



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00686**

(22) Data de depozit: **20/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2018 BOPI nr. **2/2018**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTIILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

• **COMĂNESCU CEZAR CĂTĂLIN,
CALEA VITAN NR.199, BL.52, SC.1, ET.3,
AP.7, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PALADE PETRU,
STR.CONSTANTIN MĂNESCU NR.2, BL.6,
SC.1, AP.4, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **KUNCSEER ANDREI CRISTIAN,
STR.CHILIA-VECHE NR.7, BL.710, SC.A,
ET.5, AP.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **PLĂPCIANU CARMEN GABRIELA,
BD.UVERTURII NR. 43-45, BL.1, SC.3, ET.1,
AP.88, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**S. KIKKAWA, K. KUBOTA, T. TAKEDA,
"PARTIDE SIZE DEPENDENCE IN LOW
TEMPERATURE NITRIDATION REACTION
FOR Fe₁₆N₂", J. OF ALLOYS AND
COMPOUNDS, VOL. 449, PP. 7-10, 2008;
R. ZULHIJAH, K. YOSHIMI, A. B. D.
NANDIYANTO, T. OGI, T. IWAKI, K.
NAKAMURA, K. OKUYAMA,
"ALPHA-Fe₁₆N₂ PHASE FORMATION OF
PLASMA-SYNTHESIZED CORE-SHELL
TYPE ALPHA-Fe NANOPARTICLES
UNDER VARIOUS COEDITIONS",
ADVANCED POWDER TECHNOLOGY,
VOL. 25, PP. 582-590, 2014; D. NAGAI, Y.
KINEMUCHI, K. SUZUKI, A. TOWATA, M.
YASUOKA, "HIGHLY DISPERSIVE
ALPHA"-Fe₁₆N₂ PARTIDE SYNTHESIS
USING HYDROXYAPATITE COATING", J.
SOLID STATE CHEMISTRY, VOL. 255, PP.
455-458, 2015; J. LI, W. ZUAN, X. PENG, Z.
ZANG, J. XU, X. WANG, B. HONG, H. JIN,
D. JIN, H. GE, "SYNTHESIS OF FINE
ALPHA"-Fe₁₆N₂ POWDERS BY
LOW-TEMPERATURE NITRIDATION OF
ALPHA-Fe FROM MAGNETITE
NANOPARTICLES", AIP ADVANCES,
VOL. 6, P. 125104, 2016**

(54) **MATERIAL MAGNETIC PE BAZĂ DE NANOPARTICULE
DE NITRURĂ DE FIER ORDONATĂ CU STRUCTURĂ
MARTENSITICĂ, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**



RO 132378 B1

1 Inventție se referă la un material magnetic care conține nanoparticule de nitruură de
fier ordonată cu structură martensitică (α "-Fe₁₆N₂) și la procedeul de obținere a aces-
3 tuia, nanoparticule de nitruură de fier ordonată cu structură martensitică (α "-Fe₁₆N₂) care
prezintă formă elipsoidală obținute prin procedeul descris conform invenției și la descrierea
5 acestui procedeu. Aceste nanoparticule prezintă proprietăți magnetice caracteristice
magneților semi-"duri" superioare nanoparticulelor de fier obținute anterior în literatură
7 (magnetizare la saturație comparabilă, magnetizare remanentă și coercitivitate mult mai
mari). În ultimii ani s-a intensificat căutarea de noi materiale magnetice "dure" pentru produ-
9 cerea de magneți permanenți. Motivul principal îl reprezintă faptul că cei mai puternici mag-
neți permanenți folosiți în industrie pentru motoare, actuatori, senzori sau în tehnologia
11 informației pentru hardisk-uri conțin pământuri rare care prezintă anizotropie magnetocrista-
talină ridicată (Sm, samariu sau neodim Nd, neodim) sau elemente traziționale scumpe (Pt,
13 platina). Până în prezent, magneții cu produsul energetic (BH)_{max} cel mai ridicat au fost cei
bazați pe compuși ai elementelor din grupa fierului (care asigură o valoare mare a mag-
15 netizării) cu pământuri rare (ce induc o anizotropie magnetocristalină ridicată). Cei mai
performanți magneți permanenți sunt de tip SmCo₅, Sm₂Co₁₇ și Nd₂Fe₁₄B. Magneții pe bază
17 de Nd₂Fe₁₄B au reprezentat mai mult de două decenii cea mai bună combinație în ceea ce
privește raportul calitate/preț. Cererea de magneți permanenți de tip Nd₂Fe₁₄B este estimată
19 pentru anul 2020 la o cantitate de 8 ori mai mare decât în anul 2000. Prețul Nd în ultimii ani
a crescut alarmant ca urmare a limitării drastice a cantității de Nd exportată de țările
21 producătoare (în principal China). Având în vedere aceste tendințe, obținerea de noi tipuri
de materiale magnetice "dure" sau semi-"dure" cu magnetizare la saturație, coercitivitate,
23 remanentă și produs energetic ridicat, care nu conțin pământuri rare (e.g Nd, Sm) sau
elemente scumpe (Pt) este imperios necesară. Un alt aspect important de luat în considerare
25 este prețul redus pe care trebuie să-l aibă aceste materiale. Problema găsirii acestor
materiale este dificilă având în vedere necesitatea suplinirii anizotropiei magnetocristaline
27 mari, specifică pământurilor rare, prin inducerea unei anizotropii magnetice de formă prin
utilizarea anumitor proceduri de preparare.

29 Un material foarte promițător pentru realizarea acestui scop îl reprezintă α "-Fe₁₆N₂
(nitruura de fier ordonată cu structură martensitică) ce prezintă o valoare foarte mare a
31 magnetizării la saturație datorată distorsiei tetragonale a structurii cristaline. Magnetizarea
la saturație a acestui material ca și aliaj masiv o depășește pe cea a fierului iar studii
33 preliminare asupra nanoparticulelor de α "-Fe₁₆N₂ arată o coercitivitate de câteva ori mai
mare decât a nanoparticulelor de Fe. Prin procesarea specială a acestui material, adică prin
35 obținerea de nanoparticule magnetice care prezintă anizotropie de formă (elipsoidală sau
aciculară) se poate crește coercitivitatea și remanența în comparație cu nanoparticulele cu
37 formă simetrică (cubică sau sferică). În literatura de specialitate s-a acordat în ultimii ani o
atenție deosebită studierii proprietăților magnetice ale nanoparticulelor de α "-Fe₁₆N₂.
39 Preocupările privind straturile subțiri ce conțin această fază există încă din anul 1970, dar
pentru prima oară această fază a fost sintetizată în formă de pulbere nanocristalină cu
41 puritate bună prin nitruarea pulberilor de oxid de fier în flux de amoniac la temperaturi sub
200°C abia în anul 2008.

43 Este cunoscut din articolul **S. Kikkawa, K. Kubota, T. Takeda, "Particle size
dependence in low temperature nitridation reaction for Fe₁₆N₂", J. of Alloys and
45 Compounds, vol.449, (2008), pag. 7-10** faptul că producerea nanoparticulelor de Fe₁₆N₂
pe cale chimică prin reducerea în flux de hidrogen și ulterior nitruarea în flux de amoniac a
47 mai multor tipuri de particule de hematită comercială cu dimensiuni de 30 nm, 60 nm și
200 nm. Așa cum reiese din imaginile SEM prezentate în articol atât nanoparticulele inițiale

cât și cele reduse și ulterior nitrurate au formă simetrică și deci o anizotropie magnetică de formă redusă. Mai mult, în urma reducerii și nitrurării particulele încep să sinterizeze și acest lucru influențează negativ proprietățile magnetice. Astfel prin reducerea și nitrurarea nanoparticulelor de oxid de 60 nm coercitivitatea este de numai 340 Oe iar prin reducerea și nitrurarea nanoparticulelor de oxid de 30 nm, deși coercitivitatea crește semnificativ, magnetizarea la saturație scade la 121 emu/g.

De asemenea este cunoscut din articolul din 2014 R. Zulhijah, K. Yoshimi, A. B. D. Nandiyanto, T. Ogi, T. Iwaki, K. Nakamura, K. Okuyama, " *α -Fe₁₆N₂ phase formation of plasma-synthesized core-shell type α -Fe nanoparticles under various coeditions*", *Advanced Powder Technology*, vol. 25, (2014), pag.582-590 faptul că formarea nanoparticulelor miez-înveliș de tip α -Fe/Al₂O₃ printr-un proces complicat de depunere în vid în radiofrecvență pornind de la precursor organometalie de Fe(CO)₅ (pentacarbonil de fier, toxic). După aceea, prin reducere și nitrurare, nanoparticulele miez-înveliș devin α -Fe₁₆N₂/Al₂O₃. Și în acest caz, conform imaginilor SEM din articol, nanoparticulele imediat după depunere cât și cele reduse și nitrurate au formă simetrică care afectează negativ proprietățile magnetice. Formarea unui înveliș de Al₂O₃ are un efect pozitiv privind limitarea sinterizării în timpul reducerii și nitrurării crescând semnificativ coercitivitatea, dar afectează valoarea magnetizării la saturație care la 300 K și 20000 Oe este aproximativ 165 emu/g conform curbei de histerezis prezentate în articol.

Într-un alt articol din 2015 (D. Nagai, Y. Kinemuchi, K. Suzuki, A. Towata, M. Yasuoka, "*Highly dispersive α -Fe₁₆N₂ partide synthesis using hydroxyapatite coating*" *J. Solid State Chemistry*, 225, (2015), 455-458) nanoparticulele precursore au tot formă sferică. Pentru evitarea sinterizării în timpul reducerii și nitrurării, nanoparticulele au fost acoperite cu hidroxiapatită care ulterior a fost dizolvată utilizând o soluție apoasă de EDTA. Deși coercitivitatea are valori bune, magnetizarea la saturație măsurată la 300 K este de 170 emu/g ca urmare a afectării suprafețelor nanoparticulelor de interacția cu hidroxiapatită și cu soluția utilizată pentru dizolvarea ei.

Într-un articol recent din 2016 (J. Li, W. Zuan, X. Peng, Z. Zang, J. Xu, X. Wang, B. Hong, H. Jin, D. Jin, H. Ge, "*Synthesis of fine α -Fe₁₆N₂ powders by low-temperature nitridation of α -Fe from magnetite nanoparticles*", *AIP Advances*, 6, (2016), 125104) autorii utilizează nanoparticule sferice de magnetită de 20 nm ca precursor pentru reducere și nitrurare. Și în acest caz, datorită formei simetrice a nanoparticulelor atât înainte cât și după reducere și nitrurare proprietățile magnetice sunt slabe. Conform curbei de histerezis magnetic prezentată în articol deși magnetizarea la saturație măsurată la 20000 Oe este aproximativ 180 emu/g, remanentă este sub 20% și coercitivitatea sub 800 Oe. Mai mult, conform figurii de difracție prezentată în articol cantitatea de fază α -Fe₁₆N₂ conținută în probe este de maximum 60%, restul fiind în principal Fe.

Nanoparticulele de α -Fe₁₆N₂ prezentate în literatură au formă simetrică și din acest motiv coercitivitatea și remanența au valori mici. Un alt impediment îl reprezintă sinterizarea care apare în timpul reacțiilor de reducere și nitrurare care conduce la deteriorarea proprietăților magnetice. Adăugarea de aditivi pentru prevenirea sinterizării nu este convenabilă datorită impurificării suprafeței nanoparticulelor de α -Fe₁₆N₂ și datorită micșorării magnetizării la saturație ca urmare a contribuției la masa totală a fazei nemagnetice ce acționează împotriva sinterizării. Folosirea de precursori toxici precum pentacarbonilul de fier pentru producerea particulelor de α -Fe₁₆N₂ este de evitat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în obținerea de nanoparticule cu conținut ridicat de fază α -Fe₁₆N₂ pentru obținerea unei anizotropii de formă magnetică ridicată astfel încât magnetizarea la saturație, remanența și coercitivitatea să fie mari.

RO 132378 B1

1 Formă alungită (elipsoidală sau aciculară) nu trebuie să fie afectată semnificativ de
către tratamentele de reducere și nitrurare și sinterizarea nanoparticulelor în timpul acestor
3 tratamente trebuie să fie minimă. O altă cerință este evitarea fazelor nemagnetice adiționale
(de exemplu hidroxiapatită sau Al_2O_3) care apar pentru nanoparticulele sintetizate în cazurile
5 anterioare prezentate în literatură datorită efectului negativ pe care îl au acestea asupra
valorii magnetizării la saturație.

7 Materialul magnetic pe bază de nanoparticule de nitrură de fier conform invenției este
alcătuit din nanoparticule cu formă elipsoidală (lungime de 200 nm și diametru de 80 nm)
9 care conține peste 95% fază α - Fe_{16}N_2 (restul fiind oxid datorită manipulării în aer) cu
magnetizare la saturație de 185 emu/g măsurată la 40000 Oe, remanență de 31% și coerciti-
11 vitate de 1380 Oe măsurate la temperatura ambiantă, și fiind obținut printr-un procedeu con-
form revendicării 2 a invenției care constă în dizolvarea de 4 g surfactant Pluronic în 30 mL
13 apă bidistilată, peste care se adaugă o cantitate de acid clorhidric urmată de agitare mag-
netică timp de 12 h la temperatura ambiantă urmată de adăugarea de 1 g azotat de fier
15 nonahidrat și titrarea cu hidroxid de sodiu și de tratament hidrotermal la 100°C, nano-
particulele obținute prin acest procedeu fiind ulterior uscate, calcinate la 500°C, reduse în
17 flux de 5% hidrogen în argon la 480°C și în final nitrurate la 170°C în flux de amoniac gazos.

Materialul conform invenției conține numai α - Fe_{16}N_2 și o cantitate infimă de oxid de
19 fier datorită manipulării în aer, cantitatea de α - Fe_{16}N_2 fiind net superioară celei conținută în
materialul obținut de J. Li și colaboratorii și nu este sintetizat utilizând precursori toxici
21 precum pentacarbonilul de fier utilizat de R. Zuhijah și colaboratorii. Materialul realizat
conform invenției conține nanoparticule de α - Fe_{16}N_2 de formă alungită elipsoidală care se
23 menține și după reacția de reducere și nitrurare.

Trebuie reamintit faptul că datorită manipulării în aer (pentru măsurătorile magnetice
25 și structurale) materialul realizat conform invenției conține aproximativ 5% oxid de fier.
Magnetizarea la saturație a fazei pure (fără oxid) conținută în materialul realizat conform
27 invenției este 195 emu/g.

Deci materialul ce conține nanoparticule de α - Fe_{16}N_2 și care este sintetizat conform
29 procedurii invenției prezintă avantaje evidente față de materialele prezentate anterior în
literatură și rezolvă problemele tehnice obiective propuse în prezenta descriere a invenției
31 deoarece:

- nu se utilizează precursori toxici (de exemplu pentacarbonil de fier) pentru sinteză;
33 - nu conține impurități date de faze adiționale (de exemplu hidroxiapatită sau Al_2O_3)
utilizate în literatură pentru prevenirea sinterizării în timpul reducerii și nitrurării;

35 - nanoparticulele constituente ale materialului au formă alungită (elipsoidală) care se
menține și după tratamentul de reducere și nitrurare ceea ce conferă anizotropie magnetică
37 de formă cu efect semnificativ privind creșterea remanenței și coercitivității, fără diminuarea
magnetizării la saturație;

39 - metoda de producere este relativ simplă (nu implică depuneri în vid sau reacții
chimice complicate);

41 - reactivii utilizați pentru reacțiile chimice necesare producerii nanoparticulelor de α -
 Fe_{16}N_2 sunt ieftini iar timpul de tratament în flux de gaz este relativ scurt;

43 - faza α - Fe_{16}N_2 obținută este pură, (> 95%), restul fiind reprezentat doar de oxidul
apărut ca urmare a manipulării în aer pentru măsurătorile magnetice și structurale.

45 Se dau în continuare 2 exemple de realizare a materialelor magnetice ce conțin
nanoparticule de α - Fe_{16}N_2 , conform invenției, în legătură și cu fig. 1...3 care reprezintă:

47 - fig. 1, imagini SEM pentru: (A) - nanoparticule precursori produse pe cale chimică
utilizate pentru producerea α - Fe_{16}N_2 conform procedurii descris în exemplul 1 și
49 revendicării 2 a invenției, (B) - nanoparticule rezultate prin reducerea și nitrurarea nano-
particulelor precursori conform procedurii descris în exemplul 1 și revendicării 2 a inven-
51 ției și care reprezintă nanoparticulele de α - Fe_{16}N_2 descrise în revendicarea 1 a invenției;

- fig. 2, spectre de difracție de raze X pentru: (A) - nanoparticule rezultate prin reducerea și nitruarea nanoparticulelor precursore conform procedurii descrise în exemplul 1 și revendicării 2 a invenției și care reprezintă nanoparticulele de α -Fe₁₆N₂ descrise în revendicarea 1 a invenției (B) - nanoparticule produse prin reducerea și nitruarea nanoparticulelor precursore conform procedurii descrise în exemplul 2;

- fig. 3, curbe de histerezis măsurate la temperatura ambiantă pentru: (A) - nanoparticule rezultate prin reducerea și nitruarea nanoparticulelor precursore conform procedurii descrise în exemplul 1 și revendicării 2 a invenției și care reprezintă nanoparticulele de α -Fe₁₆N₂ descrise în revendicarea 1 a invenției (B) - nanoparticule produse prin reducerea și nitruarea nanoparticulelor precursore conform procedurii descrise în exemplul 2.

Exemplul 1

S-a pornit de la 4 g de surfactant Pluronic (99%) care au fost dizolvate în 30 mL H₂O bidistilată, peste care s-a adăugat o cantitate de acid clorhidric. Soluția a fost agitată magnetic la 500 rpm timp de 12 h la temperatura ambiantă. În soluție s-a adăugat lg azotat de fier nonahidrat (99%) care a fost apoi titrat cu hidroxid de sodiu. Precipitatul obținut a fost supus la tratament hidrotermal la 100°C, nanoparticulele obținute prin acest procedeu fiind uscate și apoi calcinate la 500°C. După aceea nanoparticulele au fost reduse în flux de 5% hidrogen în argon la 480°C și în final nitrurate la 170°C în flux de amoniac gazos. Procedura descrisă în exemplul 1 face obiectul revendicării 2 a invenției. Pentru nanoparticulele obținute au fost efectuate măsurători de difracție utilizând un difractometru Bruker D8 Advance și au fost obținute imagini SEM utilizând un microscop cu scanare Tescan Lyra. Nanoparticulele precursore obținute prin metoda descrisă mai sus au lungimea de 150 nm și diametrul de 50 nm (fig. 1 A). Nanoparticulele elipsoidale de α -Fe₁₆N₂ obținute după reducerea și nitruarea nanoparticulelor precursore au lungimea de 200 nm și diametrul de 80 nm (fig. 1 B). Măsurătorile de difracție de raze X pentru materialul preparat conform procedurii din exemplul 1 și revendicării 2 a invenției (fig. 2A) și care face obiectul revendicării 1 a invenției au arătat prezența fazei α -Fe₁₆N₂ pure. Măsurătorile magnetice de histerezis magnetic la temperatura ambiantă (fig. 3A) au fost efectuate pentru acest material cu un aparat MPMS Quantum Design și au arătat: magnetizare la saturație de 185 emu/g măsurată la 40000 Oe, remanentă de 31% și coercitivitate de 1380 Oe.

Exemplul 2

S-au preparat particulele precursore conform procedurii din exemplul 1. Reducerea a avut loc în flux de 5% hidrogen în argon la 480°C iar nitruarea s-a efectuat în flux de amoniac gazos la temperatura de 160°C. Măsurătorile de difracție de raze X pentru materialul preparat conform exemplului 2 au arătat (fig. 2B) prezența fazei α -Fe₁₆N₂ majoritare dar și a unei cantități importante de α -Fe care arată conversia incompletă la această temperatură a fierului metalic în α -Fe₁₆N₂. Măsurătorile magnetice la temperatura ambiantă pentru acest material (fig. 3B) au arătat: magnetizare la saturație de 200 emu/g măsurată la 40000 Oe, remanentă de 23% și coercitivitate de 950 Oe, care arată o comportare magnetică mai puțin "dură" dar o magnetizare la saturație mai ridicată decât cea pentru materialul obținut conform exemplului 1 și revendicării 2 a invenției.

Toate aceste rezultate au arătat proprietăți magnetice mai bune pentru nanoparticulele de α -Fe₁₆N₂ obținute conform revendicării 1 a invenției utilizând procedeul descris în revendicarea 2 a invenției decât pentru nanoparticulele similare descrise în literatură, în principal datorită formei alungite elipsoidale care se menține și după reducere și nitruare

RO 132378 B1

1 și care crește semnificativ anizotropia de formă magnetică. Aceste nanoparticule au coer-
citivitatea și remanența de 3 ori mai mare decât cea a nanoparticulelor de fier, iar magne-
3 tizarea la saturație este comparabilă cu cea a nanoparticulelor de fier. Magnetizarea la
saturație este de 3 ori mai mare decât cea a nanoparticulelor de magnetită și ferită. Toate
5 aceste calități dovedesc potențialul de utilizare al nanoparticulelor realizate conform invenției
în domeniul magneților permanenți care nu conțin pământuri rare sau metale tranzitionale
7 scumpe (de exemplu platina).

RO 132378 B1

Revendicări

1. Material magnetic pe bază de nanoparticule de nitrură de fier, **caracterizat prin aceea că**, este alcătuit din nanoparticule cu formă elipsoidală cu lungime de 200 nm și diametru de 80 nm care conțin peste 95% nitrură de fier ordonată cu structură martensitică - α'' -Fe₁₆N₂ - restul fiind oxid datorită manipulării în aer cu magnetizare la saturație de 185 emu/g măsurată la 40000 Oe, remanență de 31% și coercitivitate de 1380 Oe măsurate la temperatura mediului ambiant. 3 5 7
2. Procedeu de obținere de material magnetic, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde etapele: dizolvarea de 4 g surfactant Pluronic în 30 mL apă bidistilată, peste care se adaugă o cantitate de acid clorhidric cu agitare magnetică timp de 12 h, la temperatura ambiantă, adăugarea de 1 g azotat de fier nonahidrat, titrarea cu hidroxid de sodiu și tratament hidrotermal la 100°C, nanoparticulele obținute fiind ulterior uscate, calcinate la 500°C, reduse în flux de 5% hidrogen în argon la 480°C și în final nitrurate la 170°C în flux de amoniac gazos. 9 11 13 15

(51) Int.Cl.

B01J 8/10 (2006.01);

B82B 3/00 (2006.01);

C22C 29/16 (2006.01)

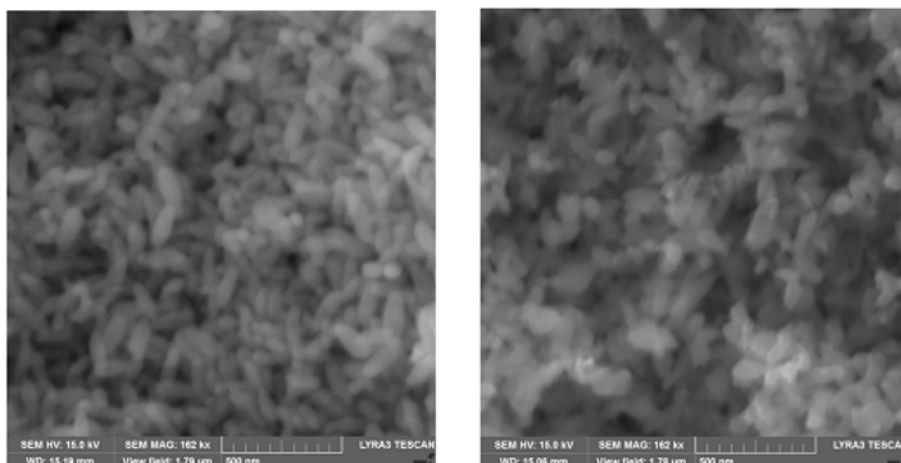


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 8/10 (2006.01),

B82B 3/00 (2006.01),

C22C 29/16 (2006.01)

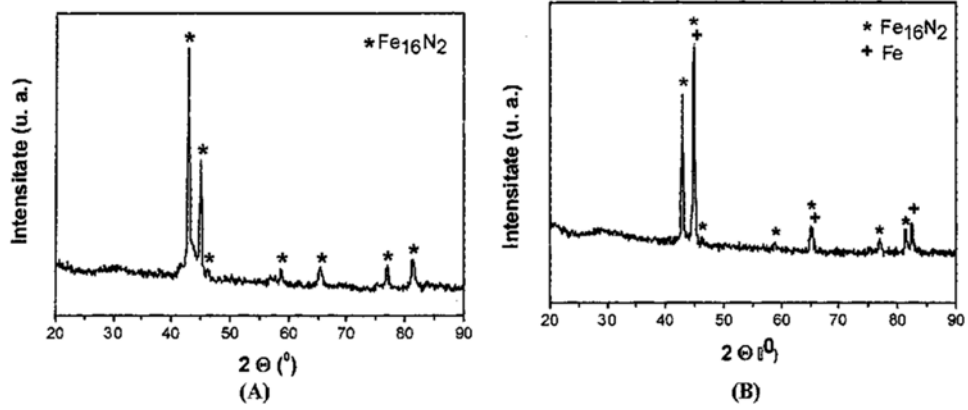


Fig. 2

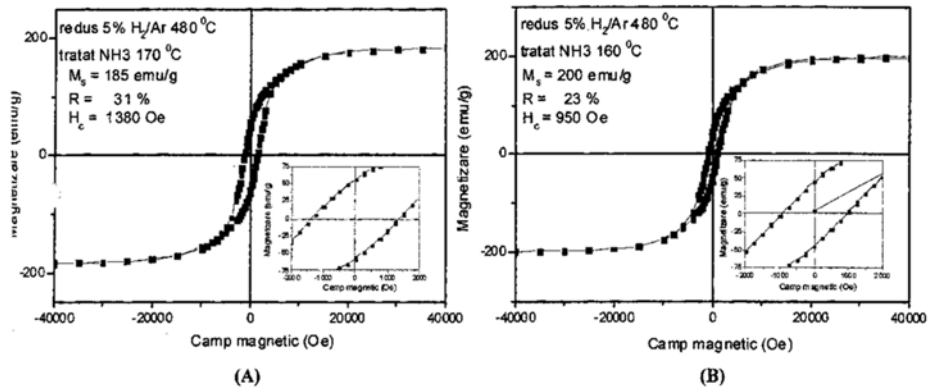


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 69/2022