

FACULTATEA DE FIZICĂ "UNIVERSITATEA BABEȘ - BOLYAI" CLUJ-NAPOCA
ROMÂNIA

REZUMAT LA

TEZĂ DE DOCTORAT

**STUDIUL STRUCTURII MICROSTRUCTURII SI
A CUPLAJULUI DE SCHIMB INTERFAZIC
IN NANOCOMPOZITE MAGNETICE DE TIP DUR-MOALE**

Student doctorand:

Răzvan Hirian

Coordonator științific:

Prof. Dr. Viorel Pop

Acknowledgment

Mai întâi, aş dori să-i exprim recunoştinţa profundă Prof. Dr. Viorel Pop, consilierul meu ştiinţific, pentru îndrumarea şi persistenţa lui de a mă împinge să devin un cercetător mai bun şi, uneori, o persoană mai bună.

Aş dori să mulţumesc, de asemenea, membrilor comitetului de îndrumare doctorală: Prof. Dr. Romulus Tetean, Prof. Dr. Daniel Andreica şi Prof. Dr. Iosif Grigore Deac pentru sprijinul acordat în această perioadă.

Deşigur, trebuie să mulţumesc Prof. Dr. Olivier Isnard de la Universitatea Grenoble Alpes şi Institut Néel din Grenoble, nu numai pentru dorinţa sa de a se angaja în proiecte comune, dar şi pentru îndrumarea lui de-a lungul drumului, cuvintele lui m-au determinat de multe ori să mă străduiesc să ma perfectione. Îmbunătăţirea înţelegerii studiilor FORC a venit de la prof. Dr. Alexandru Stancu de la Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iaşi, care a fost destul de generos să mă fi primit în grupul sau de cercetare. Îi mulţumesc Prof. Dr. Marin Coldea de la Universitatea Babeş-Bolyai din Cluj-Napoca pentru multitudinea de discuţii fructuoase pe teme de ştiinţă şi fizica materialelor. Mulţumirile mele se extind şi la prof. Dr. Ionel Chicinaş de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca pentru dorinţa sa de a să se angajeze în lucrări comune şi pentru sfaturile şi cunoştinţele sale oferite în mod liber.

Acest lucru nu ar fi fost posibil fără contribuţia multor altor persoane de la universitatea noastră şi alte instituţii cărora le mulţumesc sincer. Bogdan Neamţu, Florin Popa şi Cristina Stanciu de la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca pentru ajutorul lor în pregătirea eşantioanelor, analize structurale şi microstructurale şi, deseori, discuţii foarte fructuoase. Lucian Barbu-Tudoran de la INCDTIM Cluj-Napoca pentru unele dintre imaginile SEM incluse în această lucrare. De la instituţia noastră, dr. Sever Mican, cu care am lucrat foarte îndeaproape de mulţi ani şi a cărui expertiză m-am bazat adesea; Teodor-Lucian Biter şi George Crişan pentru ajutorul lor în elaborarea simulărilor pe calculator cuprinse în această lucrare.

Aş dori să le mulţumesc tuturor colegilor mei care m-au ajutat şi, în general, au făcut viaţa suportabilă. De asemenea, trebuie să includ personalul de sprijin de la Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca şi Institutul Néel din Grenoble Franţa pentru tot ajutorul.

Cel mai important, trebuie să-i mulțumesc familiei pentru răbdarea și sprijinul lor necondiționat.

În cele din urmă, doresc să mulțumesc Ministerului Educației și Cercetării pentru sprijinul financiar: Grant PN-II-ID-PCE-2012-4-0470, Grant PN-II-RU-TE-2014-4-2360 and Grant PN-II-RU-TE-2014-4-0009.

Cuprins

Acknowledgments	ii
1 Introducere	1
1.1 Preambul	1
1.2 Contextul General	1
1.2.1 Importanta magneților permanenți cu Performanta Ridicata	1
2 Magnetism Si Materiale Magnetice	3
2.1 Introducere	3
2.2 Sisteme ordonate magnetic	3
2.2.1 Interacțiunea de schimb	3
2.2.2 Anizotropia	3
2.2.3 Domenii Magnetice	3
2.2.4 Curba de histereză	4
2.2.5 Câmpul de demagnetizare	4
2.2.6 Materiale magnetice	4
3 Nanocompozite cuplate prin schimb interfazic	5
3.1 Considerații teoretice	5
3.2 State of the Art	5
4 Metodologie și metode experimentale	8
4.1 Metode de sinteză	8
4.1.1 Cuptorul cu arc electric	8
4.1.2 Cuptorul cu inducție	8
4.1.3 Sinterizarea în plasmă (SPS)	8
4.1.4 Măcinarea mecanică	8
4.1.5 Turbula Mixer	9
4.1.6 Tratamente Termice	9

4.2	Masuratori de structură si microstructură	9
4.2.1	Difracția de raze-X (DRX)	9
4.2.2	Microscopia Electronică (SEM)	10
4.3	Analiza proprietăților magnetice	10
4.3.1	Echipament	10
4.3.2	Metodologie	10
4.3.3	First Order Reversal Curves (FORC)	10
4.4	Sinteza generală	11
4.4.1	Nanocompozite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \alpha\text{-Fe}$	11
4.4.2	Nanocompozite $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \alpha\text{-Fe}$	11
5	Efectul tratamentelor termice de scurtă durată asupra cuplajului de schimb interfazic	12
5.1	Nanocompozite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$	12
5.1.1	Sinteza	12
5.1.2	Studii de structură si microstructură	12
5.1.3	Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$	14
5.2	Nanocompozite magnetice $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \text{Fe}$	14
5.2.1	Sinteza	14
5.2.2	Studii de structură si microstructură	14
5.2.3	Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \text{Fe}$	14
5.3	Concluzii Parțiale	16
6	Efectul amestecului inițial asupra cuplajului de schimb interfazic in nanocompozite magnetice de tip dur-mole obținute prin măcinare mecanică	18
6.1	Efectul durității mecanice asupra cuplajului interfazic in nanocompozite magnetice	18
6.1.1	Sinteza	18
6.1.2	Studii de structură si microstructură	18
6.1.3	Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$	20
6.2	Efectul dispersiei de faze in amestecul initial de pulberi asupra cuplajului de schimb interfazic in nanocompozite de tip dur-moale obținute prin măcinare mecanică	22
6.2.1	Sinteza	22
6.2.2	Studii de structură si microstructură	22
6.2.3	Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$	22
6.3	Concluzii Parțiale	24
7	Efectul energiei de măcinare asupra microstructurii si a cuplajului de schimb interfazic in nanocompozite magnetice de tip dur-moale	25
7.1	Sinteza	25

7.2	Studii de structură si microstructură	25
7.3	Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\%Fe}$ obținute la energii de măcinare diferite	26
7.4	Concluzii Parțiale	26
8	Efectul sinterizării in plasmă asupra cuplajului de schimb interfazic in nancompozite magnetice de tip dur-moale	28
8.1	Nanocompozitie Magnetice $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\% \text{ Fe}$ obținute prin Sinterizare in plasmă .	28
8.1.1	Sinteza	28
8.1.2	Studii de structură si microstructură	28
8.1.3	Proprietățile magnetice la nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\%Fe}$ obținute prin sinterizare in plasmă	29
8.2	Nanocompozite magnetice $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt\% Fe}$ obținute prin sinterizare in plasmă .	29
8.2.1	Sinteza	29
8.2.2	Studii de structură si microstructură	30
8.2.3	Proprietățile magnetice ale compactelor $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt\%Fe}$ SPS	30
8.3	Concluzii Parțiale	30
9	Concluzii si perspective	32
	Publications	34
	Presentations	36
	References	37

Tabele

6.1 Powder characteristics and premixing method for each of the three $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+10\text{wt}\%\text{Fe}$ starting powders	22
7.1 Milling media used for each data set	25
8.1 Synthesis details and density for $\text{SmCo}_5+20\text{wt}\% \alpha\text{-Fe}$ SPS compacts	30

Figuri

5.1	Curbe de demagnetizare (a,c,e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% α -Fe 6 h MM și tratate termic (precum indicat) nanocomposites	13
5.2	Curbe de demagnetizare (a,c,e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% α -Fe 6 h MM și tratate termic (precum indicat) nanocomposites	15
5.4	Curbe de demagnetizare (a) and dM/dH vs H plots (b) for $SmCo_5 + 20$ wt% α -Fe nanocomposites 6 h MM and Tratate termic la 700 - 820 °C for 1.5 min	16
5.3	Curbe de demagnetizare (a) and dM/dH vs H plots (b) for $SmCo_5 + 20$ wt% α -Fe nanocomposites 6 h MM and Tratate termic la 500 - 600 °C timp de 0.5 to 1.5 hours	17
6.1	Curbe de demagnetizare (a,c,e) și dM/dH vs H (b, d, f) pentru nanocompozitele $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% MH-Fe 6 h MM si tratate termic (precum indicat)	19
6.2	Curbe de demagnetizare (a,c,e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% MH-Fe 8 h MM și tratate termic (precum indicat)	21
6.3	Curbe de demagnetizare (a, c, e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% Fe 6 h MM și tratate termic (precum indicat)	23
7.1	Curbe de demagnetizare (a, c, e) și dM/dH vs H (b, d, f) pentru nanocompozitele $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% 6 h MM și tratate termic (precum indicat)	27
8.1	Curbe de demagnetizare (a) si dM/dH vs H (b) pentru compactele $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% Fe sintered sinterizate la 700, 750 și 800 °C	29
8.2	Curbe de demagnetizare (a) și curbe dM/dH vs H (b) pentru compacte $SmCo_5 + 20$ wt% Fe obtinute prin SPS	31

Chapter 1

Introducere

cuvinte cheie: cuplaj interfazic prin schimb, magneți nanocompoziți, coercitivitate, măcinare mecanică, tratamente termice, microstructură, sinterizare în plasmă

1.1 Preambul

În această lucrare am studiat influența microstructurii asupra culajului de schimb interfazic în nanocompozite magnetice de tip dur-moale obținute prin măcinare mecanică. În acest scop am variat microstructură materialelor prin alterarea procesului de sinteză la varii stadii prin schimbarea amestecului inițial de pulberi, ajustând energia de măcinare și aplicând mai multe tipuri de tratamente termice sau sinterizare în plasmă.

Această teză de doctorat a fost produsă la Institutul de Fizică Ioan Ursu din cadrul Facultății de Fizică, Universitatea Babeș Bolyai, Cluj-Napoca, România.

Munca prezentată a fost rezultatul colaborării cu mai multe instituții: Universitățile Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, Grenoble, Franța, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca și INCD-TIM, Cluj-Napoca, România.

1.2 Contextul General

1.2.1 Importanța magneților permanenți cu Performanță Ridicată

Magneții permanenți sunt pretutindeni, fiind folosiți în aplicații de la stergătoare de parbriz și telefoane mobile până la mașini electrice și turbine eoliene. [1] Dacă ar fi să estimăm numărul de magneți deținuti de un om, această cifră ar fi de ordinul sutelor [2].

Performanțele magneților permanenți bazati pe pământuri rare sunt greu de depășit. Data fiind răspândirea magneților în societatea modernă, aceștia au devenit cruciali, dar există motive de

ingrijorare in legatură cu aprovizionarea din China si fluctuațiile imense ale pietii pământurilor rare din anii recenti. Toate acestea au motivat cercetari inspre gasirea modalitatilor de a minimiza sau elimina cantitatea de pământuri rare din Magneții permanenți moderni cu performanțe ridicate [3]. Directiile de cercetare abordate in ziua de astazi a se impart (in linii mari) [4, 5]: 1) creșterea eficienței in utilizare 2) reciclare 3) materiale noi fara sau cu conținut redus de pământ rar Ruta din urmă este adresata in trei moduri principale: a) modificarea magneților permaneti pe baza de pământ rar [6, 7], b) faze magneice dure cu conținut redus de pământ rar sau fara [8–12] si c) magneti nanocompositi de tip dur-moale cuplati prin schimb interfazic [6, 13–18]. Lucrarea de față se incadrează in direcția din urmă mentionata.

Chapter 2

Magnetism Si Materiale Magnetice

2.1 Introducere

2.2 Sisteme ordonate magnetic

2.2.1 Interacțiunea de schimb

Sistemele ordonate magnetic sunt acelea in care un procent din energie este dependentă de alinierea momentelor magnetice ale atomilor învecinați. Interacția de scurta distanta care duce la ordonarea momentelor magneice se numește Interacție de schimb.

2.2.2 Anizotropia

In cazul uniaxial, energia de anizotropie poate fi scrisa astfel:

$$E_a = K \sin^2(\theta) \quad (2.1)$$

unde K este constanta de anizotropie, θ este unghiul dintre directia magnetizarii si axa c .

2.2.3 Domenii Magnetice

Pierre Weiss a presupus ca o bucata mare de material magentic este impartita in regiuni mai mici, numite domenii magnetice. In fiecare domeniu, toate momentele sunt aliniat pe o singura directie, dar pentru a minimiza energia electrostatica, magnetizarea difera între domeniile magnetice [19]. Tranzitia dintre domeniile magnetice nu este abrupta si are loc pe o distanta dictata atat de energia de anizotropie cat si de schimb. Aceste zone de tranzitie se numesc pereti de domeniu magnetic.

2.2.4 Curba de histereză

Un sistem care prezintă histereză, este acel sistem în care starea sa finală depinde de istoria sa. Transformările suferite de sistem sunt ireversibile.

Introducem mărimea magnetizare la saturatie M_s adică maximum magnetizării, toate momentele magnetice sunt alinuate paralel. Magnetizare remanentă M_r care este valoarea magnetizării după înlăturarea câmpului aplicat. Câmpul coercitiv H_c este cea valoare a câmpului magnetic aplicat la care valoarea magnetizării devine zero, după saturatie.

Produsul energetic $(BH)_{max}$ reprezintă maximum de energie care poate fi înmagazinată într-un material magnetic.

2.2.5 Câmpul de demagnetizare

Polii magnetici liberi care apar la suprafața materialelor magnetice dau naștere la un câmp magnetic H_d în direcția opusă magnetizării, acest câmp este numit câmpul de demagnetizare:

$$H_d = -N_d M \quad (2.2)$$

unde N_d este numit factorul de demagnetizare.

2.2.6 Materiale magnetice

Deși materialele magnetice pot fi clasificate în mai multe moduri, în scopul acestui studiu am dori să prezentăm clasificarea în materiale magnetice moi și dure. Această clasificare se bazează pe valoarea câmpului coercitiv al unui material. Valorile scăzute înseamnă că materialul este moale, adică direcția magnetizării este ușor schimbată, în timp ce dur înseamnă că materialul se opune câmpului extern (are o valoare ridicată a câmpului coercitiv).

Materiale magnetice moi

În această sub-secțiune dorim să ne concentrăm în mod special pe faza moale α -Fe și pe efectul adărierii de Co asupra proprietăților sale magnetice. Fe este cel mai abundent metal din universul cunoscut. De la temperatura camerei până la 1185 K are o structură cubică cu volum centrat (CVC) și este feromagnetic până la temperatura Curie de 1044 K.

Materiale magnetice dure

Materiale magnetice dure sunt caracterizate de anizotropie ridicată și coercivitate ridicată. Cele mai competitive materiale magnetice dure disponibile în prezent sunt pe bază de pământuri rare, cum ar fi Sm și Nd.

Chapter 3

Nanocompozite cuplate prin schimb interfazic

3.1 Considerații teoretice

Ideea unor magneți nanocompoziți cuplați prin schimb, cunoscuți și sub denumirea de magneți de tip spring, a fost propusă inițial de către Kneller și Hawing [15]. Premisa de bază a magnetului de tip spring vine din ideea că am putea obține un material magnetic cu un produs energetic ridicat prin combinarea unui material care are o magnetizare înaltă (o fază magnetică moale) cu un material care are o anizotropie magnetocristalină mare (fază magnetică dură). Materialul magnetic dur este menit să rigidizeze structura magnetică a materialului magnetic moale. Acest lucru a fost propus ca fiind realizabil într-un material nanocompozit.

3.2 State of the Art

Chiar dacă nanocompozitele cuplate prin schimb interfazic prezintă o mulțime de avantaje, cercetătorii încă se luptă cu sinteza acestor tipuri de materiale, în special cu optimizarea microstructurii necesare pentru a face aceste tipuri de materiale fezabile.

Calculul teoretic evidențiază importanța microstructurii. Geometria cristalitelor este pivotală, diferența de produs energetic dintre geometriile straturilor încorporate, incluziunile cilindrice și particulele de tip core shell, se dovedesc a fi drastic diferite [21–24].

S-a calculat, de asemenea, că produsele energetice mari pot fi atinse chiar și pentru fracțiile de volum de fază moale de 80% [24]. Pe de altă parte, alegerea fazei moi joacă de asemenea un rol important în ceea ce privește proprietățile nanocompozitelor magnetice de tip dur-moale. În timp ce faza ca $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ duc la produse energetice înalte, altele precum Co pot rămâne cuplate la

dimensiuni mai mari ale incluziunilor [25–27].

În timp ce alegerea fazei moi este de mare importanță, așa cum am menționat mai sus, microstructură generală a compozitului determină proprietățile magnetice finale ale nanocompozitului și, prin urmare, efectul cristalitelor neregulate a fost investigat folosind simulări micromagnetice și s-a constatat că graunții nu trebuie să depășească 20 nm pentru faza magnetică dură ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) și 10 nm pentru faza magnetică moale ($\alpha\text{-Fe}$) pentru a obține un grad bun de cuplaj interfazic [28, 29]. În plus, problema de optimizare microstructură este complicată și datorită faptului că, dacă dimensiunile de graunți sunt ținute sub control, dezincluzia axei de ușoară magnetizare poate duce la reducerea ale produsului energetic [30]. Mai mult s-a arătat că la interfața dintre cristalitetele de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ și Fe, distanțele scurte Fe-Fe duc la un cuplaj antiferomagnetic, însă nu și în cazul în care faza moale magnetică este Co [31], acest fapt a fost confirmat în filme subțiri [32], însă nu a fost observat în probe compacte.

Studiile experimentale au explorat foarte multe rute de sinteză: benzi amorfe [33], măcinare mecanică [34], sinteza sono-chimică [35], turnarea prin injecție în vrac [36], turnarea prin aspirație [37], deformare la cald [38], filme subțiri [39] etc.

În speranța de a îmbunătăți proprietățile magnetice ale compozitelor magnetice cercetătorii au încercat să doparea cu varii elemente chimice: Ti [40], Dy [41], Co, Zr, Ga [42, 43], Gd [44] sau Cr și Cu [45].

În timp ce produsul energetic obținut până acum rămâne relativ scăzut, unele dintre beneficiile magnetelor nanocompozite cuplate prin schimb au fost obținute [15, 46–48].

Cu toate acestea unele rezultate experimentale au fost obținute în straturi subțiri, produse energetice de peste 400 kJ/m^3 [49], în general nu ating predicțiile teoretice datorită dificultăților privind optimizarea microstructurii [40, 50–52].

În cazul unui material compozit format din trei faze: dur, semi-dur și moale, s-a arătat că faza semi-dură poate acționa ca un centru de nucleare pentru faza tare. În cazul probelor măcinate mecanic, regiunile defectului pot acționa în același mod. Regiunile defectuoase apar datorită procesului de măcinare și pot reduce coercitivitatea nanocompozitelor finale, deoarece au o anizotropie mai scăzută decât regiunile perfecte de fază dură. Deoarece regiunile cu defecte sunt cuplate atât la zonele dure, cât și la zonele moi, energia peretelui de domeniu în faza moale are nevoie doar de energia peretelui din regiunea defectului pentru a o invadea, ceea ce duce la o nucleare ușoară a fazei dure [53]. Aceasta problema este agravată în cazul macinării mecanice [54].

În majoritatea cazurilor, rutele de sinteză pornesc de la reacția unui compozit amorf sau semi-amorf în benzi sau pulberi [16, 55] sau o combinație [56]. Acest pas este de obicei urmat de tratamente termice sau sinterizare [57].

În literatura de specialitate, cercetătorii au folosit o foarte mare varietate de metode de sinteză în încercarea de a produce nanocompozitelor magnetice dur-moale cuplate prin schimb interfazic, fiecare cu rezultate ușor diferite [36][55][58][35][27]. Am decis, în această lucrare, să mergem în

jos pe o singură cale de sinteză și să investigăm influența pe care fiecare etapă a procesului o are asupra proprietăților magnetice finale ale materialelor produse. În acest scop am selectat măcinare mecanică, datorită accesibilității și scalabilitate a metodei, pentru producerea nanocompozitelor semiamorf sau amorf, care este urmată de tratament termic, SPS sau ambele. Am propus să studiem procesul de sinteză în toate etapele, de la influența amestecului de pulbere de pornire, a energiilor și mecanismelor implicate în procesul de măcinare până la optimizarea proceselor de tratament termic și sinterizare. Scopul este acela de a sublinia partile din cadrul procesului general în care se îndreaptă cea mai bună cercetare suplimentară și de a oferi un punct de plecare pentru studiile viitoare prin investigarea proceselor fizice care influențează cel mai mult proprietățile materialului final.

Chapter 4

Metodologie și metode experimentale

4.1 Metode de sinteză

4.1.1 Cuptorul cu arc electric

Cuptorul cu arc electric este o metoda raspandită in sinteza materialelor policristaline [59]. Cuptorul funcționează prin crearea unui arc electric între un vârf de wolfram si suprafața probei. Temperatura plasmei formate poate atinge peste 2000 de grade celsius. Datorită metodei cel puțin unul dintre constituenții materialului trebuie sa fie conductor [60].

4.1.2 Cuptorul cu inducție

Cuptorul cu inductie incalzeste probe metalice prin aplicarea unui camp elecetromagnetic de inalta frecventa.

4.1.3 Sinterizarea în plasmă (SPS)

Sinterizarea duce la compactarea pulberilor prin incalzire. In instalatia de sintarizare in plasmă, incalzirea se face prin trecerea unor pulsuri de curent electric direct prin proba in timp ce este pre-sata.

4.1.4 Măcinarea mecanică

Măcinarea mecanică este o tehnica de sinteza a materialelor in forma de pulberi.

Milling Machines

Deși există mai multe tipuri de mori [61, 62] în această lucrare vom discuta exclusiv despre mori planetare.

Descrierea procesului

Procesul de măcinare constă într-o succesiune de ruperi și sudări ale particulelor pulberii atunci când acestea sunt prinse între bile sau bile și perete.

Modelarea Macinării, Moara planetară

măcinarea mecanică este un proces foarte dificil de descris analitic, parțial datorită numărului mare de corpuri. Deși unele modele există, adesea trebuie să recurgem la simulări numerice pentru a descrie adecvat procesul [63–65].

4.1.5 Turbula Mixer

Mixerul Turbula este un aparat care omogenizează amestecuri de pulberi prevenind segregarea particulelor de dimensiuni sau densități diferite [66].

4.1.6 Tratamente Termice

În această lucrare tratamentele termice servesc două scopuri: stabilizarea și omogenizarea aliajelor inițiale; recuperarea cristalinității fazei dure după măcinare mecanică.

4.2 Masuratori de structură și microstructură

4.2.1 Difracția de raze-X (DRX)

Difracția de raze X (en X-Ray diffraction XRD) este folosită pentru indentificarea fazelor și determinarea dimensiunii medii de cristalite după măcinare și tratament termic.

Dimensiunea medie de cristalite este estimată folosind metoda lui Scherrer [67]:

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

unde D este dimensiunea medie de cristalite, K este un factor de formă, λ este lungimea de undă a razelor X, iar β este lățimea la semiînălțime a maximumului datorată materialului iar θ este unghiul Bragg.

4.2.2 Microscopia Electronică (SEM)

Microscopia electronica este folosita pentru determinarea morfologiei materialelor investigate. Aparatele utilizate sunt echipate si cu un spectrometru de raze X (EDX) care permite determinarea compozitiei chimice a probelor.

4.3 Analiza proprietăților magnetice

4.3.1 Echipament

proprietățile magnetice lae probeor au fost investigate utilizand metoda extractie axiale si a probei vibrante.

4.3.2 Metodologie

Pentru a bolca particulele de publere, acestea au fost incastrate in rasina epox. Factorul de demagnetizare al pulberilor a fost luat ca fiind 1/3 iar in cazul compactelor, acesta a fost calculat pentru forme rectangulare. [20]. astfel campul itern a fost calculat $H_{int} = H_{appl} - N_d M$.

Probele au fost studiate folosind curbe de demagnetizare ± 10 T, derivata magentizarii in functie de camp si produs energetic.

Toate masuratorile au fost efectuate la temperatura de 300 K.

4.3.3 First Order Reversal Curves (FORC)

Modelul Preisach

The Classical Preisach Model of Hysteresis

proprietățile curbei de histereză sunt reduse la o distributie de particule bistabile cu campuri critice diferite. Aceste particule sunt echivalente cu domeniile magentice ale unui material.

First Order Reversal Curves

Metoda FORC permite investigarea experimentală a distributiei Preisach :

$$p(h_c, h_u) = -\frac{\partial M(h_c, h_u)}{\partial h_c \partial h_u} \quad (4.2)$$

4.4 Sinteza generală

4.4.1 Nanocompozite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 10 wt% $\alpha\text{-Fe}$

Aliajele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ au fost obținute prin topire în arc a Fe_{14}B și apoi topirea alături de Nd în in cuptorul cu inducție. Aliajul e apoi tratat la $950\text{ }^\circ\text{C}$ 72 h. Astfel se asigură omogenitatea, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. După zdrobire, pulberea de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e cernută printr-o sită cu ochiurile de $500\text{ }\mu\text{m}$ și este apoi amestecată cu 10 % masă Fe pulbere. Amestecul este măcinat într-o moară planetară (Frisch Pulverisete 4) sub atmosferă de Ar. Bolurile (80 ml) și bilele sunt făcute din oțel 440C. raportul de măcinare este $\Omega/\omega = 333/900\text{ rpm}$.

4.4.2 Nanocompozite SmCo_5 + 20 wt% $\alpha\text{-Fe}$

Aliajul SmCo_5 este obținut prin topire în cuptorul cu inducție și e apoi tratat termic la $950\text{ }^\circ\text{C}$ 72 h. Faza magnetică dură este zdrobită și sitată. Amestecul de pulberi este 8:2 SmCo_5/Fe

Chapter 5

Efectul tratamentelor termice de scurtă durată asupra cuplajului de schimb interfazic

5.1 Nanocompozite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 10 wt% Fe

5.1.1 Sinteza

Nanocompozitele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + 10 wt% α -Fe au fost produse în modul descris în secțiunea 4.4.1, folosind pulbere de α -Fe cu dimensiunea de particule $<100 \mu\text{m}$. Amestecul de pulberi a fost măcinat 6 și 8 h folosind bile de diametrul $\varnothing = 10 \text{ mm}$.

5.1.2 Studii de structură și microstructură

măcinarea mecanică distruge cristalinitatea fazei magnetice. Prin tratamente termice de scurtă durată la temperaturi între 700 și 800 °C (deasupra temperaturii de recristalizare pentru $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [16]). Maximile corespunzătoare fazei magnetice dure reapăr în XRD după TT atât pentru probele măcinate 6 h cât și pentru cele măcinate 8 h.

Dimensiunea medie de cristalite pentru Fe sunt mai mari în cazul probelor măcinate 6h decât în cazul celor măcinate pentru 8 h. Înșă, după tratament termic aceste valori raman în intervalul 5-20 nm, ceea ce înșeamnă că TT de scurtă durată previn creșterea excesivă a graunților fazei moi.

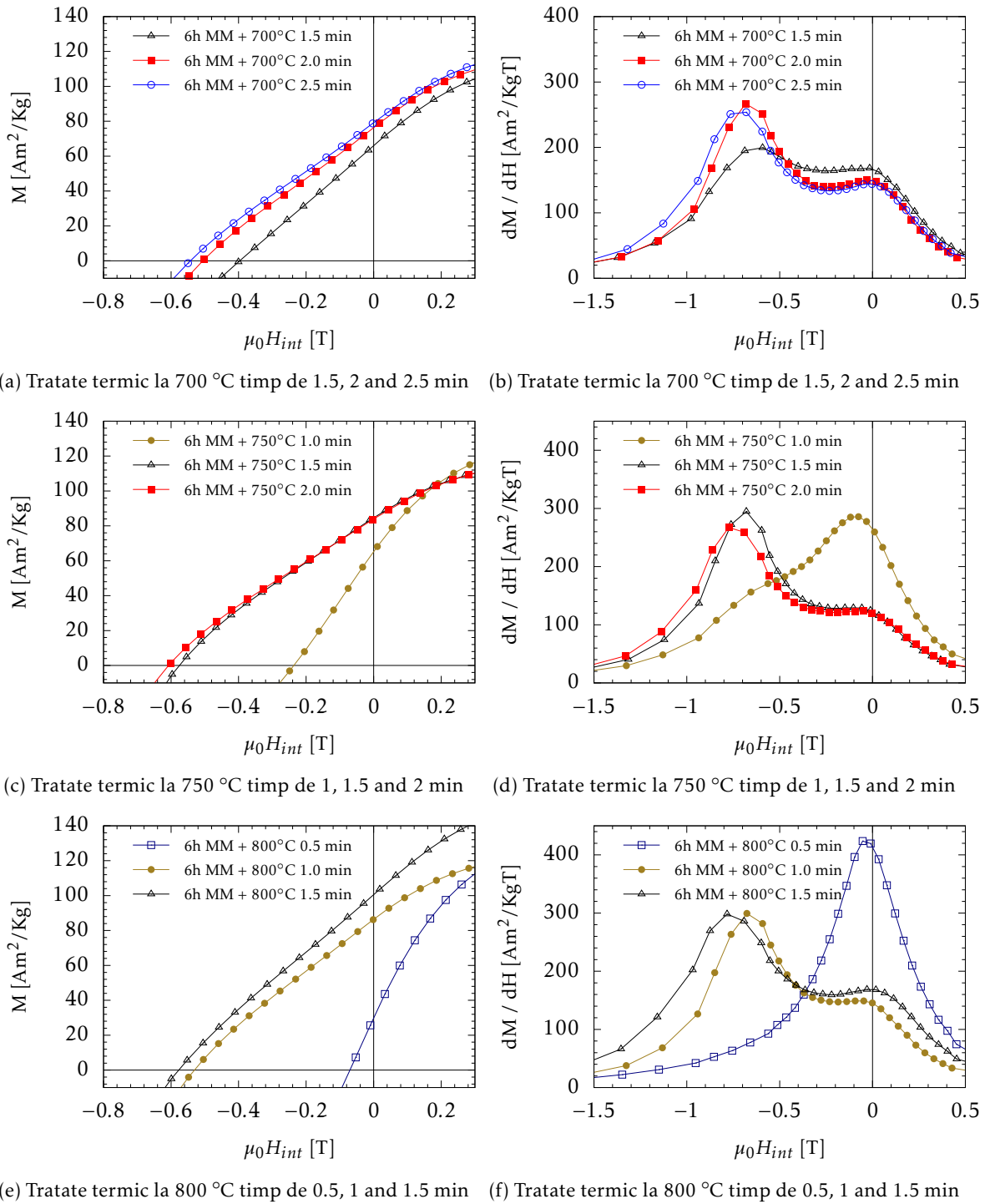


Figure 5.1: Curbe de demagnetizare (a,c,e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10 \text{ wt}\% \alpha\text{-Fe}$ 6 h MM și tratate termic (precum indicat) nanocomposites

5.1.3 Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$

Masuratorile magnetice arată ca proprietățile magnetice ale probelor investigate depind atât de temperatura cât și de timpul de tratament termic. Curbele de demagnetizare arată ca atât remanenta cât și coercivitatea se îmbunătățesc cu timpul și temperatura de tratament termic. Aceste îmbunătățiri se observă atât în cazul probelor măcinate 6 h cât și pentru cele măcinate timp de 8 h. Datorită acumulării de tensiuni și defecte pe parcursul celor 2 ore suplimentare de măcinare, probele măcinate timp de 8 h ating valori mai mici pentru M_r și H_c decât cele măcinate timp de 6 h.

Eficiența cuplajului de schimb interfazi a fost evaluată și folosind curbele dM/dH vs H . Se observă că raportul dintre particulele bine cuplate și cele slab cuplate crește odată cu creșterea temperaturii. Acest lucru se observă foarte bine în setul de date alcătuit din probele tratate timp de 1.5 min. Maximul de la câmpuri înalte devine mai pronunțat odată cu creșterea temperaturii de TT.

5.2 Nanocompozite magnetice $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \text{Fe}$

5.2.1 Sinteza

Nanocompozitele $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \alpha\text{-Fe}$ au fost realizate în maniera descrisă în secțiunea 4.4.2, după care au fost tratate termic în intervalul de temperatură 500 la 820 °C.

5.2.2 Studii de structură și microstructură

Difractogramele înregistrate atât pentru probele tratate clasic cât și pentru cele tratate rapid arată că ambele procese sunt eficiente la a recupera cristalinitatea fazei dure magnetice.

Pentru ambele tipuri de tratament termic, dimensiunea medie de cristalite a fost estimată folosind metoda Scherrer. Se observă că în cazul tratamentelor clasice, creșterea temperaturii de la 500 la 550 °C cauzează o creștere semnificativă, în timp ce reducerea timpului de tratament ne permite să obținem o microstructură adecvată chiar și la 600 °C.

În cazul tratamentelor termice de scurtă durată, dimensiunea medie de cristalite variază linear cu temperatura de tratament. Cristalitele de Fe sunt menținute în intervalul 5-20 nm.

5.2.3 Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \text{Fe}$

Proprietățile magnetice au fost investigate prin curbe de demagnetizare și curbe dM/dH vs H (vedeți secțiunea 4.3.2). Curbele de demagnetizare (Figurile 5.3a și 5.4a) arată că în cazul tratamentelor clasice remanenta rămâne la fel iar câmpul coercitiv crește cu temperatura de tratament. Același trend se observă și pentru probele care au fost tratate pentru scurtă durată. În acest

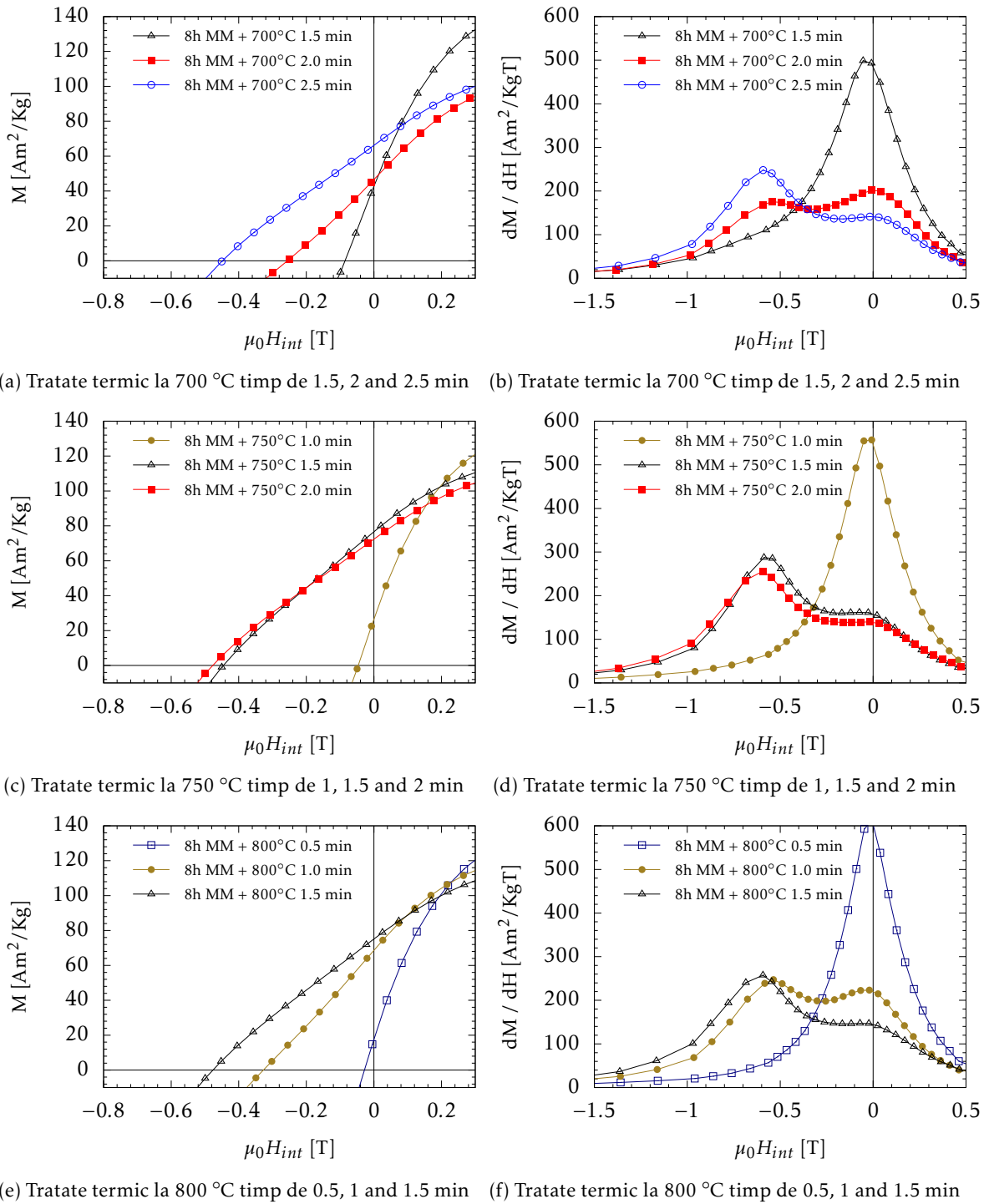


Figure 5.2: Curbe de demagnetizare (a,c,e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10 \text{ wt}\% \alpha\text{-Fe}$ 6 h MM și tratate termic (precum indicat) nanocomposites

caz forma curbei devine mai rectangulara. Acest comportament se poate observa si in derivata magnetizarii in functie de campul magnetic aplicat (Figurile 5.3b si 5.4b) . Maximele ascutite in cazul probelor tratate pentru 1.5 minute confirma afirmatia anterioara.

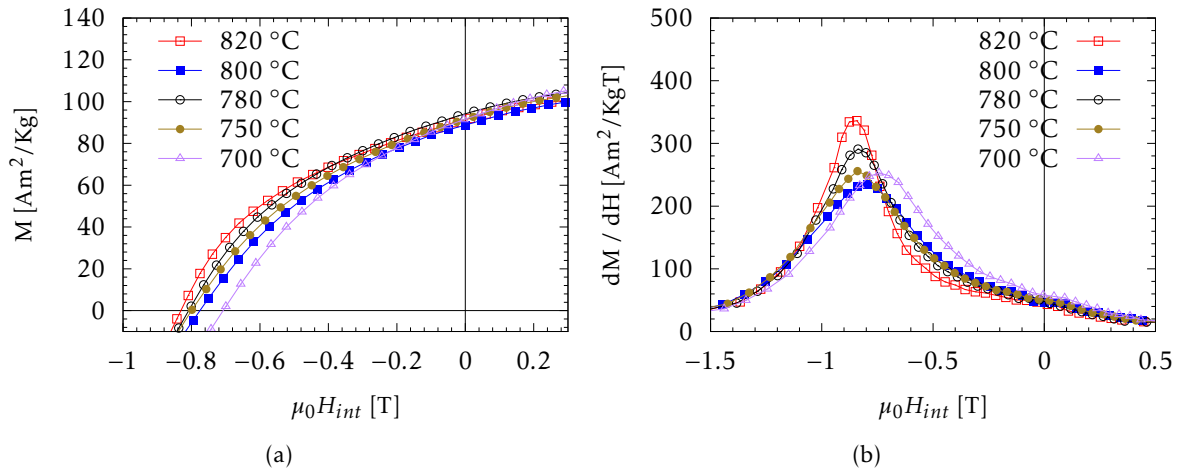


Figure 5.4: Curbe de demagnetizare (a) and dM/dH vs H plots (b) for SmCo₅ + 20 wt% α-Fe nanocomposites 6 h MM and Tratate termic la 700 - 820 °C for 1.5 min

5.3 Concluzii Parțiale

In concluzie nanocompozitele magnetice de tip dur-moale Nd₂Fe₁₄B + 10% α-Fe tratamentele termice de scurta durata s-au dovedit eficiente in recuperarea cristalinitatii fazei magnetice dure fara a permite creșterea excesiva a cristalitelor fazei magnetice moi.

In cazul nanocompozitelor magnetice de tip dur-moale SmCo₅ + 20% Fe obținute prin măcinare mecanică s-a arată ca atat tratamentele termice clasice cat si cele de scurta durata sunt eficiente in ceea ce priveste obtinere unei microstructuri favorabile cuplajului de schimb interfazic, cu mentiunea ca tratamentele de scurta durata imbunatatesc rectangularitatea curbelor de demagnetizare.

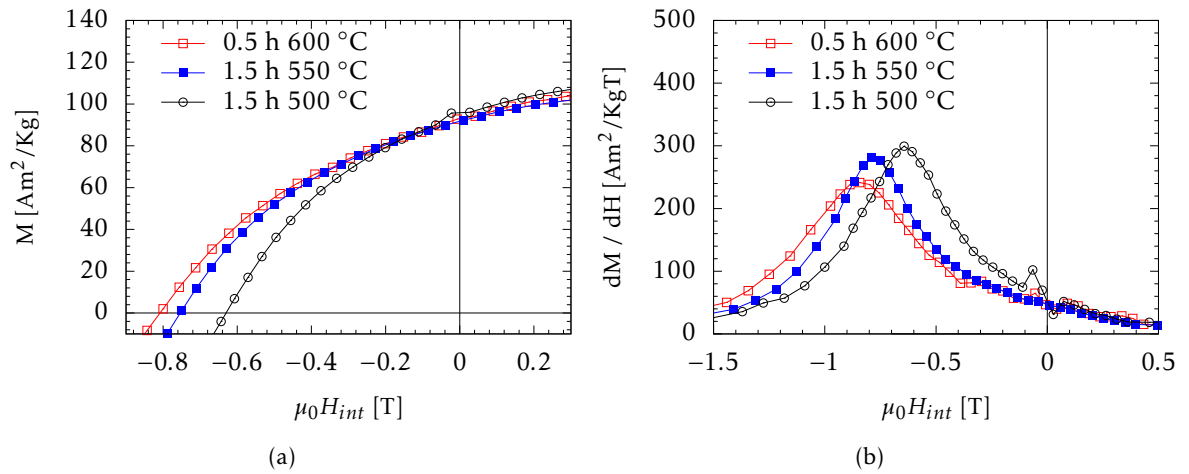


Figure 5.3: Curbe de demagnetizare (a) and dM/dH vs H plots (b) for SmCo₅ + 20 wt% α -Fe nanocomposites 6 h MM and Tratate termic la 500 - 600 °C timp de 0.5 to 1.5 hours

Chapter 6

Efectul amestecului inițial asupra cuplajului de schimb interfazic în nanocompozite magnetice de tip dur-mole obținute prin măcinare mecanică

6.1 Efectul durității mecanice asupra cuplajului interfazic în nanocompozite magnetice

6.1.1 Sinteza

În acest caz faza moale magnetică a fost premăcinată timp de 4 ore, ceea ce i-a crescut duritatea mecanică de la 670 MPa la 840 MPa.

6.1.2 Studii de structură și microstructură

Dimensiunea medie de cristalite pentru faza magnetică moale au fost măsurate și în acest caz. Rezultatele sunt comparabile cu cele obținute în cazul fierului nedurificat.

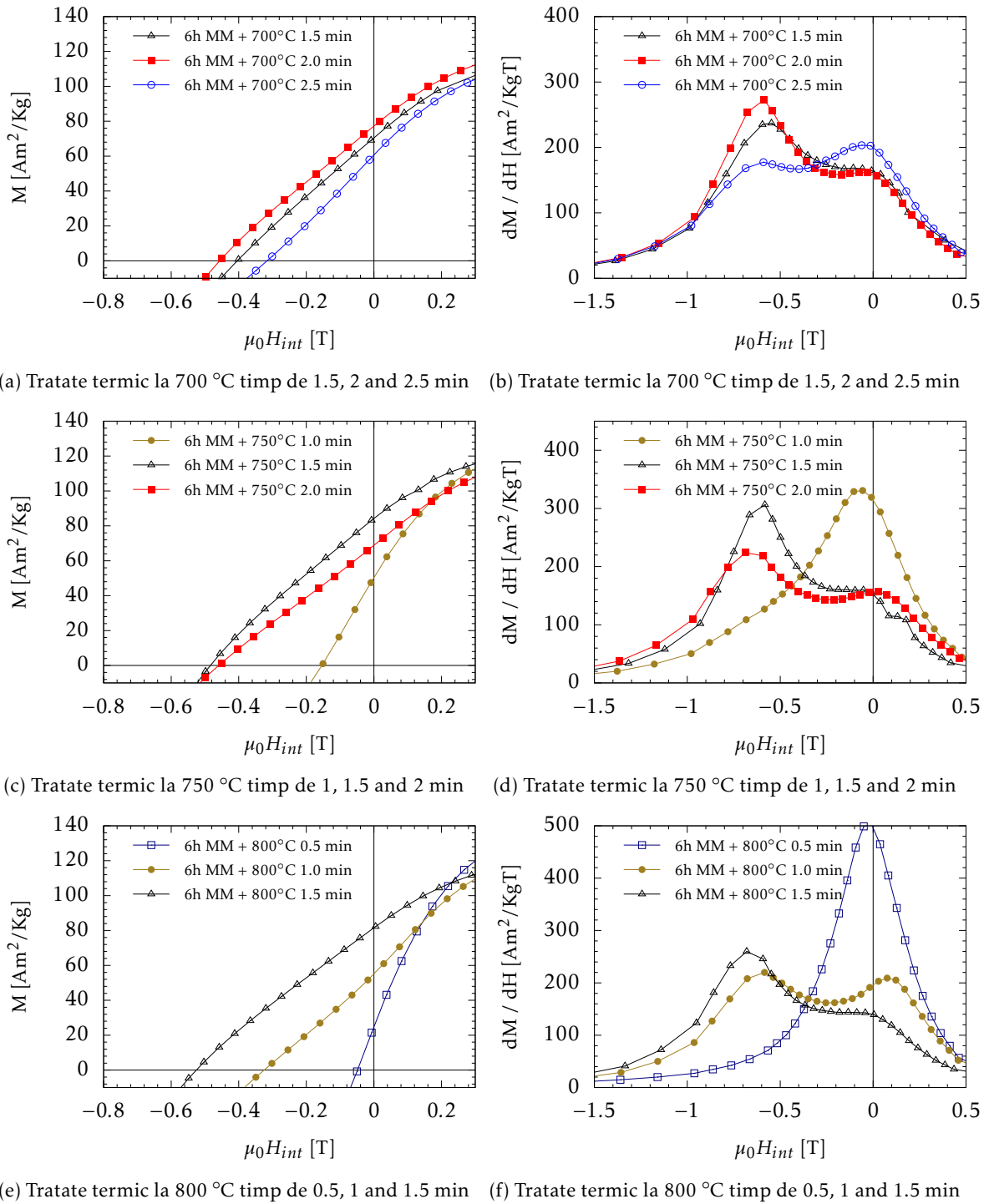


Figure 6.1: Curbe de demagnetizare (a,c,e) și dM/dH vs H (b, d, f) pentru nanocompozitele $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% MH-Fe 6 h MM si tratate termic (precum indicat)

6.1.3 Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$

În cazul $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{MH-Fe}$ (Fe durificat mecanic) găsim o valoare maximă a coercivității de 0.53 T, mai mică decât în cazul anterior (secțiunea 5.1). Mai mult, produsul energetic al probelor este mereu mai mic în cazul probelor obținute folosind Fe premăcinat.

Numărul de defecte sporește când utilizăm Fe durificat. Mai mult, în cazul acesta procesul de formare al nanocompozitului este întârziat. Fenomen ce se observă în scăderea coercivității probelor măcinate timp de 6 h odată cu creșterea temperaturii de tratament termic. Scădere mai puțin pronunțată în probele măcinate timp de 8 h, ceea ce indică faptul că materialul nanocompozit nu este complet format la 6 h. Acest fenomen nu se observă în probele în care s-a folosit Fe nedurificat.

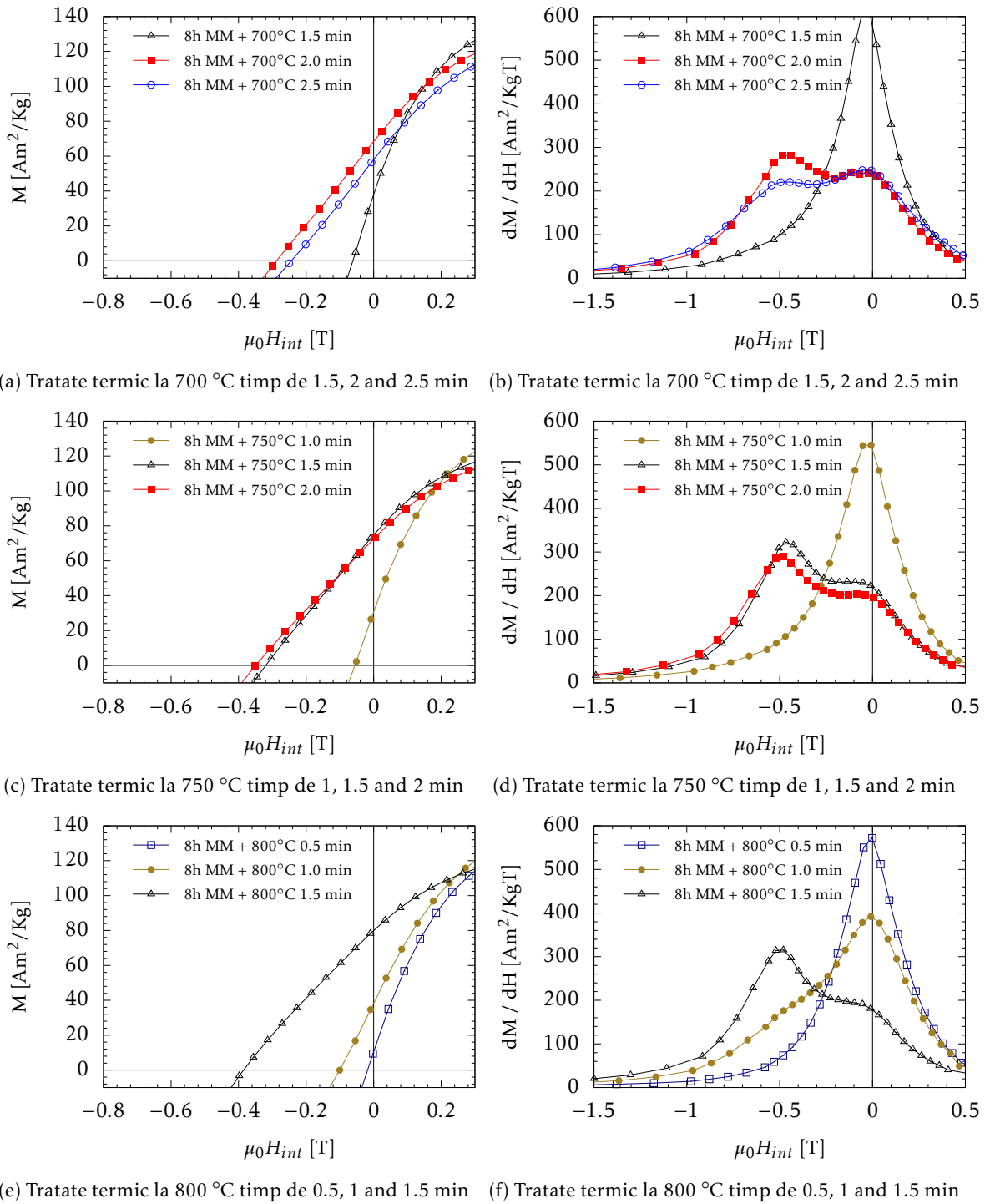


Figure 6.2: Curbe de demagnetizare (a,c,e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $Nd_2Fe_{14}B + 10$ wt% MH-Fe 8 h MM și tratate termic (precum indicat)

6.2 Efectul dispersiei de faze in amestecul initial de pulberi asupra cuplajului de schimb interfazic in nanocompozite de tip dur-moale obținute prin măcinare mecanică

6.2.1 Sinteza

Nanocompozitele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\text{wt}\% \text{Fe}$ au fost create prin metoda descrisa in secțiunea 4.4.1. Mai mult, in procesul de sinteza au fost utilizate trei tipuri diferite de pulbere de Fe, unul pentru fiecare set de probe.

Table 6.1: Powder characteristics and premixing method for each of the three $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\text{wt}\% \text{Fe}$ starting powders

Sample ID	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ powder 90wt%	Fe powder 10wt%	Mixing Method
S1	Particle size < 500 μm	Particle size < 100 μm	By hand
S2	Particle size < 500 μm	Particle size < 1 μm	By hand
S3	Particle size < 500 μm	Particle size < 1 μm	Turbula mixer

6.2.2 Studii de structură si microstructură

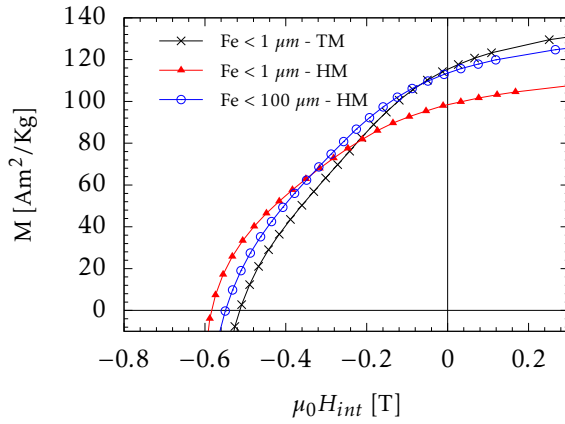
Difractiile de raze X pentru toate probele tratate arată o creștere a cristalinitatii prentu toate probele, odata cu creșterea temperaturii de tratament termic.

Dimensiunea medie de cristalite pentru $\alpha\text{-Fe}$ a fost estimata prin metoda lui Scherrer. Evolutia in functie de temperatura de tratament este identica pentru cele trei seturi de probe.

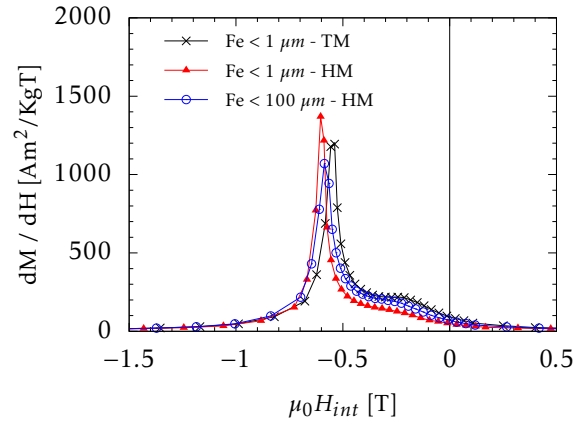
6.2.3 Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt}\% \text{Fe}$

proprietățile magnetica pentru probele măcinate mecanic timp de 6 h si apoi tratate au fost studiate prin curbe de demagnetizare. In cazul tuturor probelor se observa creșterea coercivitatii odata cu creșterea temperaturii.

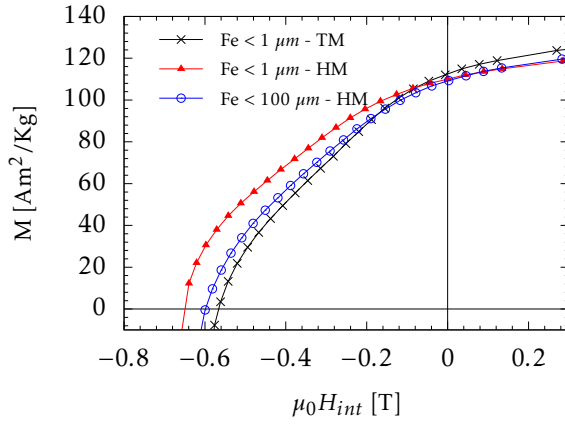
Calitatea schimbului interfazic a fost investigata folosind figurile dM/dH vs H In figurile 6.3b, 6.3d and 6.3f. Probele tratate timp de 1.5min la temperatura de 700 °C prezinta un comportament similar, aratănd un maxim foarte bine definit la valori mari ale campului aplicat (0.6 T) si unul putin pronuntat la campuri scăzute. Odata cu creșterea temperaturii de tratament termic la 750 °C (Figura 6.3d) probele produse utilizand Fe < 1 μm arată un maxim mai pronuntat decat cele produse cu Fe < 100 μm . Acestea indica faptul ca dimensiunile mai mici de particule permit o dispersie mai buna a fazei moi in nanocompozit. La 800 °C pulberile care au fost amestecate cu Turbula Mixer prezinta cel mai inalta produs energetic si cea mai lina curba de demagnetizare,



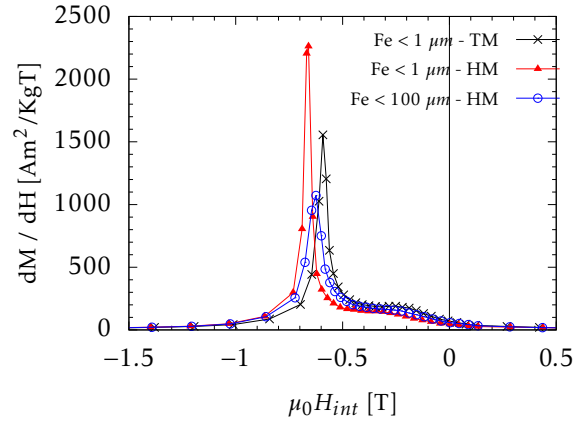
(a) Tratate termic la 700 °C timp de 1.5 min



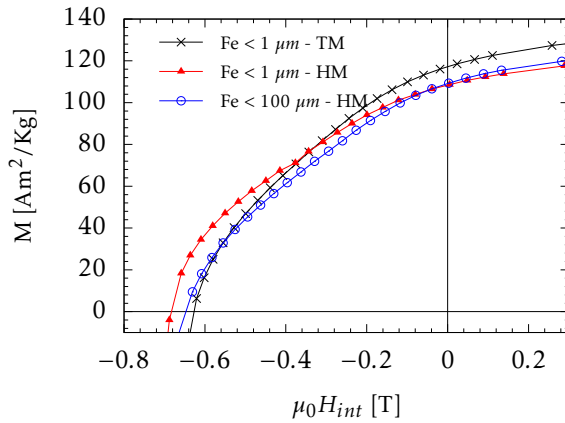
(b) Tratate termic la 700 °C timp de 1.5 min



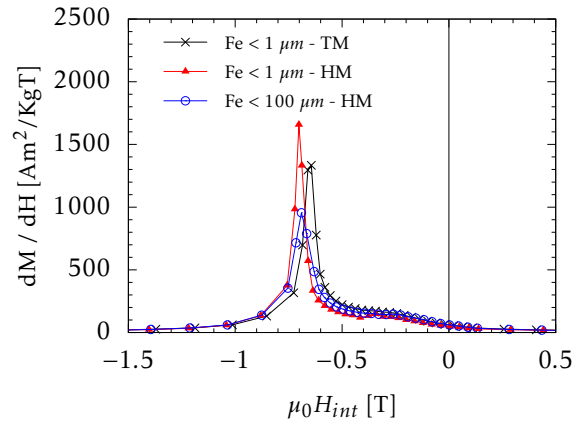
(c) Tratate termic la 750 °C timp de 1.5 min



(d) Tratate termic la 750 °C timp de 1.5 min



(e) Tratate termic la 800 °C timp de 1.5 min



(f) Tratate termic la 800 °C timp de 1.5 min

Figure 6.3: Curbe de demagnetizare (a, c, e) and dM/dH vs H plots (b, d, f) for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\% Fe}$ 6 h MM și tratate termic (precum indicat)

cea ce indica faptul ca dispersia crescuta imbunatateste calitatea schimbului interfazic in aceste nanocompozite magnetice.

6.3 Concluzii Parțiale

In concluzie, am aratat ca pentru formarea eficienta a nanocompozitelor magnetice prin măcinare mecanică, duritatea mecanică a pulberilor initiale trebuie sa fie cat mai apropiata. Diferentele in duritatea ducand la creșterea numarului de defecte si la intarzierea procesului de formare al nanocompozitelor.

Hardness disparity delays the beginning of the composite formation process and increases the requirements for both crack formation and particle welding. All this leads to a less optimal microstructure and a high defect density i.e. large particle sizes for the soft magnetic phase and a lower anisotropy in the case of the hard magnetic phase.

Pe de alta parte, creșterea dispersiei fazelor in amestecul initial, s-a dovedit a imbunatatii putin proprietatile magnetice ale nanocompozitelor produse prin măcinare mecanică.

Chapter 7

Efectul energiei de măcinare asupra microstructurii si a cuplajului de schimb interfazic in nanocompozite magnetice de tip dur-moale

7.1 Sinteza

Nanocompozitele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\text{wt}\% \text{Fe}$ au fost fabricate in maniera descrisa in secțiunea 4.4.1. Valorile energiei de măcinare au fost obținute prin simulari in maniera descisa de Abdellaoui si Gaffet, secțiunea 4.1.4.

Table 7.1: Milling media used for each data set

	Number of Balls	Ball Diameter \varnothing (mm)
1	209	5
2	26	10
3	9	15
4	4	20

7.2 Studii de structură si microstructură

Difractia de raze X arată o imbunatatire a cristalinitatii probelor odata cu creșterea temperaturii de tratament termic de la 700 la 800 °C. Probele măcinate cu bile de diametru 5 si 20 mm

prezinta cel mai scăzut grad de cristalinitate. Datorită numărului mare de impacturi în primul caz, și datorită energiei mare per impact în cazul din urmă.

Evoluția microstructurii a fost evaluată atât prin XRD cât și prin SEM. Difractia de raze X a arătat că în privința dimensiunii medii de cristalite pentru Fe, energia de măcinare nu face o diferență semnificativă. În cazul cristalitelor de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dimensiunea scade cu creșterea energiei per impact. Microscopia electronică confirmă aceste rezultate.

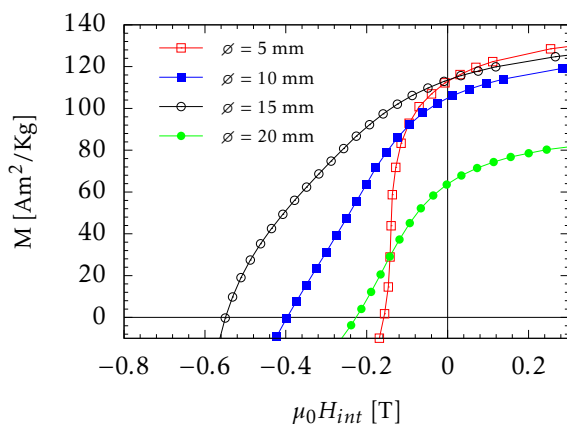
7.3 Proprietățile magnetice ale nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\%Fe}$ obținute la energii de măcinare diferite

Proprietățile magnetice ale probelor au fost evaluate folosind curbe de demagnetizare. Acestea arată că proprietățile magnetice se îmbunătățesc pentru toate probele odată cu creșterea temperaturii de tratament termic reflectat în creșterea coercivității și a remanentei. Cele mai slabe coercivități în toate seturile de date sunt alea probelor măcinate folosind bilele de $\varnothing = 5 \text{ mm}$ datorită energiei scăzute per impact și a dimensiunilor crescute de cristalite ale fazei dure. Dimensiunea optimă fiind 20 nm [28, 29]. Prin creșterea energiei de impact, dimensiunile medii de granți ale fazei dure scad ceea ce duce la creșterea coercivității și a remanentei pentru bilele de $\varnothing = 10$ și 15 mm . Creșterea energiei de măcinare la 124 mJ/impact (bile de 20 mm) nu produce o nouă scădere a dimensiunii de cristalite, iar gradul de amorfizare indus de acestea din nou limitează proprietățile magnetice, însă cu creșterea temperaturii de tratament aceste probe se apropie de performanța celor măcinate cu $\varnothing = 15 \text{ mm}$, ceea ce înseamnă că materialul compozit este bine format și e posibil ca la temperaturi de tratament termic mai mari, proprietățile magnetice să continue să se îmbunătățească. Aceste lucruri sunt reflectate și în curbele dM/dH vs H .

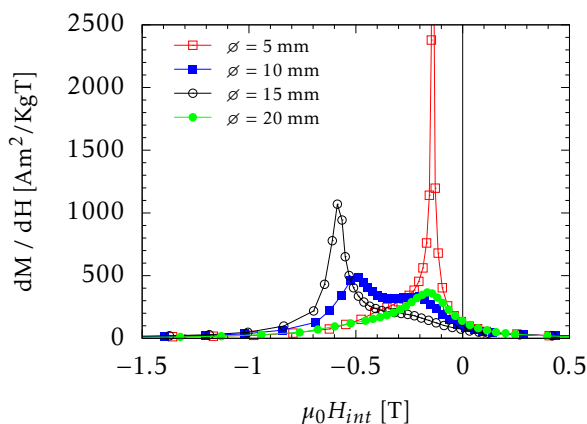
Coercivitatea și produsul energetic crescut al probelor fabricate utilizând bilele de diametru 15 mm sunt un rezultat atât al dimensiunilor mici de cristalite ale fazei magnetice dure cât și al numărului de defecte mai scăzut decât în alte cazuri. Toate acestea înseamnă că în procesul de măcinare mecanică trebuie găsit un compromis între gradul de formare al compozitului și numărul de defecte indus în material.

7.4 Concluzii Parțiale

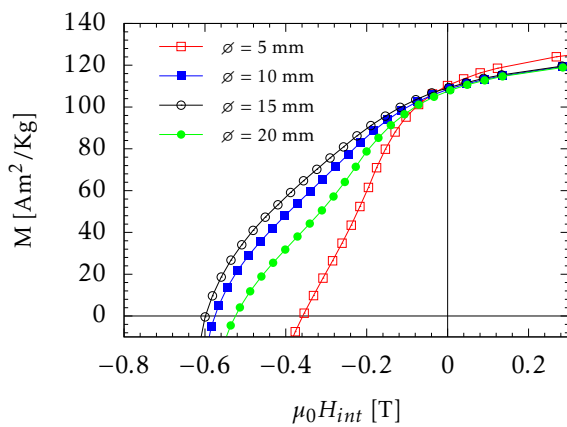
Dimensiunea de cristalite a fazei magnetice dure a fost scăzută până la limita de 25 nm . Cel mai bun raport între formare compozitului și numărul de defecte indus în material a fost obținut utilizând bilele de 15 mm diametru.



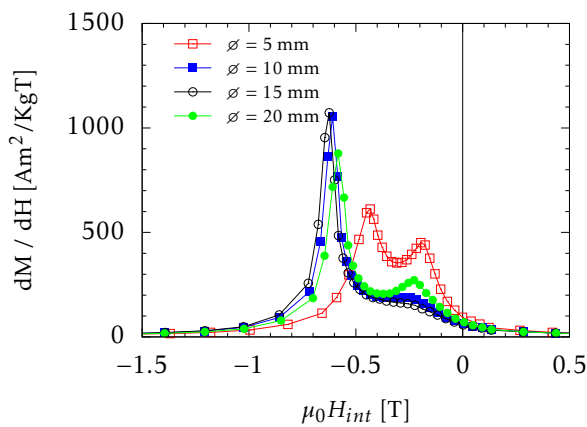
(a) Tratate termic la 700 °C timp de 1.5 min



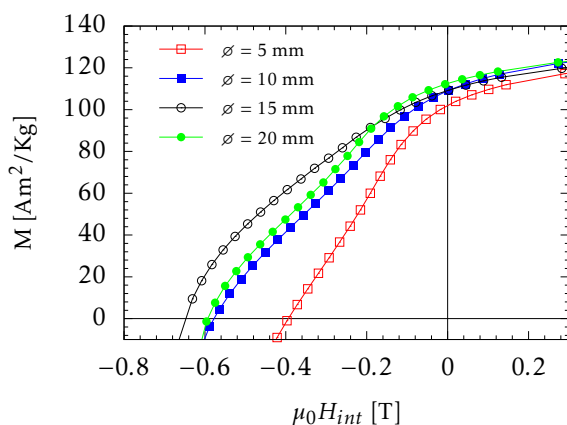
(b) Tratate termic la 700 °C timp de 1.5 min



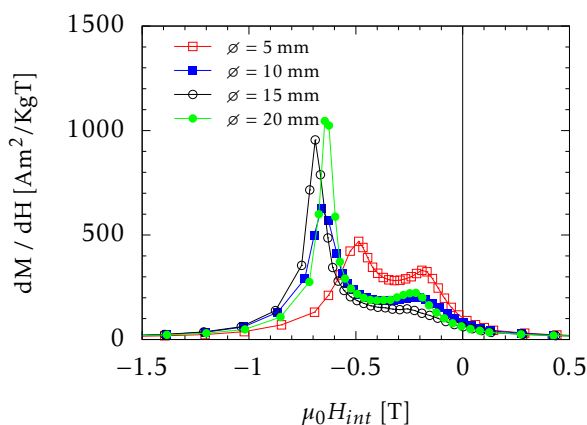
(c) Tratate termic la 750 °C timp de 1.5 min



(d) Tratate termic la 750 °C timp de 1.5 min



(e) Tratate termic la 800 °C timp de 1.5 min



(f) Tratate termic la 800 °C timp de 1.5 min

Figure 7.1: Curbe de demagnetizare (a, c, e) și dM/dH vs H (b, d, f) pentru nanocompozitele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10$ wt% 6 h MM și tratate termic (precum indicat)

Chapter 8

Efectul sinterizării in plasmă asupra cuplajului de schimb interfazic in nancompozite magnetice de tip dur-moale

8.1 Nanocompozitie Magnetice $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\% \text{Fe}$ obținute prin Sinterizare in plasmă

8.1.1 Sinteza

Pulberile pentru zinterizare au fost obținute in maniera descrisa in secțiunea 4.4.1. Sinterizarea in plasmă a fost facuta la o presiune de 35 MPa cu o rata de incalzire de 5 K/s si o rata de racire de 2 K/s.

8.1.2 Studii de structură si microstructură

structură si microstructură compactelor sinterizate au fost investigate prin difracție de raze X. Difractogramele arată ca faza magnetica e bine cristalizata dupa sinterizare. Dimensiunea medie de cristalite pentru Fe a fost estimata ca fiind in intervalul 22 - 23 nm.

Densitatea compactelor cade între 60 - 70 % din valoarea teoretica.

8.1.3 Proprietățile magnetice la nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\%Fe}$ obținute prin sinterizare in plasmă

Comportamentul magnetic al compactelor a fost evaluat prin curbe de demagnetizare și figuri dM/dH vs H (Figura 8.1). Curbele de demagnetizare Figura 8.1a, arată ca coercivitate probelor scade cu temperatura de sinterizare. Forma curbelor suferă deasemenea, un fapt ușor de observat în figura 8.1b.

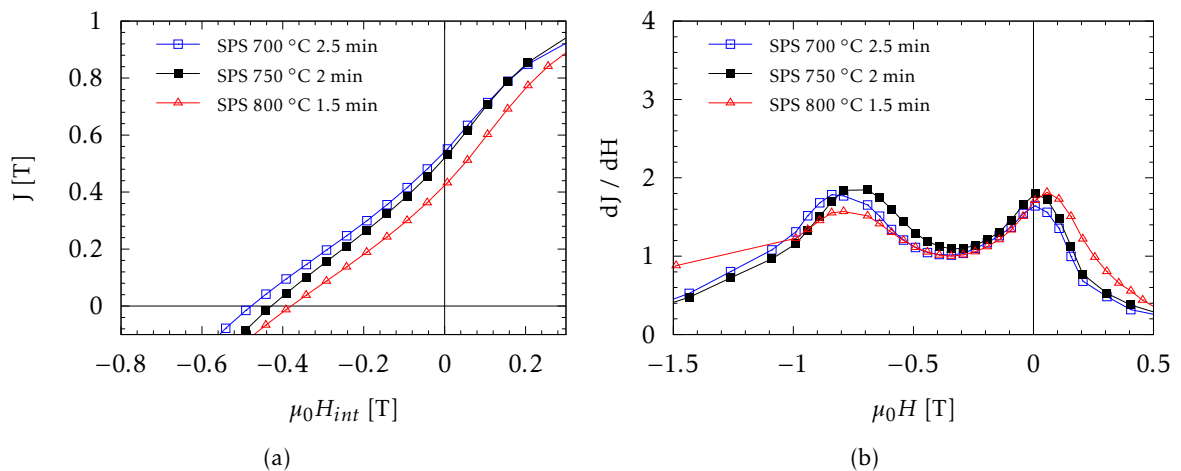


Figure 8.1: Curbe de demagnetizare (a) și dM/dH vs H (b) pentru compactele $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\% Fe}$ sinterizate la 700, 750 și 800 °C

Performanțele magnetice ale compactelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10 \text{ wt\%Fe}$ sunt extrem de slabe, cu produse energetice de doar 6 - 15 KJ/m^3 .

8.2 Nanocompozite magnetice $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt\% Fe}$ obținute prin sinterizare in plasmă

8.2.1 Sinteza

Pulbera pentru sinterizare a fost obținută în modul descris în secțiunea 8.2. Timpul și temperatura de sinterizare sunt rezumate în Tabelul 8.1. Tratamentele termice înainte de sinterizare au fost efectuate pentru eliminarea tensiunilor și creșterea densităților obținute după sinterizare.

Table 8.1: Synthesis details and density for $\text{SmCo}_5 + 20\text{wt}\% \alpha\text{-Fe}$ SPS compacts

Sample ID	Annealing	Sintering	Density	
			Kg/m ³	% of Theoretical
Powder	600 °C 0.5 h	N/A	Theoretical	100
P4	N/A	600 °C 2 min	3013	35
P5	N/A	600 °C 6 min	4654	55
P6	350 °C 6 h	600 °C 2 min	5010	60
P7	600 °C 0.5 h	600 °C 2 min	5058	60
P8	600 °C 0.5 h	700 °C 2 min	5747	68

8.2.2 Studii de structură si microstructură

Difractia de raze X arată ca probele sinterizate contin ca faze magnetice dura atat SmCo_5 cat si $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

Dimensiunea medie de cristalite a fost evaluată pentru faza magnetică moale prin metoda Scherrer. Se observă că dimensiunile sunt de trei ori mai mari in după sinterizare.

8.2.3 Proprietățile magnetice ale compactelor $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \text{Fe}$ SPS

Curbele de demagnetizare pentru $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt}\% \text{Fe}$ (Figure 8.2a) arată ca valorile campurilor coercitive pentru compacte scad in intervalul 0.78-0.81 T. Pe de alta parte remanenta compactelor suferă datorită densităților reduse.

Curbele dM/dH vs H (Figura 8.2b) arată ca poziția maximelor se pastrează in compacte, dar acestea devin mult mai inguste. Toate aceste conduc la ideea ca efectele incluziunilor moi se pot răspândii mai amplu in compacte decat in pulberi. Acest efect este cel mai bine vizualizat in scăderea produsului energetic dintre bulberi si compacte.

8.3 Concluzii Parțiale

Deși compacte magnetice au fost realizate cu succes prin sinterizare in plasmă, microstructură acestora trebuie rafinata, dimensiunea cristalitelor pentru Fe trebuie redusa, pe de alta parte densitățile trebuie sa crească.

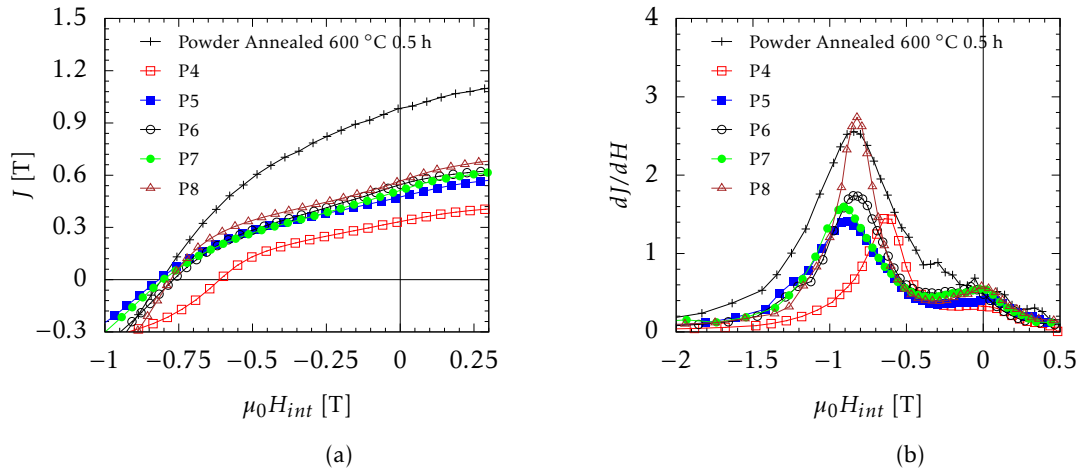


Figure 8.2: Curbe de demagnetizare (a) și curbe dM/dH vs H (b) pentru compacte $\text{SmCo}_5 + 20 \text{ wt\% Fe}$ obținute prin SPS

Chapter 9

Concluzii si perspective

În această lucrare ne-am propus să studiem influența microstructurii asupra cuplajului de schimb interfazic în nanocompozite magnetice de tip dur-moale și influența sa asupra proprietăților magnetice. Mai exact, ne-am străduit să modificăm microstructură materialului prin modificarea procesului de sinteză în diferitele sale etape. Aceste modificări au condus la crearea unor microstructuri nanocompozite care au putut fi apoi investigate astfel încât să se poată studia relația lor cu proprietățile magnetice ale magneților de tip spring.

Studiile noastre s-au referit la două materiale nanocompozite: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\text{wt } \% \alpha\text{-Fe}$ și $\text{SmCo}_5 + 20\text{wt } \% \alpha\text{-Fe}$. Faza magnetică dura a fost obținută prin topire, tratament termic și, în final, zdrobire. Pulberea rezultată a fost apoi măcinată alături de faza magnetică moale. Pulberile compozite au fost apoi tratate termic și / sau sinterizate. Prin urmare, în mod conceptual, procesul de sinteză, în sine, poate fi împărțit în trei etape principale:

- Creerea amestecului inițial de pulberi
- Măcinarea amestecului de pulberi
- Tratament termic și/sau sinterizare

unde modificările la fiecare etapă produc diferite microstructuri cu proprietăți magnetice diferite.

Amestecul de pulberi initial

Deoarece în nanocompozitele de tip dur-moale, există o relație foarte intimă între proprietățile magnetice și dimensiunea incluziunilor de faza moale, în această etapă am încercat să limităm creșterea cristalitelor de fier fără a crește timpul de măcinare.

Premacianrea fazei magnetice moie conduce la o creștere semnificativă a durității sale mecanice. Aceasta, la rândul său, a dus la o întârziere în procesul de formare a compozitului, în timp ce crește simultan cantitatea de tensiuni și numărul defectelor din materialul compozit. Aceste aspecte se

reflectă într-o scădere severă a performanței magnetice a magneților de tip spring. Pe de latura parte, îmbunătățirea dispersiei celor două faze care alcătuiesc amestecul inițial sa dovedit a fi eficientă, deoarece omogenitatea crescută a pulberii inițiale a dus la creșterea productivității energetice.

Etapa de măcinare mecanica

A fost studiat efectul energiei de măcinare asupra microstructurii, adică cuplajul de schimb interfazic, al nanocompozitelor $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\text{wt} \% \text{ textalpha-Fe}$. Frecvența energiei de măcinare și a impactului au fost reglate folosind diferite bile cu diametre diferite. Energia per impact și energia totală au fost evaluate prin simulare pe calculator. Studiile noastre au arătat că dimensiunile de cristalite ale fazei magnetice dure se diminuează pe măsură ce crește energia per impact datorită evenimentelor suplimentare de rupere și resudare în timpul procesului de măcinare. Cu toate acestea, odată ce se atinge o valoare de bază, creșterea suplimentară a energiei de impact servește numai la deteriorarea ulterioară a structurii cristaline.

Studiile magnetice au arătat că, prin reglarea dimensiunilor cristalite de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, produsul energetic al nanocompozitelor poate fi îmbunătățit. Acest lucru a fost atribuit faptului că câmpul de nucleație al fazei magnetice dure crește odată cu diminuarea dimensiunilor cristalitelor.

Etapa de tratament termic si SPS

Obiectivul principal al tratamentelor termice a urmărit recuperarea anizotropiei fazei magnetice tari, prin îmbunătățirea cristalinității sale, distrusă prin măcinare. În același timp, am ținut cont de faptul că tratamentele termice ar trebui să evite, pe cât posibil, creșterea cristalitelor de fază moale. Având în vedere obiectivele de mai sus am folosit două tipuri de tratament termic: clasic și tratamente termice de scurta durata. Majoritatea studiilor au fost realizate folosind procesul de tratament termic de scurtă durată, deoarece investigațiile noastre au demonstrat că acest tip de tratament termic este mai potrivit pentru obținerea microstructurilor dorite pentru nanocompozitele de tip dur-moale. În plus, pentru a îmbunătăți proprietățile fizice și magnetice ale compactelor SPS, s-a folosit de asemenea și tratamente termice înainte de procesul de sinterizare.

Aceste rezultate ne-au încurajat să folosim procedura SPS pentru a crea nanocompozite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 10\text{wt} \% \text{ Fe}$ și $\text{SmCo}_5 + 20\text{wt} \% \text{ Fe}$. S-a arătat că compactarea favorizează propagarea inversiunii momentului magnetic în întreaga probă, diminuând produsele energetice obținute anterior în pulberi. De asemenea, trebuie remarcat faptul că compactele $\text{SmCo}_5 / \text{Fe}$ au obținut produse energetice de peste patru ori mai mari decât $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \text{Fe}$.

Publicații

Pe subiectul tezei

- S. Mican, **R. Hirian**, O. Isnard, I. Chicina, V. Pop, "Effect of Milling Conditions on the Microstructure and Interphase Exchange Coupling of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Nanocomposites", *Physics Procedia* 75 (2015) 1314-1323
- **R. Hirian**, S. Mican, B. Neamțu, V. Pop, "Surfactant Effect on the structural and Magnetic Properties of Fe Powders Prepared by Wet Milling", *Studia UBB Physica* 60 (2015) 53-58
- S. Mican, **R. Hirian**, L. V. B. Diop, I. Chicinaș, O. Isnard, V. Pop, —Microstructure and Interphase Coupling in Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe Nanocomposites Obtained By Mechanical Milling and Short Time Annealing", *Romanian Journal of Physics* 61 (2016) 506-517
- **R. Hirian**, **S. Mican**, O. Isnard, L. Barbu-Tudoran and V. Pop, "Effect of Starting Powder Premixing on the Interphase Exchange Coupling in Nd₂Fe₁₄B + 10 wt % Fe Nanocomposites Obtained Through Mechanical Milling", *Studia UBB Physica* 61 (2016) 55-64
- **R. Hirian**, S. Mican, O. Isnard, L. Barbu-Tudoran, V. Pop, "Influence of microstructure on the interphase exchange coupling of Nd₂Fe₁₄B + 10 wt% α -Fe nanocomposites obtained at different milling energies", *Journal of Alloys and Compounds* 697 (2017) 19-24
- **R. Hirian**, A. Bolinger, O. Isnard and V. Pop, "Influence of High Anisotropy Phase on the Properties of Hard-Soft Magnetic Nanocomposite Powders Obtained by Mechanical Milling" submitted to *Powder Metallurgy*
- **R. Hirian**, B. V. Neamțu, A. Ferenczi, O. Isnard, I. Chicinaș and V. Pop, "Exchanged Coupled SmCo / α -Fe Nanocomposite Magnets Obtained by Mechanical Milling and Spark plasma Sintering" to be submitted

Alte lucrări pe perioada doctoratului

- S. Mican, D. Benea, **R. Hirian**, R. Gavrea, O. Isnard, V. Pop, M. Coldea, "structural, electronic and magnetic properties of the $Mn_{50}Al_{46}Ni_4$ alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401 (2016) 841-847
- R. Gavrea, **R. Hirian**, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea, V. Pop, structural, electronic and magnetic properties of the $Mn_{54-x}Al_{46}Ti_x$ ($x = 2; 4$) alloys, *Intermetallics* 82 (2017) 101-106

Prezentari - școli de vară

Prezentari - Pe subiectul tezei

- Poster - S. Mican, R. Hirian, O. Isnard, I. Chicinaș and V. Pop, "Effect of Milling Conditions on the Microstructure and Interphase Exchange Coupling of $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe Nanocomposites", **International Conference on Magnetism ICM2015**, 5-10 July 2015, Barcelona, Spain
- Poster - R. Hirian, S. Mican, L. V. B. Diop, I. Chicinaș, O. Isnard and V. Pop, "Influence of Milling Conditions on the Hard/Soft Exchange Coupling of the Short Time Annealed $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe Nanocomposite", **International Summer School Physical and Chemical Principles in Materials Science**, 6-17 July 2015, Xi'An, China
- Poster - S. Mican, R. Hirian, O. Isnard, I. Chicinaș and V. Pop, "Effect of Milling Energy on the Interphase Exchange Coupling of $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe Nanocomposites", **European Summer School on Magnetism**, 24 August - 4 September 2015, Cluj-Napoca, Romania
- Oral - R. Hirian, S. Mican, O. Isnard, L. Barbu-Tudoran and V. Pop, "Effect of Starting Powder Premixing on the Interphase Exchange Coupling in $Nd_2Fe_{14}B + 10wt\%$ Fe Nanocomposites Obtained Through Mechanical Milling", **16th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science**, 7-9 July 2016, Constanța, Romania
- Poster - R. Hirian, S. Mican, O. Isnard and V. Pop, "The Influence of Short Time Heat Treatment on the Microstructure and Magnetic Behavior of the $SmCo_5/\alpha$ -Fe Nanocomposite Obtained by Mechanical Milling", **Joint European Magnetism Symposia JEMS2016**, 21-26 August 2016, Glasgow Scotland
- Poster - R. Hirian, S. Mican, O. Isnard, L. Barbu-Tudoran and V. Pop, "Influence of Microstructure on the Interphase Exchange Coupling of $Nd_2Fe_{14}B + 10 wt\%$ Fe Nanocomposites Obtained by Mechanical Milling", **Rare Earth Permanent Magnets REPM2016** 28 August - 1 September, Darmstadt, Germany
- Oral - R. Hirian, S. Mican, O. Isnard, L. Barbu-Tudoran and V. Pop, "Influence of Microstructure on the Interphase Exchange Coupling of $Nd_2Fe_{14}B + 10wt\%$ α -Fe Nanocomposites Obtained at

Different Milling Energies”, **2nd Poznań School of Physics of NanoMagnetism POSNAMAG 2017** 21-30 June 2017 Poznań, Poland

- Poster - **R. Hirian**, R. Gavrea, B. V. Neamțu, A. Ferenczi, O. Isnard, I. Chicinaș, V. Pop, *”Exchanged Coupled SmCo₅/α-Fe Nanocomposite Magnets Obtained by Mechanical Milling and Spark plasma Sintering*”, **INTERMAG 2017** 24-28 April. 2017, Dublin, Ireland
- Oral - **R. Hirian**, A. Bolinger, O. Isnard and V. Pop, *”The influence of hard phase on the magnetic behavior of hard/soft exchange coupled nanocomposite powders obtained by mechanical milling*”, **RoPM & AM 17** 17 - 20 September 2017, Cluj-Napoca, Romania

Prezentari - Alte subiecte pe timpul doctoratului

- Poster - **R. Hirian**, S. Mican, O. Isnard, I. Chicinaș, M. Coldea and V. Pop, *”structurāl and Magnetic Properties of Mechanically Milled Mn₅₀Al₄₆T₄ (T = Mn, Ni) Alloys*”, **International Conference on Magnetism ICM2015**, 5-10 July 2015, Barcelona, Spain
- Poster - R. Gavrea, **R. Hirian**, S. Mican, D. Benea, O. Isnard, M. Coldea and V. Pop, *”structural and electronic and magnetic proprieties of Mn_{54-x}Al₄₆Ti_x (x= 2 ; 4) alloys*”, **Rare Earth Permanent Magnets REPM2016** 28 August - 1 September, Darmstadt, Germany
- Poster - G. Souca, R. Dudric, S. Mican, **R. Hirian**, R. Tetean *”Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect on Ce_{1-x}Y_xFe₂”*, **International Summer School Physical and Chemical Principles in Materials Science**, 7-16 July 2016 Paris, France
- Poster - **R. Hirian**, T.-L. Biter, A. Boiciuc, O. Isnard and V. Pop, *”structural and magnetic behaviour of the LTP MnBi phase”*, **The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2017 PM’17** June 26-30, 2017 Poznań, Poland

Participări la școli de vară

- International Summer School Physical and Chemical Principles in Materials Science, 6-17 July 2015, Xi’An, China
- European Summer School on Magnetism, 24 August - 4 September 2015, Cluj-Napoca, Romania
- 2nd Poznań School of Physics of NanoMagnetism POSNAMAG 2017, 21-30 June 2017 Poznań, Poland

Bibliography

- [1] R. Skomski, P. Manchanda, P. K. Kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap, and D. J. Sellmyer. Predicting the future of permanent-magnet materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(7):3215–3220, 2013.
- [2] J. M. D. Coey. Permanent magnets: Plugging the gap. *Scripta Materialia*, 67(6):524–529, 2012.
- [3] A. Zhukov. *Novel Functional Magnetic Materials*. Springer, series in edition, 2016.
- [4] Workshop on "Energy and Materials Criticality, Santorini". <http://www.physics.udel.edu/emc/index.html>, aug 2013.
- [5] Trilateral EU-Japan-U.S. Conference on Critical Materials for a Clean Energy Future, Washington DC, ". oct 2011.
- [6] J. S. Jiang. Magnetization processes in core/shell exchange-spring structures. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17A734, 2015.
- [7] Narayan Poudyal and J Ping Liu. Advances in nanostructured permanent magnets research. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(4):043001, 2013.
- [8] D. J. Sellmyer, B. Balamurugan, B. Das, P. Mukherjee, R. Skomski, and G. C. Hadjipanayis. Novel structures and physics of nanomagnets (invited). *Journal of Applied Physics*, 117(17):172609, 2015.
- [9] Rajasekhar Madugundo and George C. Hadjipanayis. Anisotropic mn-al-(c) hot-deformed bulk magnets. *Journal of Applied Physics*, 119(1):013904, 2016.
- [10] P. Tozman, M. Venkatesan, and J. M. D. Coey. Optimization of the magnetic properties of nanostructured y-co-fe alloys for permanent magnets. *AIP Advances*, 6(5):056016, 2016.
- [11] Imants Dirba, Philipp Komissinskiy, Oliver Gutfleisch, and Lambert Alff. Increased magnetic moment induced by lattice expansion from -fe to -fe8n. *Journal of Applied Physics*, 117(17):173911, 2015.

- [12] Semih Ener, Johannes Kroder, Konstantin P. Skokov, and Oliver Gutfleisch. The search for room temperature tetragonal phases of fe-mn-ga: A reactive crucible melting approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 683(Supplement C):198 – 204, 2016.
- [13] David J. Sellmyer. Applied physics: Strong magnets by self-assembly. *Nature*, 420:374 – 375, 2002.
- [14] R. Skomski. Aligned twophase magnets: Permanent magnetism of the future? (invited). *Journal of Applied Physics*, 76(10):7059–7064, 1994.
- [15] E. F. Kneller and R. Hawig. The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4):3588–3600, 1991.
- [16] V. Pop, S. Gutoiu, E. Dorolti, O. Isnard, and I. Chicina. The influence of short time heat treatment on the structural and magnetic behaviour of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite obtained by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:9964–9969, 2011.
- [17]
- [18] Rodrigue Lardé, Jean-Marie Le Breton, Adeline Matre, Denis Ledue, Olivier Isnard, Viorel Pop, and Ionel Chicina. Atomic-scale investigation of smco5/-fe nanocomposites: Influence of fe/co interdiffusion on the magnetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(15):7801–7810, 2013.
- [19] Etienne du Tremolet de Lacheisserie. *Magnetism Fundamentals*. Springer Science, 2005.
- [20] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2009.
- [21] P. K. Sahota, Y. Liu, R. Skomski, P. Manchanda, and R. Zhang. Ultrahard magnetic nanostructures. *Journal Of Applied Physics*, 345(111), 2012.
- [22] J. Jiang and Y. Wang. Effect of the first hot extrusion temperature on microstructure and magnetic properties of second-extrusion $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} / \alpha\text{-Fe}$ nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332:76–80, 2013.
- [23] X. Jiang. *Structural, magnetic and microstructural studies of composition-modified Sm-Co ribbons*. PhD thesis, University of Nebraska, 2014.
- [24] H. Su Ryo, L. X. Hu, and Y. L. Yang. Micromagnetic study for magnetic properties of exchange coupled nanocomposite magnetic systems with $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains embedded in $\alpha\text{-Fe}$ matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426:46–52, 2017.
- [25] L. Jia, J. Yin, and X. Ma. Effect of magnetic properties of soft magnetic phase on the energy product of an exchange-spring magnet. *Chinese Physics B*, 23(2):027501, 2014.

- [26] N. M. Saiden, T. Schrefl, H. Davies, and G. Hrkac. Micromagnetic finite element simulation of nanocrystalline α -Fe/Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 365:45–50, 2014.
- [27] X. Fan, S. Guo, K. Chen, R. Chen, D. Lee, and C. You. Tuning Ce distribution for high performed Nd-Ce-Fe-B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419:394–399, 2016.
- [28] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller, and J. Fidler. Grain-size dependence of remanence and coercive field of isotropic nanocrystalline composite permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 153:35–49, 1996.
- [29] T. Schrefl. Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets. *Phys. Rev. B*, 49(9):6100–6110, 1994.
- [30] X. L. Wan, G. P. Zhao, X. F. Zhang, J. Xia, X. C. Zhang, and F. J. Morvan. Hysteresis of misaligned hard-soft grains. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 397:181–187, 2016.
- [31] N. Umetsu, A. Sakuma, and Y. Toga. First-principles study of interface magnetic structure in Nd₂Fe₁₄B/Fe,Co exchange spring magnets. *Physical Review B*, 93(1):014408, 2016.
- [32] Daisuke Ogawa, Kunihiro Koike, Shigemi Mizukami, Takamichi Miyazaki, Mikihiko Oogane, Yasuo Ando, and Hiroaki Kato. Negative exchange coupling in Nd₂Fe₁₄B(100)/ α -Fe interface. *Applied Physics Letters*, 107(10):102406, 2015.
- [33] Q. Chen, B. M. Ma, B. Lu, M. Q. Huang, and D. E. Laughlin. A study on the exchange coupling of NdFeB-type nanocomposites using Henkel plots. *Journal of Applied Physics*, 85(8):5917–5919, 1999.
- [34] J. Zhang, S. Y. Zhang, H. W. Zhang, and B. G. Shen. Structure, magnetic properties, and coercivity mechanism of nanocomposite SmCo₅/ α -Fe magnets prepared by mechanical milling. *Journal of Applied Physics*, 89(10):5601–5605, 2001.
- [35] D.W. Hu, M. Yue, J.H. Zuo, R. Pan, D.T. Zhang, W.Q. Liu, J.X. Zhang, Z.H. Guo, and W. Li. Structure and magnetic properties of bulk anisotropic SmCo₅/ α -Fe nanocomposite permanent magnets prepared via a bottom up approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 538:173–176, 2012.
- [36] S. Tao, Z. Ahmad, P. Zhang, M. Yan, and X. Zheng. Nanocomposite Nd-Y-Fe-B-Mo bulk magnets prepared by injection casting technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 437:62–66, 2017.

- [37] L. Z. Zhao, Q. Zhou, J. S. Zhang, D. L. Jiao, Z. W. Liu, and J. M. Greneche. A nanocomposite structure in directly cast NdFeB based alloy with low Nd content for potential anisotropic permanent magnets. *JMADE*, 117:326–331, 2017.
- [38] A. M. Gabay, G. C. Hadjipanayis, M. Marinescu, and J. F. Liu. Hot-deformed Sm-Co/Co composite magnets fabricated from powder blends. *Journal of Applied Physics*, 107(9):17–20, 2010.
- [39] E. Fullerton, J. S. Jiang, and S. D. Bader. Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):392–404, 1999.
- [40] J. Jin, Y. Liu, K. Li, Y. Luo, D. Yu, S. Lu, J. Xie, and B. Lv. Study on Magnetic Behavior of Nd₈Fe₈₄Ti₂B₆ Nanocomposite by FORC Diagram. *Materials Research*, 18:106–109, 2015.
- [41] O. Isnard, D. Givord, E. Dorolti, V. Pop, L. Nistor, A. Tunyagi, and I. Chichinas. Magnetic and structural behaviour of (Nd,Dy)₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposites obtained by mechanical milling and annealing. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(7):1819–1822, 2008.
- [42] Z. Shiyan, X. Hui, N. Jiansen, W. Hailong, B. Qin, and D. Yuanda. Effect of Gallium Addition on Magnetic Properties of Nd₂Fe₁₄B-Based/ α -Fe Nanocomposite Magnets. *Journal of Rare Earths*, 25(1):74–78, 2007.
- [43] S. Zhang, H. Xu, X. Tan, J. Ni, X. Hou, and Y. Dong. Effect of pulsed magnetic field treatment on the magnetic properties for nanocomposite Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1-2):41–44, 2008.
- [44] W. Zhang, B. Shen, Z. Cheng, L. Li, Y. Zhou, and J. Li. Beneficial effect of Gd substitution on magnetic properties of magnetically anisotropic SmCo₅ ribbons. *Applied Physics Letters*, 79(12):1843, 2001.
- [45] S. Hirose. Elements Strategy toward High-Performance Permanent Magnets free from Critical Elements. *REPM2014*, pages 0–10, 2012.
- [46] H. Fukunaga, R. Horikawa, M. Nakano, T. Yanai, T. Fukuzaki, and K. Abe. Computer Simulations of the Magnetic Properties of Sm-Co / α -Fe Nanocomposite Magnets With a Core-Shell Structure. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 49(7):3240–3243, 2013.
- [47] L.H. Lewis, D.O. Welch, and V. Panchanathan. Curie temperature enhancement of Nd₂Fe₁₄B in nanocomposite exchange-spring alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 175:275–278, 1997.
- [48] M. Rada, J. Lyubina, A. Gebert, O. Gutfleisch, and L. Schultz. Corrosion behavior of Nd-Fe-B/ α -Fe nanocomposite magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291 PA:1251–1254, 2005.

- [49] V. Neu, S. Sawatzki, M. Kopte, Ch Mickel, and L. Schultz. Fully Epitaxial, Exchange Coupled SmCo₅/Fe Multilayers With Energy Densities above 400 kJ/m³. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 48(11):3599–3602, NOV 2012. International Magnetism Conference (INTERMAG), Vancouver, CANADA, MAY 07-11, 2012.
- [50] C. B. Rong, Y. Zhang, M. J. Kramer, and J. P. Liu. Correlation between microstructure and first-order magnetization reversal in the SmCo₅/α-Fe nanocomposite magnets. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 375(10):1329–1332, 2011.
- [51] J. A. Diego, M. T. Clavaguera-Mora, and N. Clavaguera. Thermodynamic, kinetic and structural mechanisms controlling the formation of nanocrystalline Nd-Fe-B materials. *Materials Science and Engineering A*, 179-80(pt 1):526–530, 1994.
- [52] J. M. Le Breton, R. Lardé, H. Chiron, V. Pop, D. Givord, O. Isnard, and I. Chichinas. A structural investigation of SmCo₅/Fe nanostructured alloys obtained by high-energy ball milling and subsequent annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:085001, 2010.
- [53] Z Li, T. Zhang, B. Shen, M. Zhang, F. Hu, and J. Sun. Overcoming of energy barrier for irreversible magnetization in nanocomposite magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422:249–254, 2017.
- [54] E. Dorolti, A. V. Trifu, O. Isnard, I. Chichinas, F. Tolea, M. Valeanu, and V. Pop. Influence of mechanical milling on the physical properties of SmCo₅ / Fe₆₅Co₃₅ type hard / soft magnetic nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 560:189–194, 2013.
- [55] A. Hosokawa, K. Takagi, and T. Kuriiwa. Nanocomposite Nd-Fe-Ti-B magnets produced by melt spinning and flash annealing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 439:220–227, 2017.
- [56] X. Tang, X. Chen, R. Chen, and A. Yan. Polycrystalline Nd₂Fe₁₄B/α-Fe nanocomposite flakes with a sub-micro/nanometre thickness prepared by surfactant-assisted high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 644:562–569, 2015.
- [57] P. Saravanan, R. Gopalan, D. Sivaprahasam, and V. Chandrasekaran. Effect of sintering temperature on the structure and magnetic properties of SmCo₅/Fe nanocomposite magnets prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*, 42:199–204, 2013.
- [58] V. Pop, E. Dorolti, C. Vaju, E. Gautron, O. Isnard, J. M. Le Breton, and I. Chichinas. Structural and Magnetic Behaviour of SmCo₅/α-Fe Nanocomposites Obtained By Mechanical Milling. *Romanian Journal of Physics*, 55:127–136, 2010.
- [59] V. Pop, I. Chichinas, and N. Jumate. *Fizica Materialelor - Metode Experimentale*. Presa Universitara Clujeana, Cluj-Napoca, 2001.

- [60] H. Mayot. *Contribution à l'étude cristallographique et magnétique de composés intermétalliques RCoB et RFeB (R=élément de terres rares)*. PhD thesis, INSTITUT NEEL, CNRS UJF, 2008.
- [61] E Gaffet and G Le Caër. *Mechanical processing for nanomaterials*, volume X. 2004.
- [62] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46:1–184, 2001.
- [63] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, and F. Padella. Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products. *Il Nuovo Cimento*, 13 D(4):459–476, 1991.
- [64] M. Abdellaoui and E. Gaffet. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 43(3):1087–1098, 1995.
- [65] H. Ghayour, M. Abdellahi, and M. Bahmanpour. Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study. *Powder Technology*, 291:7–13, 2016.
- [66] Yan Chen and Yan Chen. *Design of Structural Mechanisms*. PhD thesis, University of Oxford - St Hughs College, 2003.
- [67] P. Scherrer. Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2:98 – 100, 1918.
- [68] I.D. Mayergoyz. *Mathematical Models of Hysteresis*. Springer, 1991.
- [69] G. Bertotti. *Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers*, 1998.
- [70] D. Maurice and T. H. Courtney. Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(9):2431–2435, 1995.
- [71] W. Pompe, H. J. Herrmann, and S. Roux. Statistical models for the fracture of disordered media. *Crystal Research and Technology*, 26(8), jan 1991.