

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYIAI
Facultatea de Fizică



Maria Simona Guțoiu

Rezumatul tezei de doctorat

Proprietăți structurale și magnetice ale materialelor de
tip dur/moale cuplate prin schimb

Coordonator Științific:
Prof. dr. Viorel Pop

Cluj-Napoca
2011

Cuprinsul tezei de doctorat

Introducere	1
Capitolul 1 Materiale magnetice	
1.1 Materiale magnetic moi.	3
1.2 Materiale magnetic dure.	7
1.3 Materiale magnetice cuplate prin schimb.	12
1.3.1 Nanocompozite de tip: SmCo_5/Fe , $\text{SmCo}_5/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$.	16
1.3.2 Nanocompozite de tipul: $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + fază moale pe bază de Fe.	24
Capitolul 2 Tehnici și metode experimentale	
2.1 Tehnici experimentale de preparare a probelor.	32
2.1.1 Cuptorul cu arc electric și cuptorul cu inducție.	32
2.1.2 Măcinare mecanică uscată.	35
2.1.3 Tratamente termice.	39
2.2 Metode de studiu.	40
2.2.1 Difracția de raze X.	40
2.2.2 Analiza calorimetrică diferențială.	43
2.2.3 Microscopia electronică de baleaj (SEM).	44
2.2.4 Măsuratori magnetice. Magnetometrul cu probă vibrantă și magnetometrul cu extracție din câmp.	45
2.2.4.1 Magnetometrul cu probă vibrantă	46
2.2.4.2 Magnetometrul cu extracție axială a probei din câmp magnetic.	47
Capitolul 3 Elaborarea probelor	
3.1 Prepararea fazelor magnetic dure, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	49
3.2 Prepararea pulberilor fazelor magnetic moi, $\alpha\text{-Fe}$ și dure de tip $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	50
3.3 Prepararea pulberilor nanocompozite de tip $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + x\% \text{Fe}$ ($x = 10, 22$)	51
3.4 Tratamente termice aplicate.	51
Capitolul 4 Influența condițiilor de măcinare și a tratamentelor termice asupra proprietăților cristalografice și magnetice a fazelor magnetic moi, Fe și dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	

4.1	Evoluția structurii și microstructurii fazei magnetic dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ funcție de condițiile de măcinare și tratament termic.	53
4.2	Evoluția structurii și microstructurii fazei magnetic moi, Fe funcție de condițiile de măcinare și tratament termic.	59
4.3	Studiul prin microscopie electronică de baleaj a microstructurii fazei magnetic dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	64
4.4	Evoluția comportamentului magnetic al fazei magnetic dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.	66
4.5	Evoluția comportamentului magnetic al fazei magnetic moi, Fe.	72
4.6	Studiu comparativ al gradului de cristalizare al Fe și al fazei magnetic dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ funcție de timpul de tratament termic	74
4.7	Concluzii.	76

Capitolul 5 Influența condițiilor de măcinare și a tratamentelor termice asupra proprietăților cristalografice și magnetice ale nanocompozitului $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + x$ % masice $\alpha\text{-Fe}$ (unde $x = 10$ sau 22 , $\text{R} = \text{Nd}$, $\text{Nd}+\text{Dy}$).

5.1.	Evoluția structurii și microstructurii nanocompozitului magnetic, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10$ masice % $\alpha\text{-Fe}$ funcție de condițiile de măcinare și tratament termic.	78
5.2.	Evoluția structurii și microstructurii nanocompozitului magnetic $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 22$ % masice $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{R} = \text{Nd}$, $\text{Nd}+\text{Dy}$), funcție de condițiile de măcinare și tratament termic.	87
5.3.	Studiul comportării magnetice și a cuplajului prin schimb interfazic în nanocompozitul magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10$ % masice $\alpha\text{-Fe}$.	93
5.4.	Studiul comportării magnetice și a cuplajului prin schimb interfazic în nanocompozitul magnetic $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 22$ % masice $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{R} = \text{Nd}$, $\text{Nd}+\text{Dy}$).	103
5.5.	Studiu comparativ al nanocompozitelor de tip $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + x$ % masice $\alpha\text{-Fe}$ (unde $\text{R} = \text{Nd}$ sau $\text{Nd}+\text{Dy}$ iar $x = 10$ sau 22)	114
5.6.	Concluzii	119

Concluzii generale si perspective 121

Bibliografie 123

Listă de lucrări 128

Cuvinte cheie: nanocompozite magnetice, măcinare mecanică, histereze, tratamente termice de scurtă durată, cuplaj prin schimb.

Introducere

O dată cu dezvoltarea societății umane a crescut și interesul oamenilor în înțelegerea și utilizarea în diferite aplicații practice a unor fenomene naturale precum cele legate de magnetism și comportamentul magnetic al substanței. Mult timp de la descoperirea lor, fenomenele magnetice au fost studiate doar la scară macroscopică și numai în ultimul secol fenomenele magnetice la scară atomică au fost studiate și înțelese. Interacțiunile de schimb, interacțiunile momentelor magnetice cu câmpul cristalin și cuplajul relativistic spin-orbită, ce reprezintă fenomene magnetice la scară atomică au fost intens exploatare în magneți permanenți pe bază de compuși intermetalici ai metalelor de tranziție 3d cu pământuri rare, R, (magneți de tip Sm-Co sau $R_2Fe_{14}B$). Obținerea unor materiale magnetice performante, fie că este vorba de materiale magnetice dure sau materiale magnetice moi, presupune materiale cu proprietăți magnetice intrinseci deosebite (magnetizari la saturație, temperaturi Curie, constanta de anizotropie, constanta de magnetostricțiune etc). Materialele magnetice nanocristaline/nanostructurate prezintă proprietăți magnetice interesante atât din punct de vedere al cercetărilor fundamentale cât și pentru aplicații. Acestea joacă un rol important în domeniul materialelor magnetice dure și moi. Calculele teoretice arată că prepararea unor compozite de tip dur/moale cu dimensiuni de cristalite sau straturi subțiri de ordinul nanometrilor, ar permite exploatarea concomitentă a atuurilor celor două clase de materiale magnetice: anizotropie mare - materiale magnetice dure - și magnetizări importante - materiale magnetice moi. Rezultă astfel o nouă clasă de materiale magnetice dure, și anume materialele magnetice nanocompozite de tip dur/moale sau spring magnet. Dezvoltarea tehnicilor de obținere și a metodelor de studiu au condus la descoperirea și înțelegerea unor fenomene noi ce caracterizează aceste materiale, cum este cel al cuplajului prin schimb interfazic.

Produsul energetic promițător obținut în cazul materialelor nanocompozite bazate pe sistemul Nd-Fe-B, indică aceste materiale ca fiind candidați potențiali pentru obținerea unor materiale magnetice dure performante. Lucrarea propune studiul materialelor nanocompozite $R_2Fe_{14}B + x\%$ masice α -Fe (unde $x = 10$ sau 22 , $R = Nd, Nd+Dy$) precum și studiul separat al fazelor componente: faza magnetic dură, $Nd_2Fe_{14}B$ și faza magnetic moale, α -Fe. Probele au fost obținute prin măcinare mecanică și supuse ulterior tratamentelor termice. Măcinarea permite obținerea de pulberi omogene de dimensiuni nanometrice. Au fost propuse două tipuri de tratamente termice – tratamente termice clasice și tratamente termice de scurtă durată. Prin ambele moduri de tratament termic s-a urmărit refacerea structurii cristaline a fazei dure fără a conduce la creșterea excesivă a dimensiunilor de cristalite a fazei moi.

Lucrarea este structurată pe cinci capitole, încheindu-se cu un capitol ce conține concluziile generale și perspectivele. În primul capitol al lucrării am prezentat principalele clase de materiale magnetice și proprietățile specifice fiecăreia. În cadrul materialelor magnetice întărite prin schimb au fost prezentate materialele de tip SmCo_5 /fază magnetic moale pe bază de Fe și $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ /fază magnetic moale pe bază de Fe.

Cel de-al doilea capitol conține o scurtă prezentare a principalelor metode de obținere a materialelor studiate în această lucrare precum și metodele de studiu utilizate.

Capitolul trei prezintă în detaliu metodologia de realizarea a pulberilor fazelor magnetic moi și dure, precum și a pulberilor magnetice nanocompozite $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$. Sunt detaliate aspectele tehnice legate de modul de efectuare a tratamentelor termice.

Proprietățile cristalografice determinate prin măsurători de difracție de raze X, XRD, evoluția microstructurii determinată prin XRD și microscopie electronică de baleaj și proprietățile magnetice determinate prin măsurători de histereză a fazelor magnetic dure și moi sunt descrise în capitolul patru. În vederea determinării condițiilor optime de tratament termic au fost efectuate măsurători de calorimetrie diferențială în care s-au urmărit transformările structurale și microstructurale ale probelor studiate.

Ultimul capitol al lucrării prezintă studiul influenței pe care o are structura și microstructura materialelor magnetice nanocompozite asupra cuplajului de schimb interfazic dintre faza magnetic dură și faza magnetic moale. Au fost prezentate studiul proprietăților structurale și magnetice a patru seturi de probe; două rapoarte diferite între faza dură și cea moale (10 și 22 % procente masice α -Fe) și două tipuri diferite de tratamente termice (tratamente termice clasice și tratamente termice de scurtă durată).

Lucrarea se încheie cu prezentarea concluziilor generale și a perspectivelor de studiu în domeniul abordat. Sunt reliefate principalele concluzii ale cercetării, fiind subliniate efectele măcinărilor și tratamentelor termice asupra evoluției structurii, microstructurii și comportamentului magnetic al probelor. Lista cu articolele publicate în reviste de specialitate și/sau prezentate la conferințe internaționale sau naționale este dată la sfârșitul lucrării.

Capitolul 1

MATERIALE MAGNETICE

În cadrul capitolului sunt prezentate principalele clase de materiale magnetice (materiale magnetice moi, materiale magnetice dure și materiale magnetice întărite prin schimb) precizându-se proprietățile magnetice specifice și utilitatea acestora în aplicații.

1.1. Materiale magnetice moi

Materialele magnetice moi sunt acele materiale care sunt ușor de magnetizat și demagnetizat, prezentând câmpuri coercitive mici și permeabilități mari, fiind caracterizate de o mobilitate ridicată a pereților de domenii magnetice. Pentru anumite aplicații, materialele magnetice moi trebuie să prezinte inducție la saturație (B_s) mare, temperaturi Curie (T_c) ridicate și conductivitate electrică mică. Fazele magnetice moi sunt caracterizate de o anizotropie magnetocristalină slabă, impusă, în primul rând, de structuri cristaline cu o simetrie înaltă (cubice).

Principalele clase de materiale magnetice moi sunt următoarele:

- A. Materiale magnetice moi pe bază de fier,
- B. Materiale magnetice moi fier-nichel și fier-cobalt,
- C. Ferite moi,
- D. Materiale magnetice moi amorfe.

1.2 Materiale magnetice dure

Materialele magnetice dure se caracterizează prin inducție remanentă și câmpuri coercitive mari și prin cicluri de histerezis largi. Valorile coercivității acestui tip de materiale sunt cuprinse între 10^2 și 10^6 A/m. Alături de coercivitatea ridicată, utilizarea în practică a acestor materiale impune valori mari ale temperaturilor Curie, T_c , inducției remanente, B_r , și produsului energetic maxim, $(BH)_{max}$.

Anizotropia magnetică este factor intrinsec care condiționează obținerea unor coercivități mari. Funcție de tipul de anizotropie, de formă sau magnetocristalină, s-au produs două tipuri de magneți permanenți. Din prima categorie, în care anizotropia este dată de forma

particulelor, fac parte magneții permanenți de tip AlNiCo sau cei din oțel. Cea de-a doua categorie, bazată pe anizotropie magnetocristalină, cuprinde magneții permanenți din ferite dure și magneții permanenți pe bază de pământuri rare.

Dezvoltarea tehnicilor de obținere a pământurilor rare în stare pură precum și a unor metode de topire în vid sau gaz inert au condus la investigarea unor noi tipuri de ***aliaje bazate pe pământuri rare și metale de tranziție 3d***. Printre elementele de aliere cu pământuri rare se remarcă metalele de tranziție: Mn, Fe, Co, Ni și Cu. Din 1983 [6] s-a dezvoltat o nouă clasă de magneții pe bază de fier, magneții permanenți de tip $R_2Fe_{14}B$. Magneții obținuți putând fi atât în stare cristalină cât și amorfă. Un avantaj important al magneților pe bază de Fe îl constituie costul de producție scăzut. Comportamentul magnetic al compușilor de tip $R_2Fe_{14}B$ se manifestă printr-un cuplaj paralel între momentele magnetice ale fierului și pământurilor rare ușoare respectiv un cuplaj antiparalel în cazul momentelor pământurilor rare grele și momentele fierului [6].

1.3. Materiale magnetice cuplate prin schimb

La începutul anului 1991, Kneller et al. [11] au arătat că un amestec de faze magnetice nanogranulare dure ($Nd_2Fe_{14}B$) și moi ($Fe_3B/\alpha-Fe$), cuplate prin interacțiuni de schimb pot duce la un produs energetic maxim $(BH)_{max}$ de 200 KJ/m^3 , crescând interesul asupra studiului acestor compuși. Înțelegerea conceptului de „cuplaj prin schimb” [11] conduce la noi căi de obținere a materialelor magnetic dure cu performanțe ridicate. Asociind coercivitatea importantă a fazei magnetic dure cu magnetizarea ridicată a fazei magnetic moi se obține o nouă clasă de materiale cu o valoare ridicată a produsului energetic. Alături de un produs energetic important trebuie să se urmărească în același timp o creștere a stabilității termice prin temperaturi Curie ridicate, care asigură o funcționare stabilă la temperatura de utilizare și o îmbunătățire a rezistenței la coroziune, în special importantă pentru magneții care lucrează într-un climat cald și umed. Trebuie să se aibă în vedere și modificările microstructurale ale materialului.

Materialele obținute în urma unui cuplaj prin schimb al nanocristalitelor fazelor magnetic moi și dure sunt cunoscute sub denumirea de magneți cuplați prin schimb sau pe scurt *spring magneti* [11,12,13-19]. În magneții de tip spring-magnet, coercivitatea fazei magnetic moi se realizează în urma interacțiunii de schimb interfazic cu faza magnetic dură, puternic anizotropă. Cuplajul prin schimb ar putea genera un produs energetic de până la 795

kJ/m^3 [20], ceea ce este cu mult superior valorii energiei specifice maxime, $(BH)_{\max}$, obținută în magneții actuali prezenți pe piață. Calculul făcut de Skomski [106] pe magneți nanocompoziți de tip $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ arată posibilitatea obținerii unei energii specifice maxime de 1090 kJ/m^3 .

Datorită metodelor neconvenționale de preparare, dificil de reprodus la nivel industrial, materialele nanocompozite dure nu au prezentat un interes direct iar impactul economic al acestora s-a dovedit a fi, o perioadă, parțial neglijat. Grație evoluției tehnicilor de preparare, a performanțelor deosebite ale nanomaterialelor magnetice și a cerințelor pieții, constatăm un interes crescând al producătorilor de materiale magnetice pentru noile tehnologii de producere și implementare a acestor materiale. Din punct de vedere aplicativ, cel mai important parametru pentru un magnet permanent este reprezentat de $(BH)_{\max}$.

Alierea/măcinarea mecanică a fost intensiv utilizată pentru prepararea diferitelor faze metastabile care prezintă proprietăți magnetice interesante, inclusiv cuplaj inter-fazic prin schimb [41-50]. În aceste sisteme au fost raportate energii magnetice relativ mari de 326 kJ/m^3 [36]. Influența măcinării și a tratamentelor termice asupra comportării structurale și magnetice a nanocompozitelor magnetice pe bază de Fe (fază moale) și faze dure ale compușilor intermetalici cu pământuri rare pune în evidență importanța *structurii și microstructurii* asupra *tăriei cuplajului de schimb* dintre faza dură și faza moale [33, 51-55].

Capitolul 2

TEHNICI ȘI METODE EXPERIMENTALE

Capitolul conține o scurtă prezentare a tehnicilor de preparare și a tratamentelor termice utilizate la obținerea nanocompozitelor $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ studiate. De asemenea, sunt prezentate și metodele de investigare structurală și magnetică.

Capitolul 3

ELABORAREA PROBELOR

3.1 Prepararea fazelor magnetice dure, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

La elaborarea fazelor magnetic dure au fost utilizate elemente chimice de puritate mai bună de 99,9%. S-au făcut calculele pentru compozițiile dorite, ținând seama de proporțiile componentilor din material.

Datorită avidității mari a pământurilor rare pentru oxigen, aliajele au fost preparate prin topire în cuptorul cu arc electric în atmosferă protectoare de argon. Pentru asigurarea unei atmosfere de lucru cât mai curate, incinta a fost vidată de mai multe ori și umplută de fiecare dată cu argon. Înainte de topirea probelor, a fost topită o bucată de titan (la temperaturi ridicate titanul fiind avid de oxigen) cu scopul curățării incintei de impurități eventuale de oxigen. La prepararea probelor s-a procedat la topiri repetate pentru a asigura o bună omogenizare a acestora. În unele cazuri s-a procedat la o omogenizare suplimentară prin topirea în cuptorul cu inducție.

În vederea omogenizării structurale, probele obținute prin topire au fost supuse unui tratament termic îndelungat. Temperatura de tratament termic a fost de 1223 K, timpul de tratament termic a fost de 72 de ore, tratamentul efectuându-se sub vid înalt de 10^{-6} mbar.

3.2 Prepararea pulberilor fazelor magnetic moi, α -Fe, și dure de tip $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Pulberile fazei magnetic moi, α -Fe respectiv dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ au fost obținute prin măcinare mecanică utilizându-se o moară planetară Fritsch de tip Pulverisette 4 cu două boluri care permit lucrul în atmosferă controlată. Rotația bolurilor este în sens contrar rotației platoului. A fost folosit următorul regim de viteze: viteza de rotație a bolurilor $\omega = -900$ rot/min și viteza de rotație a platformei $\Omega = 333$ rot/min.

Măcinarea s-a realizat în boluri de oțel tratat termic, având un volum de 80 ml. Un bol a fost folosit pentru măcinarea pulberilor fazei magnetic moi din pulbere de fier comercial NC 100.24 având dimensiunea particulelor sub $40 \mu\text{m}$. Cel de-al doilea bol a fost folosit pentru obținerea pulberilor de fază magnetic dură $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Alături de pulberea de Fe respectiv de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, au fost introduse în fiecare bol un număr de 15 bilele de măcinare în raport masic cu materialul de măcinat de 10:1. Umplerea bolurilor s-a efectuat într-o boxă cu atmosferă controlată (argon), asigurându-se astfel o atmosferă de argon în interiorul bolurilor.

Măcinarea s-a efectuat timp de 12 ore, luându-se eșantioane de probă la 1, 2, 4, 6, 8 și 12 ore, fiecare eșantion având o masă de aproximativ 0,5 g. Pulberile astfel obținute au fost tratate termic la temperaturile de 500, 550 și 600 °C – tratamente termice clasice și respectiv la temperatura de 800 °C – tratamente termice de scurtă durată.

3.3 Prepararea pulberilor nanocompozite de tip $R_2Fe_{14}B + x\% Fe$ ($x = 10, 22$)

Prepararea probelor compozite a constat în co-măcinarea fazelor magnetic dure, $R_2Fe_{14}B$, cu faza magnetic moale, pulbere de α -Fe. După măcinarea preliminară, timp de 2 ore a fazelor dure, a fost adăugată faza moale, α -Fe sub formă de pulbere, cu dimensiunea pulberii sub 40 μm , în concentrație masică de 10% și respectiv 22%. Măcinarea amestecului s-a efectuat timp de 4, 6, 8 și 12 h. Raportul masic de măcinare pulbere/bile a fost de 1/10. Condițiile tehnice de măcinare au fost identice cu cele folosite la măcinarea fazelor moi și dure separat.

3.4 Tratamente termice aplicate

Prima tehnică de tratament termic –*clasică* sau de *lungă durată* – a constat în tratatrea probelor la temperaturii de 500 – 600 °C timp de 1.5 h până la 14 h, respectiv la 800 °C timp de 5 minute. În continuare vom utiliza notația TT pentru a ne referi la tratamente termice și notația TTC, pentru a ne referi la tratamentele termice clasice.

A doua tehnică de tratament termic, tratamente termice rapide, constituie o modalitate nouă de tratament termic prin care se încearcă studierea influenței pe care o are tratamentul termic asupra proprietăților cristalografice și magnetice ale probelor obținute prin măcinare. Au fost efectuate tratamente termice la temperaturi cuprinse între 700 și 800 °C. Timpul de tratament termic a fost de scurtă durată fiind cuprins între 0,5 și 3 minute, de aici și denumirea de *tratamente termice de scurtă durată*. În continuare în lucrare vom utiliza notația TTS referindu-ne la tratamente termice de scurtă durată.

Capitolul 4

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE MĂCINARE ȘI A TRATAMENTELOR TERMICE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR CRISTALOGRAFICE ȘI MAGNETICE A FAZELOR MAGNETIC MOI, Fe, ȘI DURE, $Nd_2Fe_{14}B$

Primele noastre studii [33, 54, 95, 96] realizate pe nanocompozite de tip $R_2Fe_{14}B/\alpha\text{-Fe}$ indică un slab cuplaj de schimb dintre faza magnetic moale și faza magnetic dură. O posibilă cauză poate fi cristalinitatea scăzută a fazei magnetic dure, pe de o parte și creșterea cristalitelor fazei magnetic moi, peste limita condiției de realizare a cuplajului de schimb, pe de altă parte. Cheia în vederea rezolvării acestei situații poate consta în determinarea modului și condițiilor optime de tratament termic care să rezolve cele două probleme. Prin aceste condiții se urmărește refacerea cât mai bună a cristalinității fazei magnetic dure fără a conduce la o creștere excesivă a cristalitelor fazei magnetic moi. Pentru corelarea ambelor cerințe s-a impus un studiu separat al celor două faze urmărindu-se evoluția acestora în urma măcinării și a TT [97].

4.1 Evoluția structurii și microstructurii fazei magnetic dure, $Nd_2Fe_{14}B$ funcție de condițiile de măcinare și tratament termic

Paragraful prezintă influența procesului de măcinare și a tratamentelor termice asupra proprietăților cristalografice ale fazei magnetic dure $Nd_2Fe_{14}B$. Evoluția structurală în urma procesului de măcinare este prezentată în figura 4.1. Se constată că lărgimea maximelor de difracție crește cu creșterea timpului de măcinare devenind neidentificabile la timpi mari de măcinare. Această evoluție poate fi atribuită câtorva efecte ce sunt induse prin măcinare: apariția tensiunilor interne, diminuarea dimensiunilor de cristaliță, apariția defectelor și distrugerea structurii de tip 2:14:1. Prezența în difractogramă a maximelor de difracție corespunzătoare fazei de fier poate fi explicată prin existența acestuia în foarte mică proporție și în proba de start și de eventuale contaminări de la boluri și bile.

În vederea stabilirii temperaturilor optime de tratament termic, am efectuat măsurători calorimetrice. Curba de analiză termică diferențială obținută pentru proba măcinată 6 h este prezentată în figurile 4.2. În cazul curbelor de încălzire este observat maximum exotermic la temperaturi peste 200 °C ce este atribuit detensionării structurii cristaline. În jurul temperaturii de 550 °C este semnalată prezența maximumului exotermic corespunzător procesului de recristalizare a fierului și a fazei Fe_3B ; în timp ce în jurul temperaturii de 700 °C este vizibil începutul maximumului corespunzător procesului de recristalizare a fazei magnetic dure, $Nd_2Fe_{14}B$. Pe curbele de răcire este semnalată o singură transformare, înainte de 300 °C, ce este atribuită transformării structurale din jurul temperaturii Curie, T_c , a fazei $Nd_2Fe_{14}B$.

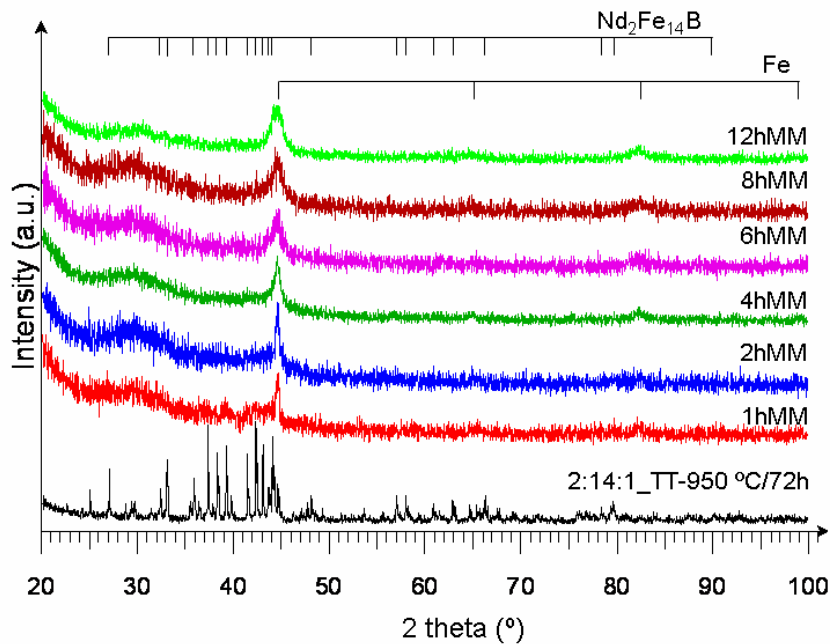


Figura 4.1 Difractogramele de raze X pentru faza magnetică dură $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinată între 1 și 12 h, obținute cu un difractometru cu radiație $\text{Cu K}\alpha$. Pentru comparație este readată și difractograma probei de start (proba masivă).

Pornind de la curbele DSC am hotărât să efectuăm două tipuri de TT: a) *tratamente termice clasice*, TTC, efectuate în jurul temperaturii de 500 – 600 °C timp de 2 h și b) *tratamente termice de scurtă durată*, TTS, între 700 și 800 °C pentru timpi de 0,5 – 3 min.

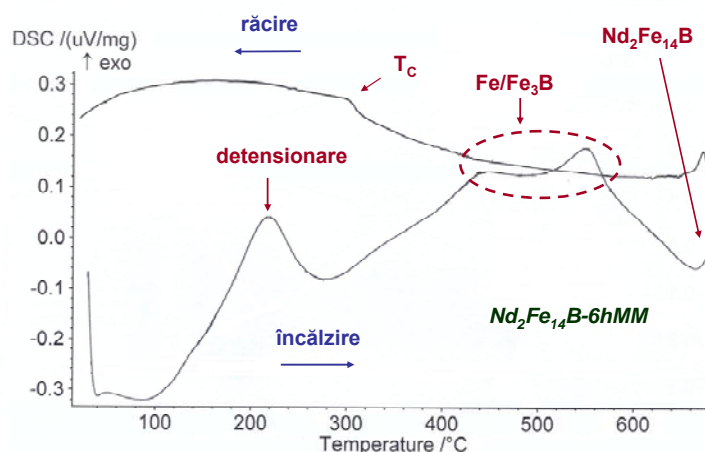


Figura 4.2 Curbele DSC obținute pentru proba $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinată 6 h

Prezentăm în figura 4.3 evoluția structurală a fazei magnetic dure măcinată 12 h și tratată termic la temperaturile de 500, 550 și 600 °C timp de 2 h, pentru comparație este redată

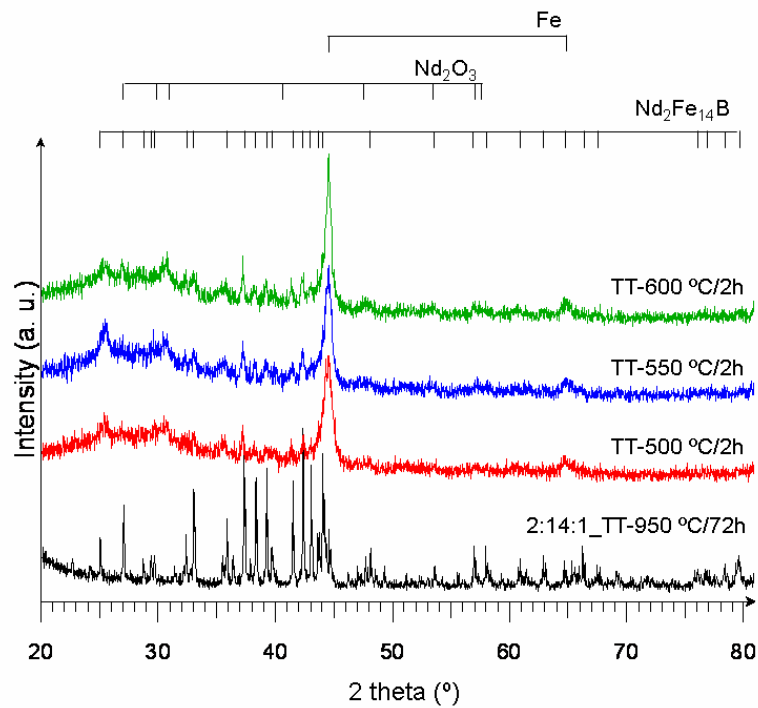


Figura 4.3. Difractograma probei Nd₂Fe₁₄B măcinată 12 h și tratată termic static la temperaturile și timpii indicați pe figură. Pentru comparație este redată și difractograma probei de start. Difractogramele au fost obținute cu un difractometru ce folosește radiația K α a Cu.

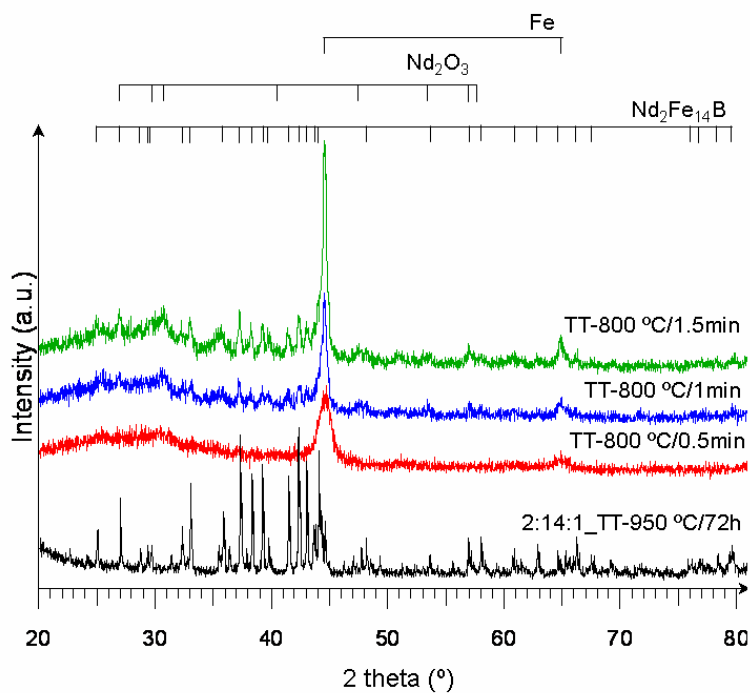


Figura 4.4. Difractogramele probei Nd₂Fe₁₄B măcinată 12 h și tratată termic la temperaturile și timpii indicați pe figură. Pentru comparație este redată și difractograma probei de start. Difractogramele au fost obținute cu un difractometru ce folosește radiația K α a Cu.

și difractograma probei de start. Se poate observa că pe măsură ce temperatura de TT crește, așa cum este și firesc, cristalinitatea probei crește, maximele corespunzătoare fazei dure fiind mai bine conturate și îngustându-se.

Difractogramele probelor supuse unui TTS la temperatura de 800 °C la timpi de 0,5 minute, 1 minut, 1,5 minute sunt prezente în figura 4.4. Pentru comparație este redată și difractograma probei de start tratată la 950 °C timp de 72 h. Se observă că TT timp de 0,5 minute nu a condus la recuperarea cristalinității fazei, maximele corespunzătoare structurii 2:14:1 fiind neidentificabile. Cele mai bine conturate maxime de difracție corespunzătoare acestei faze și care prezintă și lărgimea cea mai mică apar în cazul probei tratată timp de 1,5 minute, indicând o bună structurare a fazei 2:14:1 și un început de recrystalizare a Fe.

4.2 Evoluția structurii și microstructurii fazei magnetic moi, Fe, funcție de condițiile de măcinare și tratament termic

Paragraful prezintă evoluția structurală și microstructurală a fazei magnetic moi obținută în urma măcinării și tratamentelor termice. Efectele induse în urma măcinării fazei magnetic moi, Fe sunt similare cu cele induse în urma măcinării fazei magnetic dure. TTC efectuate conduc la rearanjarea atomilor în structura cubică cu volum centrat a Fe și la posibile efecte de recrystalizare. Dimensiunile de cristalite calculate cu formula Scherrer (ecuația 4.1.) [94] pentru maximul de difracție de la aproximativ 106° (d aproximativ 1,434 Å), radiație de Cr, sunt prezente în tabelul 4.1. Formula Scherrer are următoarea expresie:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

unde β reprezintă lărgimea liniei de difracție, θ unghiul (unghiul Bragg) și λ lungimea de undă, a radiației X.

Tabelul 4.1 Dimensiunile cristalitelor calculate cu formula Scherrer pentru Fe, măcinat 12 h și tratat termic la diferite temperaturi timp de 2 h.

Temperatura de tratament termic (°C)	Timpul de tratament termic (ore)	FWHM (°)	D (nm)
500	2	1,27	19 (±2)
550	2	1,25	19 (±2)
600	2	1,15	31 (±2)

Creșterea temperaturii de tratament de la 500 la 550 °C nu conduce la o creștere semnificativă a dimensiunilor de cristalite. În schimb, TT efectuat la 600 °C conduce la

creșterea netă a dimensiunii de cristalite la valoarea de aproximativ 31 nm. Evoluția dimensiunilor de cristalite poate fi dată de faptul că temperaturile de 500 respectiv 550 °C sunt apropiate sau sub temperatura corespunzătoare procesului de recristalizare a Fe, în timp ce temperatura de 600 °C este peste temperatura de recristalizare a Fe, figura 4.2.

Difractogramele probelor măcinate 12 h și tratate la temperatura de 800 °C la timpi cuprinși între 0,5 și 2 minute, sunt prezentate în figura 4.5. Pentru comparație este redată și difractograma probei de start. Radiația utilizată de difractometru este radiația $K\alpha$ a Cr. De asemeni este prezentată și difractograma probei măcinate timp de 12 h și netratată termic, radiația utilizată în acest caz fiind radiația $K\alpha$ a Cu. Dimensiunea cristalitelor calculate pentru maximum de difracție menționat anterior sunt redată în tabelul 4.2. Mărimea cristalitelor este mai mare decât în cazul tratamentului static la 500 sau 550 °C, constatându-se o dublare a acestora când trecem de la 1,5 la 2 minute de TT.

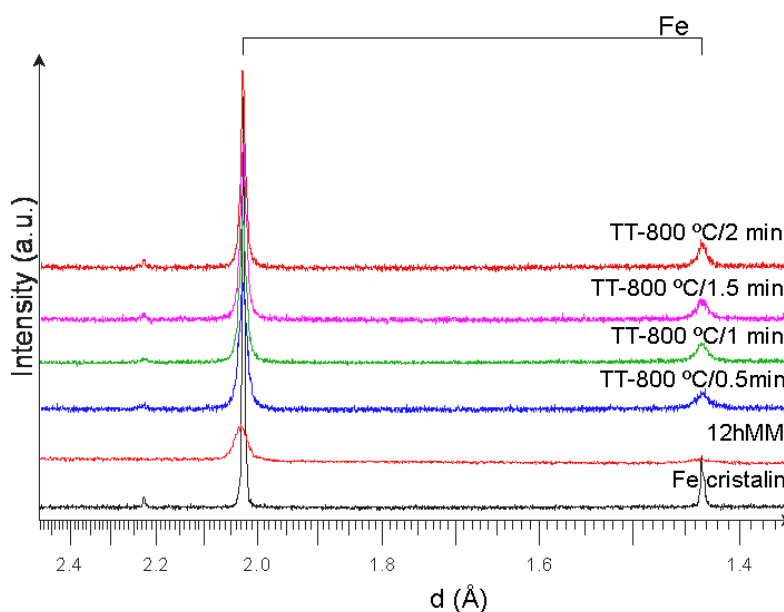


Figura 4.5. Difractogramele probelor de Fe măcinate 12 h și tratate la 800 °C la timpi cuprinși între 30 de secunde și 2 minute. Pentru comparație este redată și difractograma probei Fe cristalin.

Tabelul 4.2 Dimensiunile de cristlitate calculate cu formula Scherrer pentru Fe măcinat 12 h și tratat termic la temperatura de 800 °C la timpii indicați

Temperatura de tratament termic (°C)	Timpul de tratament termic (minute)	FWHM (°)	D (nm)
800	1,0	1,13	22 (± 2)
	1,5	1,01	25 (± 2)
	2,0	0,64	49 (± 2)

4.4 Evoluția comportamentului magnetic al fazei magnetic dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Rezultatele obținute în urma măsurătorilor magnetice sunt în concordanță cu rezultatele structurale și microstructurale obținute prin difracție de raze X. Figura 4.6 prezintă histerezele probelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinate 12 h și TT la temperatura de 800 °C la timpuri cuprinși între 0,5 și 3 minute. Prin efectuarea TT, se constată creșterea coercivității de la 0,03 T la 0,40 T. Observăm o întărire a coercivității odată cu creșterea timpului de TT. Magnetizarea probelor nu ajunge la saturație la câmpul de 10 T în cazul probelor tratate între 1 minut și 3 minute, indicând o creștere puternică a anizotropiei prin refacerea structurii cristaline a fazei magnetic dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ după TT. Saturarea mai rapidă a magnetizării probei TT timp de 0,5 minute probează, în acord cu datele structurale discutate mai înainte, că structura cristalină a fazei magnetic dure nu a fost suficient reconstruită după 0,5 minute de TT la 800 °C.

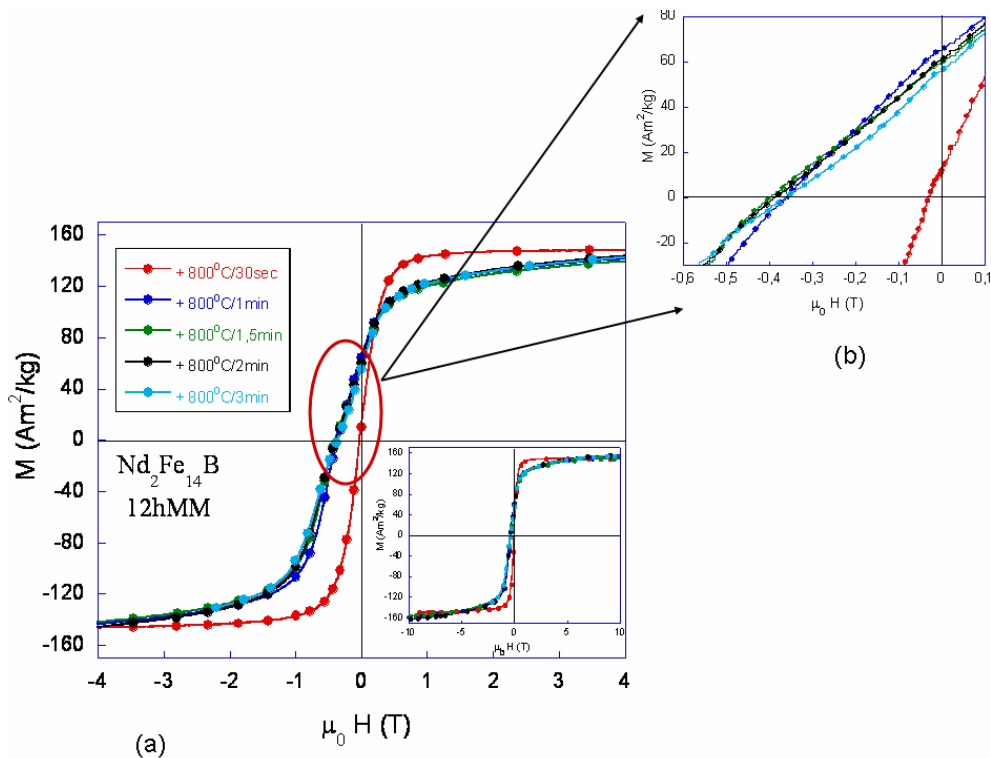


Figura 4.6. Histerezele probelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinate 12 h și tratate la 800 °C la timpurile indicate (a) și histerezele aceluiași probe reprezentate în regiunea selectată (b)

Figura 4.7. prezintă evoluția coercivității probelor funcție de timpul de TT pentru TTC. Se observă o creștere bruscă a coercivității de la valoarea de 0,03 T pentru proba tratată timp de 0,5 minute la 800 °C la valoarea de 0,36 T pentru proba tratată timp de 1 minut la 800 °C. Acest rezultat este în bună concordanță cu rezultatele obținute din DRX, unde constatăm o

bună cristalizare a probelor după 1 minut de TT și o creștere netă a dimensiunii de cristalită odată cu creșterea timpului de TT, figura 4.5 și tabelul 4.2. Coercivitatea prezintă un maxim de 0,4 T pentru proba tratată timp de 1,5 minute; după care se constată o ușoară scădere la valoarea de 0,36 T pentru proba tratată timp de 3 minute. Această evoluție poate fi datorată

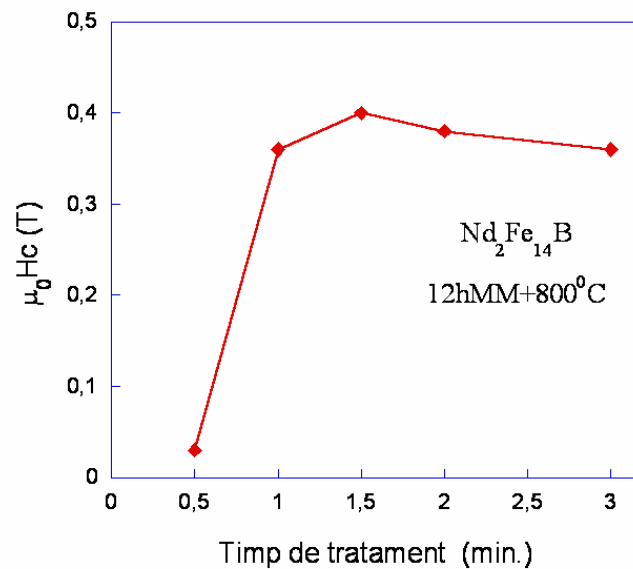


Figura 4.7 Coercivitatea probelor $Nd_2Fe_{14}B$ măcinată 12h și tratată la $800^\circ C$ funcție de timpul de tratament termic

aparității unui decuplaj dintre faza magnetic dură și urmele de fază magnetic moale din probă. Totodată la timpuri de tratament mai mari de 1,5 minute are loc o diminuare a defectelor (importanți centrii de fixare a pereților de domenii) induse în procesul de măcinare, conducând la scăderea coercivității.

4.7 Concluzii

În acest capitol am prezentat rezultatele studiilor structurale și magnetice ale fazelor magnetic dure, $Nd_2Fe_{14}B$ respectiv magnetic moi, Fe. Studiul și interpretarea proprietăților magnetice a fost efectuat în directă corelare cu rezultatele studiilor structurale și de microstructură. Stuiile efectuate în acest capitol au ca țintă finală utilizarea fazelor magnetic moi și dure în nanocompozite de tip dur/moale cuplate prin schimb. Principalele rezultate ales studiului efectuat ar putea fi sintetizate astfel:

- Odată cu creșterea timpului de măcinare are loc o distrugere progresivă a cristalinității fazelor. Acest proces este mult mai prezent în cazul fazei magnetic dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
- Măsurătorile de calorimetrie au permis determinarea condițiilor de tratament termic, care să conducă la recuperarea cristalinității fazei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, având în vedere ca în același timp să evităm creșterile exagerate ale cristalitelor de Fe. Considerăm că rezolvarea acestei probleme constă într-o triplă corelare dintre timpul de măcinare, temperatura de tratament termic și timpul de tratament termic.
- Am procedat la două tipuri de tratament termic: tratament termic clasic (TTC), la timpi de tratament de 1-2 ore, și tratament termic de scurtă durată (TTS), timpi de tratament de până la 3 minute. Primul dintre acestea s-a realizat în jurul temperaturii de recristalizare a fierului, cel de-al doilea s-a realizat la temperaturi mai mari, peste temperatura de recristalizare a fazei dure.
- În urma TTC, am arătat ca temperatura optimă de tratament termic este în jur de $550\text{ }^\circ\text{C}$.
- În cazul TTS cele mai bune condiții de tratament au fost determinate a fi în jurul temperaturii de $800\text{ }^\circ\text{C}$ pentru timpi de 1 minut.
- Dimensiunile de cristalitlor de Fe, calculate cu formula Sherrer, au fost în jur de 20 nm pentru ambele TT.
- Comparând gradul de cristalinitate al fazei magnetic dure tratată prin cele două metode de tratament termic am ajuns la concluzia că TTS oferă o mai bună recristalizare a acestei faze, păstrând în limite rezonabile dimensiunea cristalitelor de Fe.
- În cazul TTC temperatura de tratament termic este parametrul esențial în recuperarea cristalinității în timp ce în cazul TTS atât temperatura cât și timpul de tratament termic joacă un rol important în obținerea unei structuri și microstructuri optime pentru cele două faze. Timpul de TT este un parametru critic pentru TTS, în timp ce pentru TTC, pentru timpi de peste 2 h nu apar schimbări semnificative în evoluția cristalografică a probelor.

Capitolul 5

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE MĂCINARE ȘI A TRATAMENTELOR TERMICE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR CRISTALOGRAFICE ȘI MAGNETICE ALE NANOCOMPOZITULUI $R_2Fe_{14}B + x\%$ MASICE α -Fe (UNDE $x= 10$ SAU 22 , $R=Nd, Nd+Dy$)

Studiul structurii și microstructurii nanocompozitului magnetic de tip $R_2Fe_{14}B + x \%$ masice α -Fe (unde $x = 10$ sau 22 , $R = Nd, Nd+Dy$) a avut în vedere determinarea influenței pe care o au condițiile de preparare (măcinare și tratamente termice) asupra cuplajului de schimb interfazic între faza magnetic dură și faza magnetic moale. În cele ce urmează vom prezenta studiul proprietăților structurale și magnetice a patru seturi de probe; două rapoarte diferite între faza dură și cea moale și două tipuri diferite de tratamente termice:

- a) Probe obținute prin *măcinare mecanică* la timp cuprinși între 2 și 12 h, urmată de un *tratament termic de lungă durată*.
 1. $Nd_2Fe_{14}B + 10 \%$ masice α -Fe
 2. $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22 \%$ masice α -Fe
- b) Probe obținute prin *măcinare mecanică* timp de 8 h și supuse ulterior *tratamentelor termice de scurtă durată*.
 3. $Nd_2Fe_{14}B + 10 \%$ masice α -Fe
 4. $Nd_2Fe_{14}B + 22 \%$ masice α -Fe

Stabilirea celor două tipuri de tratamente termice s-a făcut plecând de la studiul curbelor de analiză calorimetrică diferențială. Deoarece pentru toate probele am lucrat cu % masice de Fe, pentru a simplifica notațiile, în continuare notația % Fe trebuie înțeleasă în sensul că se referă la procente masice de fier.

5.1 Evoluția structurii și microstructurii nanocompozitului magnetic $Nd_2Fe_{14}B + 10 \%$ masice α -Fe, funcție de condițiile de măcinare și tratament termic.

Studiile structurale ale nanocompozitului $Nd_2Fe_{14}B + 10\% \alpha$ -Fe [96,104,107] obținut prin măcinare mecanică s-au efectuat prin măsurători de difracție de raze X. Figura 5.1

prezintă difractogramele probelor măcinate între 4 și 12 h. Evoluția probelor compozite obținute prin măcinare se înscrie în modul de comportare descris în cazul fazei magnetic dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ studiată în capitolul 4. Așa cum poate fi observat, pentru timp lungi de măcinare maximele de difracție corespunzătoare fazei magnetic dure devin neidentificabile. Această evoluție a maximelor de difracție poate fi explicată prin apariția câtorva efecte: amorfizarea structurii fazei magnetic dure prin măcinare, descreșterea dimensiunilor de cristalite, apariția tensiunilor interne și defectelor. Pe măsură ce timpul de măcinare crește se poate observa o creștere a lărgimii maximelor de difracție ale Fe, dar acestea sunt încă descifrabile în comparație cu maximele fazei magnetic dure.

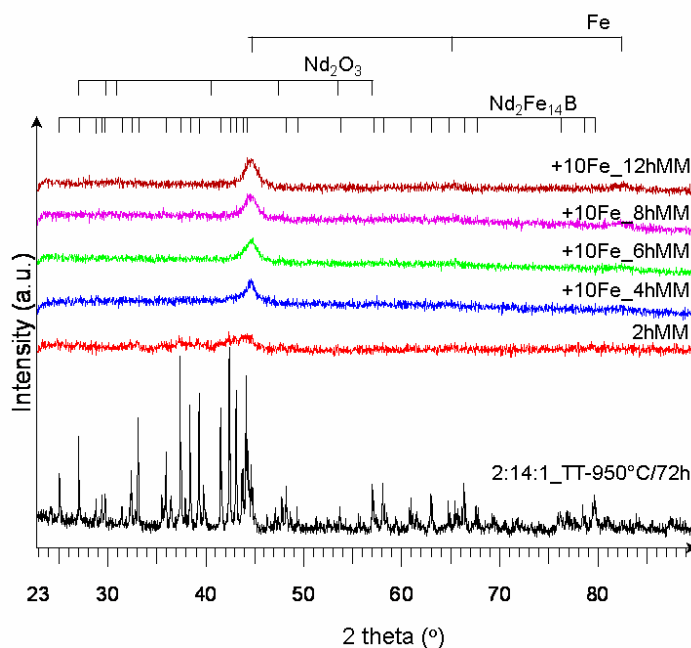


Figura 5.1 Difractogramele de raze X pentru nanocompozitul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \alpha\text{-Fe}$ măcinat între 4 și 12 h. Pentru comparație este redată și difractograma fazei dure obținută după topire și tratament termic respectiv difractograma fazei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinată inițial timp de 2 h. Difractogramele sunt obținute cu un difractometru ce folosește radiația $\text{Cu K}\alpha$.

Așa cum a fost precizat în capitolul 4 temperatura optimă de tratament termic în cazul TTC a fost de 550°C , la această temperatură reușindu-se o relativă recuperare a cristalinității fazei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, fără a remarca o creștere excesivă a cristalitelor fazei magnetic moi. Având în vedere aceste rezultate, TTC au fost efectuate tot la 550°C timp de 1,5 h. TT efectuat conduce la îmbunătățirea netă a cristalinității probelor, așa cum rezultă și din difractogramele prezentate în figura 5.2. TT conduce la reapariția în difractograme a maximelor corespunzătoare fazei magnetic dure și la o îngustare a lărgimii maximelor de difracție corespunzătoare fazei magnetic moi, în comparație cu probele doar măcinate. Rafinarea

structurii fazei magnetic dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ este din ce în ce mai dificilă pe măsură ce crește timpul de măcinare. Eliminarea tensiunilor interne având loc la temperaturi între 200 și 300 °C [98], putem neglija contribuția acestora la lărgimea maximelor de difracție pentru probele TT la 550 °C.

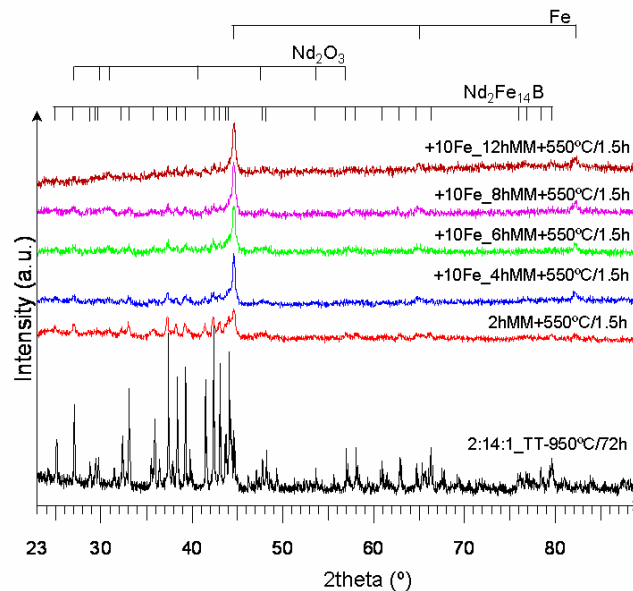


Figura 5.2 Difractogramele de raze X pentru probele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \alpha\text{-Fe}$ măcinate între 4 și 12 h și tratate termic la 550 °C timp de 1,5 h. Pentru comparație este redată și difractograma fazei dure obținută după topire și tratament termic respectiv difractograma fazei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinată inițial timp de 2 h și tratată la 550 °C timp de 1,5 h. Difractogramele sunt obținute cu un difractometru ce folosește radiația $\text{Cu K}\alpha$.

Difractogramele nanocompozitelor magnetice $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \alpha\text{-Fe}$ măcinate 8 h și supuse unui TTS, la temperaturi de 700 și 800 °C pentru perioade între 1 și 2 minute, sunt redată în figura 5.3. În majoritatea cazurilor difractogramele probelor prezintă maximele de difracție caracteristice fazei magnetic dure bine rezolvate. Această evoluție indică o bună cristalinitate a probelor tratate la temperaturi într 700 și 800 °C. Maximele de difracție caracteristice fazei $\alpha\text{-Fe}$ sunt largi indicând faptul că TT nu conduce la o creștere excesivă a cristitelor fazei magnetic moi. În comparație cu maximele de difracție corespunzătoare probei $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, probele nanocompozite măcinate 8 h și tratate rapid între 700 și 800 °C prezintă maxime mai largi, probând obținerea unor cristalite cu dimensiuni mici după măcinare. În difractograme nu sunt observate maxime de difracție suplimentare după TT.

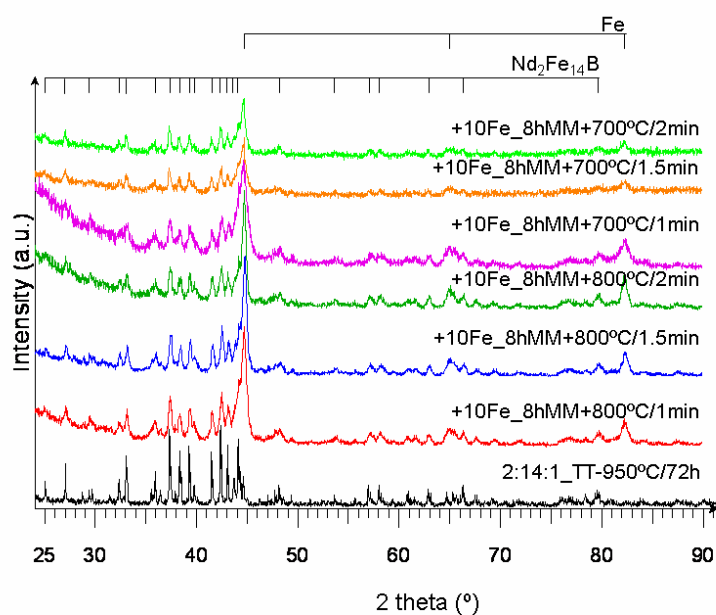


Figura 5.3. Difractogramele probelor nanocompozite măcinate 8h și tratate la temperaturile de 700 și 800 °C la timpuri cuprinși între 1 și 2 minute. Pentru caomparație este redată și difractograma probei de start. Difractometrul utilizat a folosit o radiație Cu K α .

Dimensiunile medii ale cristalitelor de α -Fe în nanocompozitele Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe măcinate timp de 8 h și TT, calculate folosind formula Scherrer (vezi ecuația 4.1.) pentru maximul de difracție de la 82,33° sunt prezentate în tabelul 5.1. Atât în cazul tratamentelor clasice cât și pentru cele de scurtă durată, datorită temperaturilor la care se efectuează acestea, considerăm că tensiunile interne sunt complet eliminate, așadar contribuția acestora la lărgimea la semiînălțime a maximelor de difracție este neglijată. Pentru toate TTS realizate până la 2 minute, dimensiunile de cristalite sunt mai mici de 25 nm. Dimensiunile cristalitelor obținute pentru probele tratate la 700 °C timp de 1 minut, 12 nm, ne conduc la concluzia că nu au loc procese de recristalizare semnificative în decursul TT. Mai mult decât atât, chiar și în

Tabelul 5.1 Dimensiunea medie a cristalitelor fazei α -Fe în nanocompozite Nd₂Fe₁₄B + 10% α -Fe măcinate timp de 8 h și tratate la temperaturile și timpii indicați. Dimensiunile de cristalite au fost calculate cu formula Scherrer din difractogramele obținute cu o radiație Cu K α .

Temperatura de tratament termic (°C)	Timpul de tratament termic (minute)	FWHM (°)	D (nm)
800	1,0	0.61	17 (\pm 2)
	1.5	0.50	21 (\pm 2)
	2,0	0.43	25 (\pm 2)
700	1,0	0.88	12 (\pm 2)
	1.5	0.77	14 (\pm 2)
	2,0	0.66	16 (\pm 2)
550	90	0.40	26 (\pm 2)

cazul TTS realizate la 800 °C timp de 1 minut dimensiunile cristalitelor de Fe rămân suficient de mici pentru a ne aștepta la un cuplaj magnetic bun al acestora cu faza magnetic dură. Este important să remarcăm că dimensiunile de cristalite obținute pentru probele tratate la 550 °C timp de 1.5 h sunt de 26 nm; mai mari decât dimensiunile cristalitelor de α -Fe obținute după aplicarea TTS la temperaturi înalte.

5.2 Evoluția structurii și microstructurii nanocompozitului magnetic $R_2Fe_{14}B$ + 22 % masice α -Fe (R = Nd, Nd+Dy), funcție de condițiile de măcinare și tratament termic.

Primele noastre studii pe nanocompozite de tip Nd-Fe-B/ α -Fe [33,96,104,107] au utilizat ca fază magnetic moale 22 % masice α -Fe, iar, în faza magnetic dură, Nd a fost substituit parțial cu Dy. Evoluția structurală a probelor nanocompozitului magnetic $(Nd_{0,92}Dy_{0,08})_2Fe_{14}B$ + 22% α -Fe măcinată între 4 și 12 ore este similară cu evoluția nanocompozitului magnetic $Nd_2Fe_{14}B$ + 10% α -Fe măcinat până la 12 ore (vezi paragraful 5.1.)

Prin aplicarea celor două moduri de TT (tratamente termice de scurtă durată respectiv tratamente clasice de lungă durată) s-a urmărit reconstruirea cristalografică a fazei magnetic

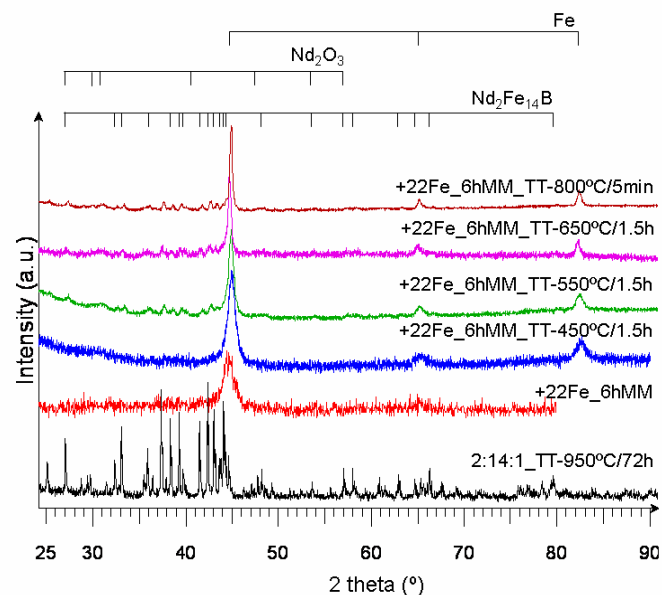


Figura 5.4. Difractogramele de raze X pentru nanocompozitul $(Nd_{0,92}Dy_{0,08})_2Fe_{14}B$ + 22 % Fe măcinat 6 h și tratat la temperaturile și timpii indicați, în comparație cu nanocompozitul netratat termic. Pentru comparație, este redată și difractograma fazei magnetic dure $Nd_2Fe_{14}B$ tratată termic la 950 °C/72 h. S-a folosit radiație $Cu K\alpha$

dure, diminuarea numărului de defecte și reducerea tensiunilor interne prin difuzii locale. Există și posibilitatea unei ușoare recrystalizări, în cazul TTS, la care temperatura de TT este mai mare decât temperatura de recrystalizare a celor două faze. Primele seturi de probe studiate au fost cele tratate pentru timpi lungi de TT, tratamentele reușind să conducă la efectele menționate anterior. În consecință maximele de difracție caracteristice celor două faze sunt mai bine evidențiate în probele TT la temperaturi mai mari de 500-550 °C (figura 5.4).

Cel de-al doilea set de probe studiate a fost obținut prin co-măcinarea timp de 8 h a fazei magnetic dure (78 %masice) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cu faza magnetic moale (22 % masice) $\alpha\text{-Fe}$. Odată obținute probele au fost supuse unui TT la temperaturi înalte (între 700 și 800 °C) pentru timpi scurți (0,5 – 2,5 minute). Figura 5.5. prezintă difractogramele compozitului magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/22\% \alpha\text{-Fe}$ măcinat timp de 8 ore și TT la temperaturile de 700 respectiv

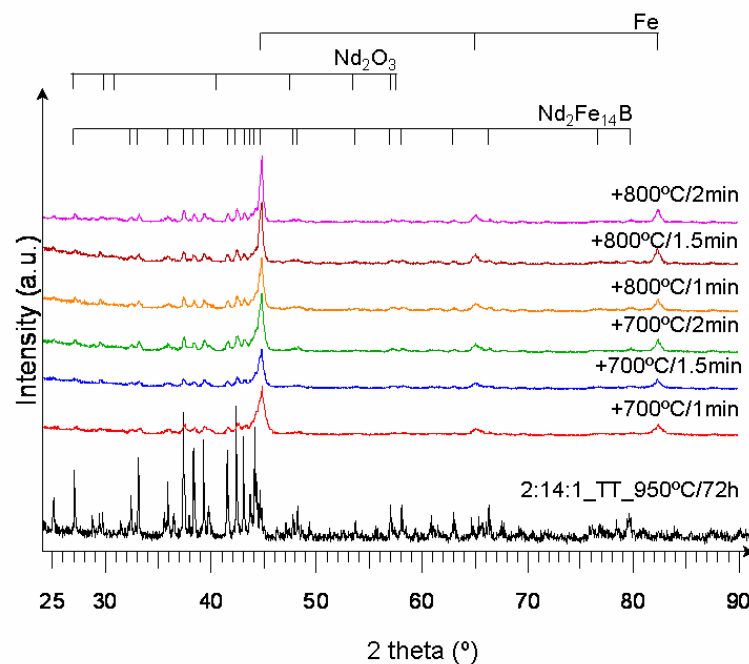


Figura 5.5, Difractogramele de raze X pentru nanocompozitul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 22\% \text{Fe}$ măcinat 8 h și tratat termic la temperaturile și timpii indicați. Este redată și difractograma aliajului fazei magnetic dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tratat termic la 950 °C/72 h. Difractometrul utilizat a folosit o radiație $\text{Cu K}\alpha$.

800 °C la timpi cuprinși între 1 minut și 2 minute. Se poate observa că pe măsură ce timpul de tratament crește în cazul probelor tratate atât la 700 °C cât și la 800 °C cristalinitatea fazei magnetic dure este din ce în ce mai bună. Comparând proba TT timp de 1 minut la temperatura de 700 °C cu proba TT timp de 2 minute la aceeași temperatură observăm o

rafinare net mai bună a maximelor de difracție. În ceea ce privește comparația pe care o putem face între probele TT la 700 °C și probele tratate la 800 °C observăm, așa cum este și firesc, o creștere a gradului de cristalinitate al fazei magnetic dure pe măsură ce temperatura de TT crește. Maximele de difracție caracteristice fazei magnetic moi au o evoluție siminlară cu a celor caracteristice fazei magnetic dure. În cazul acestui mod de TT temperatura mare de tratament poate conduce pe lângă reducerea defectelor și rearanjarea atomilor în structură și la recrystalizări ale fazei magnetic moi.

În vederea determinării condițiilor optime realizării cuplajului de schimb dintre faza magnetic dură și faza magnetic moale au fost calculate dimensiunile de cristalite corespunzătoare fazei magnetic moi a nanocompozitului magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/22\%\alpha\text{-Fe}$. Dimensiunile de cristalite au fost calculate utilizându-se formula lui Scherrer (ecuația 4.1.) pe maximul de difracție de la aproximativ 82°. Tabelul 5.2. prezintă evoluția dimensiunii

Tabelul 5.2 Dimensiunea medie a cristalitelor fazei $\alpha\text{-Fe}$ în nanocompozite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 22\% \alpha\text{-Fe}$ măcinate timp de 8 h și tratate la temperaturile și timpii indicați. Dimensiunile ristalitelor au fost calculate cu formula Scherrer din difractogramele obținute cu o radiație $\text{Cu K}\alpha$.

Temperatura de tratament termic (°C)	Timpul de tratament termic (minute)	FWHM (°)	D (nm)
700	1,0	0,82	15 (± 2)
	1,5	0,58	19 (± 2)
	2,0	0,48	24 (± 2)
750	1,0	0,68	19 (± 2)
	1,5	0,61	22 (± 2)
	2,0	0,50	28 (± 2)
800	1,0	0,56	24 (± 2)
	1,5	0,53	27 (± 2)
	2,0	0,48	30 (± 2)

cristalitelor de Fe pentru probele nanocompozitului magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/22\% \alpha\text{-Fe}$ tratat la 700, 750 și 800 °C la timpii cuprinși între 1 și 2 minute. Evaluând rezultatele dimensiunilor de cristalite și luând în calcul rezultatele măsurătorilor magnetice (paragraful 5.4) constatăm că valorile optime pentru realizarea unui cuplaj maxim dintre faza magnetic moale și faza magnetic dură sunt obținute pentru probele nanocompozitului magnetic tratat la 700 °C timp de 2 minute; 750 °C timp de 1.5 minute respectiv tratat la 800 °C timp de 1 minut.

5.3. Studiul comportării magnetice și a cuplajului prin schimb interfazic în nanocompozitul magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\% \text{masice } \alpha\text{-Fe}$.

Măsurătorile magnetice pentru studiul nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\% \text{Fe}$ [96,104, 107] s-au realizat cu ajutorul magnetometrului cu probă vibrantă în câmp magnetic de până la 10 T, la temperatura de 300 K. Rezultatele măsurătorilor magnetice obținute în cazul nanocompozitului măcinat cât și măcinat și tratat termic sunt în concordanță cu rezultatele măsurătorilor structurale și microstructurale.

Histerezele probelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \text{Fe}$ măcinate între 4 și 12 ore și TT la temperatura de 550 °C timp de 1,5 ore și histerezele fazei magnetic dure măcinată 2 ore și tratată în aceleași condiții sunt redată în figura 5.6.

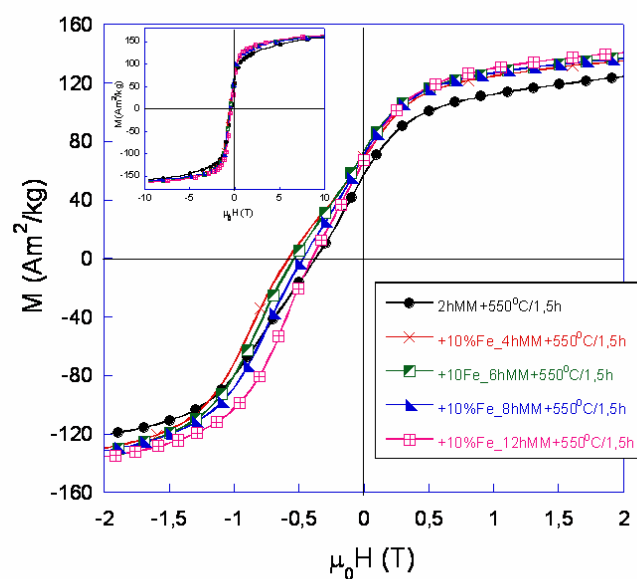


Figura 5.6. Histerezele nanocompozitului $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\%\text{Fe}$ măcinat între 4 și 12 ore și tratat termic în condițiile indicate, în comparație cu histerezele fazei magnetic dure măcinată 2 ore tratată în aceleași condiții

TT efectuat conduce la îmbunătățirea proprietăților magnetice coercivitatea atingând în cazul probei măcinată timp de 4 ore valoarea de 0,58 T. Pentru probele măcinate la timpi îndelungați (12 ore) TT nu conduce îmbunătățirea coercivității (cristalinității) probelor în aceeași măsură ca în cazul probelor măcinate la timpi mai mici de măcinare (4, 6 ore). Evoluția curbei de histereză în cazul fazei dure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ măcinată timp de 2 ore și TT la temperatura de 550 °C timp de 1,5 ore comparată cu evoluția curbei de histereză în cazul nanocompozitului măcinat timp de 4 ore și tratat în aceleași condiții poate fi explicată prin microstructura nouă dată de prezența Fe și eventual al fazei secundare de Fe_3B [95, 98, 99].

Comportamentul magnetic al nanocompozitelor magnetice $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \text{Fe}$ obținute prin măcinare mecanică urmată de TTS a fost studiat din măsurători de histereză și din curbele dM/dH funcție de H [98]. Curbele de demagnetizare pentru compozitul

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \text{ Fe}$ măcinat timp de 8 ore și TT la 700 și 750 °C pentru diferiți timpi de tratament sunt reprezentate în figura 5.7 (8 ore MM+700 °C/x minute) și figura 5.8 (8 ore MM+550 și 750 °C/x minute). Curbele de demagnetizare pentru nanocompozitul magnetic măcinat 8

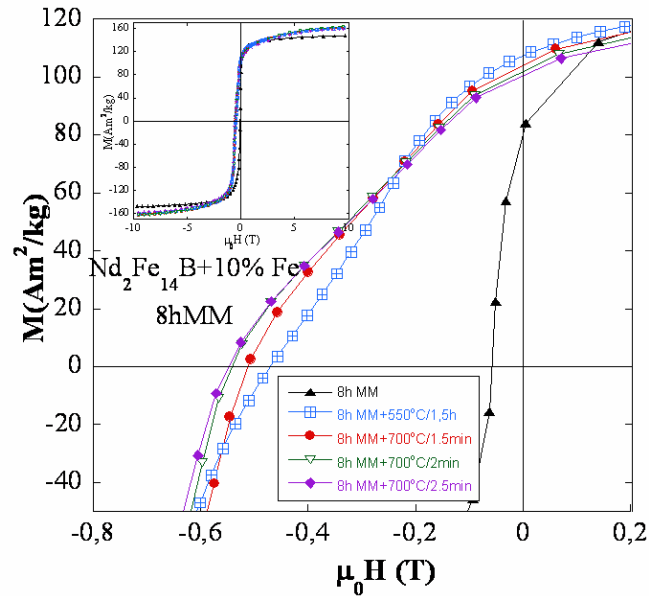


Figura 5.7. Curbele de demagnetizare pentru compozitul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \text{ Fe}$ măcinat 8 ore și pentru compozitul tratat la 550 și 700 °C pentru timpii indicați. Figura inserată prezintă histerezele aceluiași probe obținute la temperatura camerei.

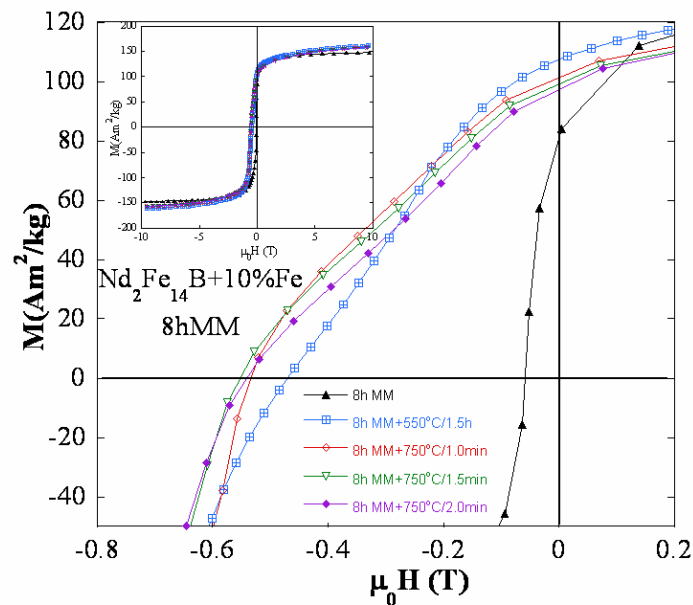


Figura 5.8. Curbele de demagnetizare pentru compozitul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\% \text{ Fe}$ măcinat 8 ore și pentru compozitul tratat la 550 și 750 °C pentru timpii indicați. Figura inserată prezintă histerezele aceluiași probe obținute la temperatura camerei.

ore și pentru proba nanocompozită tratată la 550 °C timp de 1.5 ore sunt prezentate pentru comparație. Pentru toate probele a fost aplicată corecția pentru câmpul de demagnetizare, considerând forma probelor sferică, factorul de demagnetizare este 1/3. Comportamentul la saturație al probelor este prezentat în figurile inserate în ambele cazuri. Din ambele figuri putem observa o îmbunătățire netă a coercivității și remanenței în cazul nanocompozitelor magnetice TT, fie că este vorba de TTC sau TTS. Coercivitatea probelor obținute în urma TTS este mai mare decât coercivitatea probelor obținute în urma TTC. Nu același lucru se poate spune în cazul magnetizării remanente. Aceasta este ușor mai mare în cazul nanocompozitelor magnetice obținute în urma TTC. Magnetizarea remanentă descrește ușor odată cu creșterea temperaturii sau timpului de TT în cazul probelor obținute prin TTS. Acest comportament poate fi explicat prin scăderea cuplajului de schimb dintre cristalite datorită creșterii ușoare a dimensiunilor de cristalite ale fazei moi.

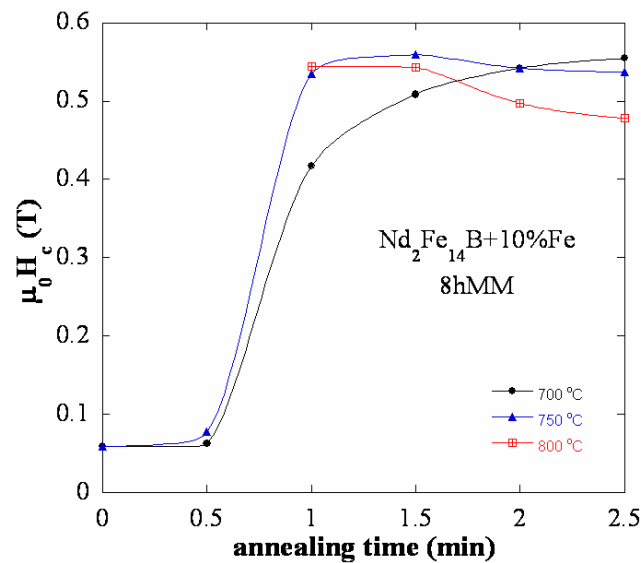


Figura 5.9. Evoluția câmpului coercitiv funcție de tratamentul termic pentru compozitul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\%\text{Fe}$ măcinat 8 ore și tratat termic la 700, 750 și 800 °C

Evoluția câmpului coercitiv funcție de condițiile de TT sunt ilustrate în figura 5.9. Prin această modalitate de preparare a probelor, după 8 ore de măcinare uscată și după TT la diferite temperaturi, coercivitatea maximă care a fost atinsă este de 0.59 T. Importanța timpului de TT și a temperaturii de TT este bine ilustrată în figura 5.9. Atingerea unor coercivități comparabile este îndeplinită în cazul unor timpi de TT mai mici la temperaturi de tratament mai ridicate.

5.4. Studiul comportării magnetice și a cuplajului prin schimb interfazic în nanocompozitul magnetic $R_2Fe_{14}B + 22\%$ masice α -Fe ($R = Nd, Nd+Dy$)

Evoluția coercivității și a magnetizării probelor nanocompozite $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22\%$ Fe măcinate sau măcinate și TT a fost studiată prin măsurarea curbelor de histerezis sau de demagnetizare. Valorile câmpurilor coercitive funcție de timpul de măcinare sunt prezentate în figura 5.10. Nanocompozitul magnetic $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22\%$ Fe măcinat între 4 și 12 ore prezintă o scădere liniară a valorilor câmpurilor coercitive odată cu creșterea timpului de măcinare.

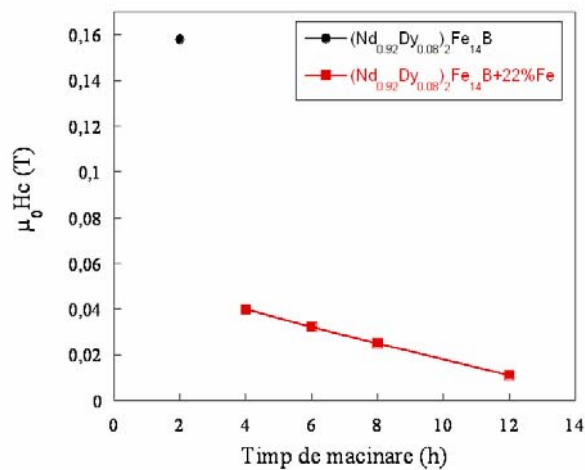


Figura 5.10. Evoluția câmpului coercitiv funcție de timpul de măcinare pentru compozitele $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22\%$ măcinate între 4 și 12 ore și pentru proba $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B$ măcinată 2 ore.

Refacerea structurii cristaline prin efectuarea de TT conduce la creșterea coercivității nanocompozitelor. Așa cum s-a mai arătat, o evidențiere excelentă a cuplajului dur/moale poate fi obținută din studiul curbelor $dM/dH=f(H)$. În acest sens, în figura 5.11 au fost reprezentate grafic dependențele dM/dH funcție de câmpul magnetic pentru probele TT la 550 °C (figura 5.11 a), 600 °C (figura 5.11 b) și respectiv 800 °C (figura 5.11 c). Maximul care apare la valori mici ale câmpului, în toate cele trei cazuri, corespunde fazei magnetic moi necuplată cu faza dură; pe când maximul care apare la valori mai mari ale câmpului corespunde compozitului dur/moale, cuplat prin schimb. Urmărind evoluția maximului de la câmpuri magnetice mici, din figura 5.11 observăm o creștere ușoară a maximului pentru TT la 600 °C și o creștere netă, depășind maximul caracteristic compozitului cuplat, pentru proba TT la 800 °C timp de 5 min.

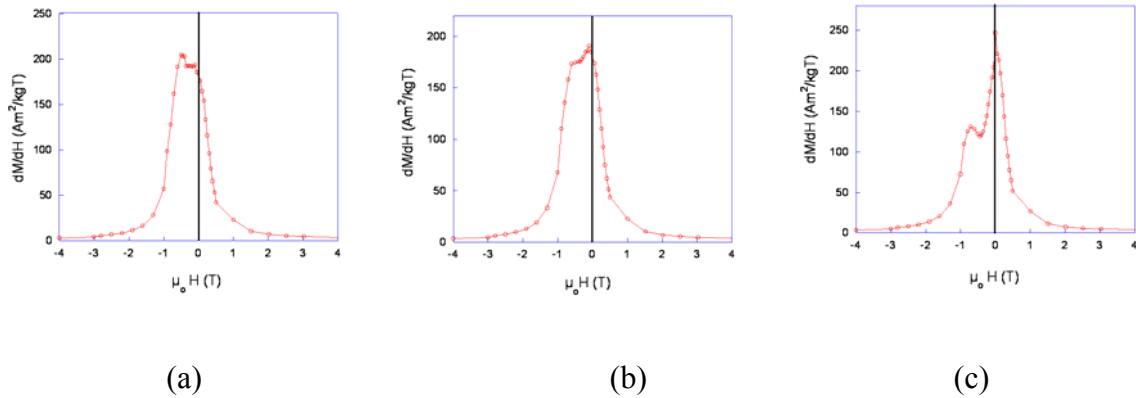


Figura 5.11 Curbele dM/dH funcție de H pentru nanocompozitul $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22\% Fe$ măcinat 6 ore și tratat termic timp de 1.5 ore la $550\text{ }^\circ C$ (a), $600\text{ }^\circ C$ (b) și tratat termic 5 min. la $800\text{ }^\circ C$ (c)

Valorile câmpului coercitiv și ale magnetizării remanente pentru probele nanocompozitului magnetic $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22\% Fe$ măcinat timp de 8 ore și TT la $550\text{ }^\circ C$ timp de 14 ore și pentru nanocompozitul $Nd_2Fe_{14}B + 22\% Fe$ măcinat 8 ore și TT la $700, 750$ și $800\text{ }^\circ C$ pentru timpi cuprinși între 0,5 și 2,5 minute sunt sistematizate în tabelul 5.3. Remarcăm că pentru TT convenționale, deși o parte din Nd a fost substituit cu Dy pentru a întări coercivitatea, valorile câmpurilor coercitive sunt net inferioare celor obținute în nanocompozitul supus TT de scurtă durată. TTS conduc la obținerea unor valori ale remanenței și câmpului coercitiv net îmbunătățite în comparație cu valorile obținute în cazul probelor TT convențional. Din studiul rezultatelor măsurătorilor cristalografice și rezultatele măsurătorilor magnetice constatăm că probele compozitului magnetic $Nd_2Fe_{14}B + 22\% Fe$ care prezintă cele mai bune proprietăți magnetice sunt cele tratate la $700, 750$ și $800\text{ }^\circ C$ timp de 1,5-2,5 min., 1,5-2 min. și respectiv 1 minut.

Evoluția câmpului coercitiv funcție de timpul de TT de scurtă durată este ilustrată în figura 5.12 Câmpul coercitiv are o creștere puternică după primul minut de TT pentru toate temperaturile de TT avute în vedere în acest studiu. Pentru 30 secunde de TT se constată o pantă de creștere mai mică decât pentru 1 minut. Această comportare poate fi pusă pe seama faptului că în 30 secunde nu avem o omogenizare suficientă a temperaturii în masa probei și nici timpul necesar ca difuzia să fie eficientă în reconstrucția structurii fazei magnetic dure. În schimb, după timpi de tratament între 1 și 2 minute constatăm apariția unui proces de saturare în creșterea coercitivității. După plafonarea acestei creșteri a coercitivității, la timpi mai lungi de TT, urmează o pantă descendentă în dependența coercitivității de timpul de TT. Acest ultim comportament este pus pe seama proceselor de recristalizare și creștere a cristalitelor fazei magnetic moi.

Tabelul 5.4. Câmpul coercitiv și magnetizarea remanentă pentru nanocompozitul $(Nd_{0.92}Dy_{0.08})_2Fe_{14}B + 22\% Fe$ obținut după 8 h de măcinare și TT la 550 respectiv pentru nanocompozitul $Nd_2Fe_{14}B+22\%Fe$ măcinat 8 h și tratat la 700, 750 și 800 °C la timpii indicați în tabel. Proba marcată cu * este tratată timp de 14 ore

Temperatura de tratament termic (°)	Timpul de tratament termic (min)	$\mu_0 H_c$ (T)	M_r (Am ² /kg)
700	0.5	0.05	16.14
	1	0.26	51.72
	1.5	0.33	56.31
	2	0.33	55.31
	2.5	0.30	57.30
750	0.5	0.06	19.43
	1	0.32	56.31
	1.5	0.32	56.60
	2	0.32	56.60
	2.5	0.30	52.32
800	0.5	0.06	19.43
	1	0.34	55.39
	1.5	0.28	47.72
	2	0.28	47.72
	2.5	0.26	46.34
550	14 h*	0.18	46.15
0	0	0.02	10.74

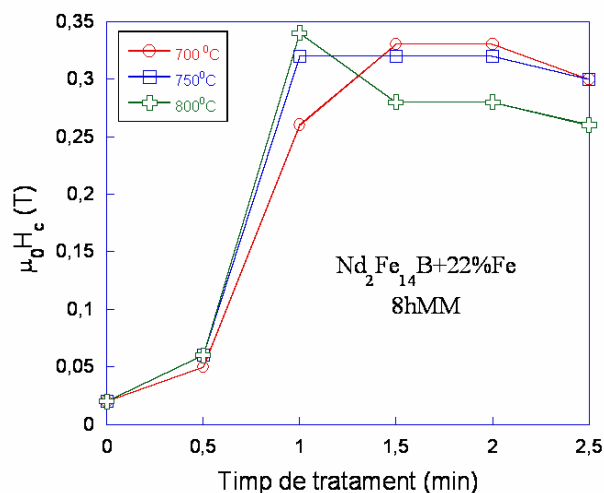


Figura 5.12 Valorile câmpului coercitiv funcție de tratamentul termic pentru compozitul $Nd_2Fe_{14}B+22\%Fe$ măcinat 8 ore și tratat la 700, 750 și 800 °C. Prima valoare a câmpului coercitiv aparține compozitului substituit cu Dy.

5.6. Concluzii

Nanocompozitele de tip $R_2Fe_{14}B + x$ % masice α -Fe (unde $R = Nd$ sau $Nd+Dy$ iar $x = 10$ sau 22) au fost obținute prin metoda măcinării mecanice. După măcinare, pulberile au fost supuse la două TT diferite: un TT de scurtă durată ($Nd_2Fe_{14}B + x$ % masice Fe, unde $x = 10, 22$) respectiv un TT de lungă durată ($R_2Fe_{14}B + x$ % masice Fe, unde $R = Nd$ sau $Nd+Dy$, iar $x = 10, 22$). În cazul tuturor seturilor de probe, măcinarea conduce la scăderea dimensiunii cristalitelor, creșterea densității defectelor de rețea și la apariția tensiunilor interne. Prin creșterea timpului de măcinare, coercivitatea scade drastic datorită amorfizării structurii cristaline a fazei magnetic dure. TT efectuate conduc la diminuarea densității defectelor, eliminarea tensiunilor interne și refacerea structurii cristaline a fazelor compozitului. Pentru ambele seturi de probe tratate termic convențional, temperatura optimă de TT este în jur de 550 °C. În cazul TTS, cele mai bune proprietăți magnetice, $\mu_0H_c=0,34$ T, s-au obținut pentru probelor TT la temperatura de $700, 750$ și 800 °C timp de $1,5-2,5$ min., $1,5-2$ min. și respectiv 1 minut. Tăria cuplajului prin schimb dintre faza magnetic dură și faza magnetic moale poate fi îmbunătățit prin ajustarea cantității de fază magnetic moale, iar în cazul unui conținut dat de fier prin schimbarea condițiilor de măcinare și a tratamentelor termice.

Concluzii generale și perspective

Lucrarea propune studiul structurii microstructurii și comportamentului magnetic al unor materiale magnetice de tip dur/moale întărite prin schimb. Rezultatele măsurătorilor structurale și microstructurale au fost corelate cu rezultatele măsurătorilor magnetice. Materialele magnetice studiate au fost obținute prin măcinarea mecanică urmată de tratamente termice. Au fost obținute și studiate fazele magnetice dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ respectiv moi, Fe și patru seturi de nanocompozite de tipul $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + x \%$ masice $\alpha\text{-Fe}$ (unde $\text{R} = \text{Nd}$ sau $\text{Nd}+\text{Dy}$ iar $x = 10$ sau 22).

În urma procesului de măcinare în cazul tuturor probelor se constată creșterea densității defectelor, inducerea tensiunilor interne, scăderea dimensiunilor de cristalite și distrugerea structurii cristaline. Aceste efecte conduc la lărgirea maximelor de difracție ale celor două faze. Pe măsură ce crește timpul de măcinare efectele menționate anterior sunt mai pronunțate cristalinitatea fazelor scăzând cu creșterea timpului de măcinare. Diminuarea dimensiunilor de cristalite se realizează în cazul măcinării prin procese repetate de sudare și fragmentare ce au loc în timpul operației de măcinare. Efectele măcinării sunt mai puternice în cazul fazelor magnetice dure decât în cazul fazei magnetice moi.

Una dintre cerințele impuse de realizarea cuplajului prin schimb este ca anizotropia fazei magnetice dure să fie cât mai mare posibil. Aceasta cerință poate fi îndeplinită prin realizarea de tratamente termice în vederea recrystalizării fazei dure, însă acestea nu trebuie să conducă la creșterea dimensiunilor de cristalite a fazei moi peste valoarea dată de dimensiunea dublată a peretelui de domeniu a fazei dure. Pentru stabilirea condițiilor optime de tratament termic s-au realizat studii DSC. În urma acestora s-au stabilit două moduri de tratament termic: tratamente termice clasice, TTC timp de tratament de până la 14 ore și tratamente termice de scurtă durată, TTS timp de tratament de până la 3 minute. Tratamentele efectuate conduc la scăderea densității de defecte, reducerea tensiunilor interne, rearanjarea în structură a atomilor și eventual, funcție de temperatura de tratament termic, la procese de recrystalizare.

În vederea determinării condițiilor optime de măcinare și tratament termic lucrarea propune un studiu separat al fazei dure, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ și al fazei moi, Fe. Temperatura optimă de tratament în cazul TTC este de $550\text{ }^\circ\text{C}$ pentru un timp de 2 ore, iar în cazul TTS pentru tratamente termice la $800\text{ }^\circ\text{C}$, timpul optim de TT este de 1 minut. Prin aceste condiții de tratament termic s-a reușit recuperarea cristalinității fazei magnetice dure fără a conduce la

creșterea cristalitelor fazei moi peste limita realizării cuplajului dur/moale. Prin compararea gradului de cristalinitate al fazei magnetic dure s-a ajuns la concluzia că cea mai bună cristalinitate se obține după efectuarea TTS; totodată maximele de difracție ale fazei magnetic moi obținută prin cele două metode de tratament termic au largimi la semînălțime comparabile. În cazul TTS atât timpul cât și temperatura de tratament sunt parametri critici în obținerea proprietăților cristalografice și magnetice dorite în timp ce în cazul TTC s-a constatat că temperatura de tratament este esențială în determinarea proprietăților finale ale probelor.

În evoluția structurală a compozitelor întâlnim efecte similare cu cele întâlnite în cazul fazelor magnetic dure și moi studiate separat. Tratamentele termice reușesc să îmbunătățească cristalinitatea probelor afectată prin măcinare și conduc la creșterea cuplajului dur/moale. Temperatura optimă de tratament termic în cazul probelor tratate convențional este în jurul a 550 °C. În cazul seturilor de compozite tratate termic pentru o perioadă scurtă de timp, condițiile optime sunt întrunite pentru tratamente termice la 700, 750 sau 800 °C timp de 1,5-2,5 min., 1,5-2 min. și respectiv 1 minut. TTS conduce la proprietăți cristalografice și magnetice net îmbunătățite în comparație cu TTC, câmpurile coercitive fiind mai mari cu 20 %.

Una din concluziile studiului prezentat arată că, distrugerea prin măcinare a structurii cristaline a fazei magnetic dure afectează puternic cuplajul interfazic dur/moale. Reconstrucția cristalografică a fazei dure în compozit prin tratamente termice este limitată de tendința de creștere a cristalitelor fazei magnetic moi. Prin urmare, o direcție ce urmează a fi abordată pe viitor constă în conservarea parțială a cristalinității fazelor magnetic dure prin diminuarea timpului de măcinare a compozitului. Un alt aspect avut în vedere se referă la diminuarea difuzei interfazice în timpul măcinării și tratamentelor termice. Una din căile de urmat în acest sens este măcinarea umedă a compozitului în prezența unui surfactant. De asemenea considerăm ca microstructura compozitului poate fi îmbunătățită prin optimizarea măcinărilor și tratamentelor termice, mai ales a celor de scurtă durată.

Bibliografie

6. E. Burzo, *'Magnetii permanenti'* vol. 1, Ed. Acad. Rep. Socialiste Romania, Bucuresti, 1986.
11. F. Kneller, R. Haing, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588.
12. V. Pop Proceedings of Romanian – France School, magnetisme des systemes nanoscopiques et structures hybrides Brasov 1 – 10 september 200. ISBN 973-647-176-6, p VI. 1-12
13. K.H.J. Buschow, Handbook of Mag. Mater., Ed. K. H. J. Buschow, 10° (1997) 463.
14. R. Coehoorn, D. B. de Mooij, C De Waard, J. Mag. Magn. Mater, 80° (1989) 101.
15. R Skomski, J. Phys, ° Condens matter 15 R (2003) 841.
16. R. Skomski, J. M. Coey, Permanent Magnetism, 1999 (Bristol : Institute of Physics Publishing).
17. G. C. Hadjipanays, J. Mag. Magn. Mater 200° (1999) 373.
18. Z. D. Zhang, W. Liu, J. P. Liu, D. J. Sellmayer, J. Phys. D, Appl. Phys. R217, (2000) 330.
19. Roskilde, J. Petrold, J. Magn. Magn. Mater 84 (2002) 242-245.
20. T. Schrefl, J. Fidler, H. Kromuller, Phys. Rev. B 49 (1994) 6100.
33. E. Dorolti, V.Pop, O. Isnard, D. Givord, I. Chicinas, J. Opt. Adv. Mater. 9 (2007) 1471-1477.
36. O. Gutfleisch, A. Bollero, A. Handstein, D. Hinz, A. Kirchner, A. Yan, K. H. Muller, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater 242-245 (2002) 1277.
41. L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter, C. Kuhrt, J. Appl. Phys. 70 (1991) 6339.
42. K. O'Donnell, J. M. D. Coey, J. Appl. Phys 81 (1997) 6311.
43. L. Wei, W Qun, X. K. Sun, Z. Xin-guo, Z. Tong, Z. Zhi-dong, Y. C. Chuang, J. Magn. Magn. Mater 131 (1994) 413.
44. J. X. Zhang, L. Bessais, C. Djega-Maraiadassou, E. Leroy, A. Percheron-Guegan, Y. Champion, Appl. Phys. Lett 80 (2002) 1960.
45. D. L. Leslie-Pelecky, R. L. Schalek, Phys. Rev. B59 (1999) 457.
46. D. Geng, Z. Zhang, B. Cui, Z. Guo, W. Liu, X. Zhao, T. Zhao, J. Liu, J. Alloy and Compounds 291 (1999) 276.
47. C. You, X. K. Sun, W Liu, B. Cui, X. Zhao, ZZhang, J. Phys. D. Appl Phys. 33 (2000) 926

48. W. Liu, Z. D. Zhang, J. P. Liu, X. K. Sun, D. J. Sellmyer, X. G. Shao, J. Magn. Magn. Mater 221 (2000) 278.
49. R. Grossinger Reiko Sato, J. Magn. Magn. Mater. 294 (2005) 91.
50. M. A. Al-Khafaji, W. M. Rainforth, M. R. Gibbs, H. A. Dovies, J E L Bishop, J. Magn. Magn. Mater 188 (1998) 109
51. A. Bollero, A. Yan, O. Gutfleisch, K. H. Muller, L. Schultz, IEEE Trans Magn 39 (2003) 2944.
52. V. Pop O. Isnard, I. Chicinas, D. Givord, J. M. Le Breton, J. Optoelectron Adv. Mater. 8 (2006) 494.
53. V. Pop, O. Isnard, I. Chicinas, D. Givord, J. magn. Magn. Mater 310 (2007) 2489.
54. V. Pop, I. Chicinas, J. Optoelectron, Adv. Mater. 9 (2007) 1478.
55. D. Givord, O. Isnard, V. Pop, I. Chicinas, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) e 503.
94. Scherrer Göt. Nachr. 2 (1918) 98.
95. O. Isnard, D. Givord, E. Dorolți, V. Pop, L. Nistor, A. Tunyagi, I. Chicinaș, J. Optoelectron, Adv. Mater. 10 (2008) 1819-1822.
96. S. Guțoiu, E. Dorolți, O. Isnard, V. Pop, J. Optoelectron, Adv. Mater. 12 (2010) 2126-2131.
97. S. Guțoiu, Al. Trifu, O. Isnard, M. Văleanu, F. Popa, I. Chicinaș, V. Pop, E. Dorolți Buletinul Inst. Politehnic din Iași, Tomul LVII (LXI), Fasc. 2, 2011.
98. V. Pop, S. Guțoiu, E Dorolți, O. Isnard, I. Chicinaș, J. Alloy and Compounds 509 (2011) 9964.
99. Shandong Li, et al. J. Magn. Magn. Mater. 282 (2004) 202-205.
104. S. Gutoiu, E. Dorolti, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, Proc. Materiaux 2010 Congrès, Nantes, France, (2010).
106. R. Skomski, J. Appl. Phys. 76 (1994) 7059.
107. S. Gutoiu, E. Dorolti, O. Isnard, I. Chicinaș, F. Popa, V. Pop, World Powder Metallurgy Congress@Exhibition, PM 2010, oct. 2010, Florence, Proceedings, vol. V, 271-276.

Notă: numerotarea referințelor s-a făcut ținând cont de numerotarea din teza de doctorat.

O parte din cercetările prezentate în această teză au fost publicate în reviste științifice sau prezentate la conferințe științifice sau școli de vară internaționale:

1. V. Pop, **S. Guțoiu**, E. Dorolți, O. Isnard, I. Chicinaș,
The influence of short time heat treatment on the structural and magnetic behaviour of Nd₂Fe₁₄B/ α Fe nanocomposite obtained by mechanical milling
Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9964-9969
2. **S. Guțoiu**, Al. Trifu, O. Isnard, M. Văleanu, F. Popa, I. Chicinaș, V. Pop, E. Dorolți
Microstructure studies of milled hard and soft magnetic phases for exchange coupled Nanocomposite
Buletinul Institutului Politehnic din Iași Tomul LVII (LXI), Fasc. 2 , 2011
3. **S. Guțoiu**, E. Dorolți, O. Isnard, I. Chicinaș, V. Pop
Magnetic and structural behaviour of Nd₂Fe₁₄B/α-Fe and (NdDy)₂Fe₁₄B/α-Fe obtained by mechanical milling and annealing
J. Optoelectron. Adv. Mater. 12 (2010) 2126-2131
4. O. Isnard, V. Pop, E. Dorolți, **S. M. Guțoiu**, A. Takacs, I. Chicinaș
Microstructure Evolution of (Pr,Dy)₂Fe₁₄B/αFe Nanocomposite Coupled by Exchange Interactions.
Studia Univ. “Babeș-Bolyai”, Physica, 55, no. 1 (2010) 63-71

Participări la școli de vară și conferințe

1. E. Dorolti, **S Gutoiu**, O Isnard, I Chicinas, V. Pop
The influence of short time heat treatment on the structural and magnetic behaviour of Nd₂Fe₁₄B/ α-Fe nanocomposite obtained by mechanical milling
Euromat 2011 Montpellier
2. **S. Gutoiu**, M. Valeanu, E. Dorolti, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop
The influence of the annealing conditions on the crystallite size of Nd₂Fe₁₄B/α-Fe nanocomposites obtained by mechanical milling

JEMS 2010, 23-28 aug. Cracovia.

3. **S. Gutoiu**, E. Dorolti, O. Isnard, M. Valeanu, I. Chicinas, V. Pop
Microstructure Studies of Milled Hard and Soft Magnetic Phases for Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Nanocomposite
International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP-2010 Constanta 7-9 July 2010
4. **S. Gutoiu**, A. Trifu, E. Dorolti, O. Isnard, M. Valeanu, F. Popa, I. Chicinas, V. Pop
Microstructure Studies of Milled Hard and Soft Magnetic Phases for Exchange Coupled Nanocomposite
National Conference of Applied Physics Iași 2010
5. **S. Gutoiu**, E. Dorolti, O. Isnard, I. Chicinas, F. Popa, V. Pop
Magnetic and Structural Behaviour of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Magnetic Nanocomposite
World Powder Metallurgy Congress@Exhibition, PM 2010, oct. 2010, Florence, Proceedings, vol. V, 271-276 Powder Metallurgy Conference Florenta 2010
6. **S. Gutoiu**, E. Dorolti, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop
Elaboration d'aimants nanocomposites R₂Fe₁₄B/ α -Fe (R=Nd, Dy) par broyage mécanique, caractérisation de leurs propriétés structurales et magnétiques
Materiaux 2010 Congrès, Nantes, France, 18-22 Oct. 2010
7. **S. Guțoiu**, E. Dorolți, O. Isnard, I. Chicinaș, T. Nemțanu, V. Pop
Structural and magnetic behaviour of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposites obtained by mechanical milling and subsequent annealing
European School on Magnetism, Timișoara, România, 2009