Ciascai, **F. Popa, T.F. Marinca**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 353 (2014) 6–10.
- [6]. A. Goldman, Modern Ferrite Technology, second ed., Springer, Pittsburgh, USA, 2006.
- [7]. C.W. Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1977.
- [8]. V. F. Tarța, **T. F. Marinca, I. Chicinaș, F. Popa, B. V. Neamțu**, P. Pascuta and A. F. Takacs, Mater. Manuf. Processes vol. 28, p. 933-938, 2013.
- [9]. K. Hirota, M. Obatal, M. Kato, H. Taguchi, Int. J. Appl. Ceram. Technol. vol. 8 p. 1-13, 2011.
- [10]. E. A. Perigo, S. Nakahara, Y. Pittini-Yamada, Y. de Hazan and T. Graule, J. Magn. Magn. Mater. vol. 323, p. 1938-1944, 2011.
- [11]. P. Kollár, Z. Birčáková, J. Füzér, R. Bureš and M. Fáberová, J. Magn. Magn. Mater. vol. 327, p. 146–150, 2013.
- [12]. H. Shokrollahi and K. Janghorban, J. Magn. Magn. Mater. vol. 313, p. 182–186, 2007.
- [13]. G. Xie, H. Kimura, D. V. Louzguine-Luzgin, H. Men and A. Inoue, , Intermetallics vol. 20, p. 76-81, 2012.
- [14]. M. Strečková, L. Medvecký, J. Füzér, P. Kollár, R. Bureš and M. Fáberová, Mater. Lett. vol. 101, p. 37-40, 2013.
- [15]. **T.F. Marinca, B.V. Neamțu, I. Chicinaș**, O. Isnard, IEEE Transaction on Magnetics, 50(4) (2014) 2800604.
- [16]. **T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, V.F. Tarța, P. Pascuta, A.F. Takacs, I. Chicinaș**, Applied Surface Science, 285P (2013) 2-9.
- [17]. **I. Chicinaș, T.F. Marinca, B.V. Neamțu**, P. Pascuta, V. Pop, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 118 (2014) 1269–1275.

Director proiect,
Prof.dr.ing.fiz. Ionel Chicinaș



HOTĂRÂRE NEPUBLICATĂ

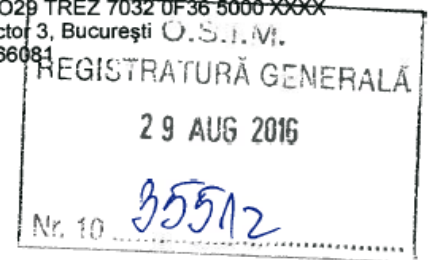
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

OSIM



Prezenta hotărâre se comunică la:
UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN
CLUJ-NAPOCA,
 STR.MEMORANDUMULUI NR.28, 400114,
 CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

Cont IBAN: RO25 TREZ 7032 UF36 5000 XXXX
 Trezoreria Sector 3, București O.S.I.M.
 Cod fiscal: 4266081



HOTĂRÂREA Nr. 4.1224 din 29.07.2016

Comisia de examinare de specialitate din Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci compusă din:
 Președinte: ing. Vlădescu Catrinel
 Examinator: dr. ing. Arghirescu Marius
 Examinator: ing. Dumitru Vlad Gabriel
 analizând dosarul cererii de brevet de invenție
 (21) Nr.: a 2014 00700 (22) Data de depozit: 19/09/2014
 (54) Titlul: PULBERE NANOSTRUCTURATĂ DE TIPUL PERMALLOY (SUPERMALLOY) RHOMETAL ȘI
 PROCEDEU DE OBTINERE
 (71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA, CLUJ-NAPOCA, RO
 (72) Inventatori: CHICINAȘ IONEL, CLUJ-NAPOCA, RO; MARINCA TRAIAN FLORIN, CLUJ-NAPOCA,
 RO; POPA FLORIN, HUEDIN, RO; NEAMȚU BOGDAN VIOREL, COMUNA TEREBEȘTI, RO
 pentru motivele prezentate pe verso, în temeiul art.27 alin. (1) din Legea nr.64/1991 privind brevetele de invenție,
 republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.613 din 19 august 2014,

HOTĂRĂȘTE:

Se acordă brevet pentru invenția cu titlul:
 (54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI PULBERI NANOSTRUCTURATE DE TIPUL
 PERMALLOY (SUPERMALLOY)/RHOMETAL
 Titular (73) UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA, STR.MEMORANDUMULUI NR.28,
 400114, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO



Președinte,
 ing. Vlădescu Catrinel

Examinator: dr. ing. Arghirescu Marius

Examinator: ing. Dumitru Vlad Gabriel

1. Prezenta hotărâre de acordare a brevetului de invenție are efecte începând cu data publicării mențiunii acesteia în Buletinul Oficial de Proprietate Industrială - BOPI [Art.27 alin.(9)].
2. Mențiunea hotărârii de acordare a brevetului de invenție se publică în BOPI-Secțiunea Invenții, cu condiția plății taxei de publicare, tipărire și eliberare a brevetului de invenție, în termen de 4 luni de la data comunicării prezentei [Art.27 alin.(6) și (7)]. În cazul neplătii taxei menționate, cererea de brevet de invenție este considerată retrasă, iar brevetul este considerat ca nefiind acordat [Art.27 alin.(8)].
3. Prezenta hotărâre poate fi contestată la OSIM în termen de 3 luni de la comunicare [Art.48 alin.(1)], cu condiția plății taxei legale.

Strada Ion Ghica nr. 5, Sector 3, Cod 030044, București
 Telefon centrală: + 40-21-306.08.00 01 02 ... 28 29
 Fax: + 40-21-312.38.19
 E-mail: office@osim.ro
 www.osim.ro

