

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΕΚΕΦΕ ''ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ'' ΙΔΡΥΜΑ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΑΓΝΗΤΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΣΕ ΜΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΑ ΜΕΤΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ HEUSLER

ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΑΚΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΣ Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργών

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα 2023



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΕΚΕΦΕ ''ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ'' ΙΔΡΥΜΑ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΑΓΝΗΤΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΣΕ ΜΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΑ ΜΕΤΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ HEUSLER

ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΑΚΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΣ Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργών

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα 2023

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2». Ημερομηνία αίτησης της/του κ. Αναστασάκου Παρασκευόπουλου Δημητρίου: 5.3.2019.

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 27.3.2019.

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Μέλη

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Eamonn Devlin, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 27.3.2019.

«ΜΑΓΝΗΤΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΣΕ ΜΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΚΑ ΜΕΤΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ HEUSLER»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 30/11/2023

Μιχαήλ Πίσσας, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Δημήτριος Παπαγεωργίου, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Χριστίνα Λέκκα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Αναστάσιος Μάρκου, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 15/12/2023

NTANIKON ENT Ο Πρόεδρος του Τμήματος Γραμματέας του Τμήματος Απόστολος Αυγερόπουλος Μαρία Κόντου Καθηγητής NERISTHMIO IDANNI 3

Περίληψη

Παρασκευάστηκαν με τήξη βολταϊκού τόξου (arc-melting) και μελετήθηκαν τα κράματα Heusler στις γενικές στοιχειομετρίες Ni_{50-x}Co_xMn_{38-y}(Cr/Cu)_ySn₁₂ και Ni_{50-x}Co_xMn_{39-y}(Cr/Cu)_ySn₁₁ (x = 0,5 και y = 0,1,2,3). Η διαλυτότητα και στις δυο σειρές κραμάτων φάνηκε να είναι εξαιρετικά χαμηλή κυρίως όσο αφορά το Cr, ενώ η ταυτόχρονη προσθήκη Co μείωνε τα όρια ακόμα περισσότερο. Προσπάθεια έγινε να κατανοηθούν οι μηχανισμοί δημιουργίας 2^{ης} φάσης, με την βοήθεια των εμπειρικών κανόνων Hume-Rothery. Η προσπάθεια, που περιελάμβανε παρασκευή διαφορών βοηθητικών δειγμάτων οδήγησε την συζήτηση στην διερεύνηση των κομβικών κριτηρίων κατά την μελέτη των στερεών διαλυμάτων.

Οι δυο αυτές σειρές κραμάτων παρουσίασαν μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (Tm) κοντά στην θερμοκρασία δωματίου (250K – 400K). Για τα δείγματα που έχουν Tm πάνω από την θερμοκρασία δωματίου (RT) αποτέλεσε πρόκληση η σταθεροποίηση του μαρτενσίτη με την μέθοδο τήξης τόξου καθώς εντοπίστηκε υπολειμματικός ωστενίτης κάτω από την Tm.

Τα κράματα χωρίς Co παρουσίασαν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά στην μαρτενσιτική περιοχή και κοντά στο απόλυτο μηδέν, με το σημείο Curie του μαρτενσίτη (T^{M}_{C}) να είναι κοντά στους 250K. Πάνω από αυτήν την θερμοκρασία και μέχρι το Tm, ο μαρτενσίτης δεν παρουσίασε αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας, έχοντας παραμαγνητική συμπεριφορά. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το κράμα είναι ανομοιογενές μαγνητικά και συνυπάρχουν σιδηρομαγνητικε΄ς και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Με τον μετασχηματισμό του πλέγματος σε ωστενίτη η μαγνήτιση αυξάνει απότομα και στην συνέχεια μειώνεται με τρόπο χαρακτηριστικό μιας μετάβασης 2^{ης} τάξης που είναι το σημείο Curie του ωστενίτη (T^{A}_{C}).

Τα κράματα με Co είχαν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες, με το T^{M}_{C} να εντοπίζεται στους 150-170K. Πάνω από τους 250K λαμβάνει χώρα η μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση Tm, όπου η μαγνήτιση ενισχύεται σημαντικά στην δομή του ωστενίτη. Το T^{A}_{C} εντοπίζεται πάνω από την RT και κοντά στις θερμοκρασίες που εντοπίστηκε και στα χωρίς Co κράματα. Στις δυο σειρές παρατηρείται το ίδιο σχετικά μοτίβο μεταβάσεων και στα δείγματα με αλλά και σε αυτά χωρίς Co, με τα πρώτα να είναι σαφώς πιο μαγνητικά λόγω του Co. Τέλος με την αντικατάσταση του Mn από Cr/Cu, στα δείγματα με Co, παρατηρείται ότι οι θερμοκρασίες των δυο μεταβάσεων (Tm – T^{A}_{C}) πλησιάζουν μεταξύ τους και αυτό έχει πολύ ενδιαφέρον για την μεγιστοποίηση του MCE.

Από τις δυο σειρές που παρήχθησαν η 38-12 ήταν περισσότερο μαγνητική. Οι προσθήκες Cr/Cu μετατοπίζουν την T_m 5 με 15K δίνοντας την δυνατότητα ρύθμισης του θερμοκρασιακού παραθύρου έκφρασης αυτής, συνθήκη πολύ σημαντική για πρακτικές εφαρμογές. Η μαγνήτιση εξασθενεί με την προσθήκη Cr/Cu στα κράματα χωρίς Co ενώ σε αυτά με Co φαίνεται να ενισχύεται. Το πιο μαγνητικό κράμα από τα μη περιέχοντα Co είναι το βασικό χωρίς προσθήκες 38-12.

Η δομή του μαρτενσίτη είναι η 40 με ομάδα χώρου πλέγματος (space group) Pmma και αντίστοιχα η δομή του ωστενίτη είναι L21 με space group F-43m. Από την κρυσταλλογραφική ανάλυση διαπιστώθηκε αρχικά η παρουσία τάσεων και παραμορφώσεων στο πλέγμα τόσο λόγω συνύπαρξης κρυσταλλικών φάσεων, που λειτουργούν ανταγωνιστικά μεταξύ τους, όσο και λόγω των μηχανικών τάσεων που οφείλονται στην λειοτρίβηση. Διαπιστώθηκε, στα χωρίς Co κράματα, άμεση σχέση μεταξύ του όγκου τις μοναδιαίας κυψελίδας και της θερμοκρασίας Tm αλλά και της έντασης της μαγνήτισης του ωστενίτη.

Abstract

Heusler alloys, with the general stoichiometries $Ni_{50-x}Co_xMn_{38-y}(Cr/Cu)_ySn_{12}$ and $Ni_{50-x}Co_xMn_{39-y}(Cr/Cu)_ySn_{11}$ (x = 0,5 kat y = 0,1,2,3) were prepared via arc-melting method and studied. The solubility in both series appeared to be extremely low mainly as it concerns Cr, while the addition of Co reduced the limits even more. Based on the empirical rules of Hume-Rotherry, the mechanisms of the 2nd phase creation were investigated. The effort, which included the preparation of different auxiliary samples, led the discussion to the importance of its key criteria when studying solid solutions.

The aforementioned series of alloys showed a martensitic transformation (T_m) close to room temperature (250K – 400K). For the samples that have T_m above room temperature (RT) and were prepared via arc-melting, the stabilization of martensite was challenging, as residual austenite was detected below T_m .

The Co-free alloys exhibited ferromagnetic behavior in the martensitic phase at low temperature and near absolute zero (20K). The Curie point of martensite (T_C^M) is close to 250K. Above this temperature and up to T_m , martensitic phase, showed no long-range interactions, having paramagnetic behavior. A possible explanation is that the alloy is not magnetically homogenous and ferromagnetic interactions coexist with antiferromagnetic interactions. After the lattice transformation to austenite, the magnetization increases sharply and then decreases in a way thay resembles a 2nd order transition, which is the Curie point of austenite (T_C^A).

The Co alloys exhibited ferromagnetic behavior at low temperatures, with the T_C^M between 150 and 170K. Above 250K the magnetostructural transition T_m takes place and the magnetization is significantly enhanced at the austenite phase. The T_C^A is located above RT and close to the temperatures that was also observed in the Co-free alloys. In both series, with or without Co, a similar pattern of transitions is observed, with the Co – doped alloys being clearly more magnetic due its presence. Finally, by the substitution of Mn by Cr/Cu, in the Co alloys, it is observed that the temperatures of the two transitions ($T_m - T_C^A$) approach each other. This is very interesting for the maximization of the MCE.

From the two series 38-12 and 39-11 that were produced, the former was more magnetic. Cr/Cu additions shift the T_m by 5 to 15K. Tuning the temperature window of the transition, this is a

very important condition for practical applications. The magnetization weakens with the addition of Cr/Cu in the alloys without Co, while in those with Co it seems to strengthen. The most magnetic of the non-Co alloys is the basic alloy, 38-12.

The structure of martensite is 40 with Pmma space group and the structure of austenite is L_{21} with F-43m space group respectively. Initially from the crystallographic analysis was noticed the presence of stresses and deformations in the structure both due to the coexistence of crystallographic phases, which work in competition with each other, and due to the mechanical stresses due to grinding. It was found, in the Co-free alloys was revealed a direct relationship between the volume of the unit cell and the T_m as well as the austenite's magnetization intensity.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract	
Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο	
Ιστορικό του Μαγνητοθερμικού Φαινομένου (MCE)	
Θερμοδυναμικός κύκλος	11
Μεταβάσεις 1 ^{ης} και 2 ^{ης} τάξης	13
Συγκριτική παρουσίαση των 1 ^{ης} και 2 ^{ης} τάξης μεταβάσεων	15
Ευθύ και Αντίστροφο MCE	16
Κράματα Heusler	17
Θερμική επεξεργασία	
Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός	
MSMAs (μαγνητικά κράματα μνήμης σχήματος)	
Στοιχεία αντικατάστασης και η χρησιμότητα τους	
Στερεά διαλύματα και 2 ^{ες} φάσεις	
Θεωρία e/a	
Κεφάλαιο 2: Προηγούμενες μελέτες σχετικά με το σύστημα $Ni_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$	
Κρυσταλλογραφικά συστήματα	
Μαγνητικές μετρήσεις	
Εντροπία μετασχηματισμού	
Κεφάλαιο 3: Πειραματικές τεχνικές	50
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	50
Θερμιδομετρία και Θερμοβαρυτομετρία (DTA – TGM)	56
Μαγνητικές μετρήσεις	59

Κρυσταλλογραφία
Κεφάλαιο 4: Πειραματικά δεδομένα77
Πρωτόκολλο παρασκευής μεταλλικών κραμάτων (Τήξη βολταϊκού τόξου, θερμική επεξεργασία)
Διαλυτότητα Στερεών Διαλυμάτων
DTA – TG (Διαφορική θερμική ανάλυση – Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση)
VSM
Έμμεσος προσδιορισμός εντροπίας μαγνήτισης114
Ισόθερμες καμπύλες
PPMS
SQUID
Κρυσταλλογραφία
Διαγράμματα XRD
Κρυσταλλογραφική ανάλυση Rietveld152
Κεφάλαιο 5: Συζήτηση – Συμπεράσματα173
Βιβλιογραφία

Εισαγωγή

Οι σύγχρονες ανάγκες και οι συνεχώς αυξανόμενοι ρυθμοί ζωής απαιτούν πιο εντατική χρήση και κατανάλωση ενέργειας. Η εξάρτηση αυτή, παράλληλα με τις περιβαλλοντικές πολιτικές και τις κοινοτικές οδηγίες που αφορούν στη μείωση των εκπομπών ρύπων στην ατμόσφαιρα, τουλάχιστον όσο αφορά τον Δυτικό κόσμο, οδήγησαν στην αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας και εναλλακτικών τρόπων παραγωγής της. Ένα πολύ σημαντικό και συνάμα καθημερινό πεδίο ευρείας κατανάλωσης ενέργειας, είναι αυτό του κλιματισμού. Η κυρίαρχη τεχνολογία ψύξης είναι αυτή της συμπίεσης και αποσυμπίεσης αερίων, κυρίως υδροφθορανθράκων. Η τεχνολογία αυτή από περιβαλλοντική άποψη συμβάλλει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για το λόγο αυτό, μέσω μια σειράς διεθνών συμβάσεων και πρωτοκόλλων, επιδιώκεται ο περιορισμός της χρήσης των υδροφθορανθράκων (Σύμβαση της Βιέννης για την Προστασία του όζοντος (1985), Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ για τις ουσίες που καταστρέφουν τη στιβάδα του όζοντος (1987) και άλλα) [1]. Ο περιορισμός της τεχνολογίας αυτής έρχεται παράλληλα με απόψεις που λένε ότι ''η παραδοσιακή τεχνολογία ψύξης με συμπίεση ατμού προσεγγίζει τα τεχνολογικά όριά της για την επίτευξη περαιτέρω βελτιώσεων της ενεργειακής απόδοσης και εξοικονόμησης ενέργειας'' (σελ: 75, ιδία μετάφραση [2]). Πέραν τούτου, η ενέργεια που καταναλώνεται για την λειτουργία των κλιματιστικών μονάδων προβλέπεται να φτάσει σε ποσό ίσο με την μισή παγκόσμια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σήμερα (5). Εάν στην λογική αυτή προστεθεί η κλιματική αλλαγή, η οποία επιφέρει αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη, γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση κλιματισμού όχι μόνο δεν πρόκειται να ελαττωθεί, αλλά αντιθέτως θα συνεχίσει να αυξάνεται. Η ανάγκη εξεύρεσης λύσης οδήγησε τους επιστήμονες στην αναζήτηση νέων μεθόδων ψύξης.

Μια άλλη πολλά υποσχόμενη εναλλακτική και φιλική προς το περιβάλλον μορφή ψύξης είναι η μαγνητοθερμική ψύξη (magnetocaloric refrigeration, MR) [3], [4]. Η μαγνητοθερμική ψύξη είναι σύμφωνα με τον κρατικό μηχανισμό ενέργειας των Η.Π.Α, μια από τις πιο υποσχόμενες εναλλακτικές τεχνολογίες ψύξης. Συγκεκριμένα την κατατάσσει 4^η πιο υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία ψύξης [5]. Κατά την μαγνητοθερμική ψύξη δεν εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα ή άλλοι ρύποι.

Η MR ως επιστημονική γνώση είναι γνωστή από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα και βασίζεται στην εφαρμογή του μαγνητοθερμικού φαινομένου (magnetocaloric effect, MCE). Το

MCE περιγράφεται ως η ιδιότητα κάποιων υλικών να αυξάνουν την θερμοκρασία τους όταν τους εφαρμοστεί αδιαβατικά ($\Delta S_{o\lambda}=0$) μαγνητικό πεδίο και αντίστοιχα να την μειώνουν όταν το πεδίο απομακρυνθεί. Το φαινόμενο βασίζεται στην μεταβολή της εντροπίας μαγνήτισης κατά την εφαρμογή του πεδίου.

Η μέγιστη απόδοση του MCE επιτυγχάνεται σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές όπου το υλικό εμφανίζει έντονες μεταβολές στην μαγνήτιση του (ΔΜ). Αυτές οι μεταβολές λαμβάνουν χώρα σε μεταβάσεις που μπορεί να είναι 1^{ης} ή 2^{ης} τάξης. Σ αυτά τα υλικά μια μετάβαση 2^{ης} τάξης συμβαίνει στη θερμοκρασία Curie (T_c), όπου εντοπίζεται αλλαγή στην μαγνητική συμπεριφορά του υλικού χωρίς αυτή να συνοδεύεται από κάποιον άλλο δομικό μετασχηματισμό ή αλλαγή στο υλικό. Μια μετάβαση 1^{ης} τάξης συνοδεύεται συνήθως από κάποια δομική αλλαγή. Μια τέτοια μετάβαση παρατηρείται σε ένα μεταλλικό κράμα κατά την θέρμανσή του πάνω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία όπου μεταβαίνει από μια κρυσταλλική δομή σε μια άλλη, η οποία είναι δυνατόν να παρουσιάσει διαφορετική μαγνητική συμπεριφορά. Οι δυο τάξεις μεταβάσεων παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά, έχουν διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος και άλλη απόδοση.

Σήμερα αποτελεί ευρύ πεδίο έρευνας τόσο ο σχεδιασμός του θερμοδυναμικού κύκλου MR όσο και η παρασκευή υλικών με απόκριση στο MCE ιδανική για την εκάστοτε εφαρμογή. Μια ευρεία ομάδα κραμάτων που φαίνεται να παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσο αφορά στην εφαρμογή του φαινομένου είναι αυτή των κραμάτων Heusler κοντά στην γενική στοιχειομετρία X_2YZ αλλά και σε off-stoichiometric αναλογίες $X_2Y_{1+\alpha}Z_{1-\alpha}$. Το βασικό κράμα Heusler που επιλέχθηκε στην παρούσα διατριβή είναι το Ni₅₀Mn₂₅Sn₂₅. Η off-stoichiometric αναλογίες που βρίσκει εφαρμογή το φαινόμενο και οι οποίες διερευνήθηκαν είναι η Ni₅₀Mn₃₉Sn₁₁ και Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂. Τα κράματα αυτά μεταβαίνουν από την ωστενιτική φάση, η οποία χαρακτηρίζεται ως η κατάσταση υψηλής θερμοκρασίας, υψηλής συμμετρίας και υψηλής θερμοκρασίας, χαμηλής συμμετρίας και χαμηλής μαγνήτισης. Τα κράματα αυτά παρουσιάζεται ως κατάσταση χαμηλής θερμοκρασίας, του μαρτεριφορά [6].

Συνοψίζοντας στην παρούσα ερευνητική εργασία ο στόχος είναι η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός υλικών συμβατών με το MCE. Η έρευνα επικεντρώνεται στα κράματα Heusler. Η παρασκευή τους επιχειρείται με την μέθοδο τήξης βολταϊκού τόξου (arc melting furnace). Κατά την παρασκευή των υλικών οι στόχοι που επιδιώκονται είναι δυο. Ο πρώτος αφορά στην κατασκευή θερμοδυναμικά σταθερών φάσεων των υλικών κάτι που σχετίζεται με τη στοιχειομετρία τους, στον τρόπο παρασκευής και την θερμική τους επεξεργασία. Ο δεύτερος αφορά στην μεγιστοποίηση της απόδοσης του MCE σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Αυτό επιδιώκεται αφενός διερευνώντας την ιδανική στοιχειομετρία των βασικών μη στοιχειομετρικών κραμάτων Heusler $X_2Y_{1+\alpha}Z_{1-\alpha}$, αφετέρου προσθέτοντας στοιχεία αντικατάστασης.

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο

Ιστορικό του Μαγνητοθερμικού Φαινομένου (MCE)

Στην βιβλιογραφία πατέρας του φαινομένου θεωρείται ο Γερμανός φυσικός Emil Warburg [7]. Παρόλα αυτά υπάρχουν «φωνές» στη βιβλιογραφία που αμφισβητούν την άποψη αυτή, υποστηρίζοντας ότι ο Warburg το 1881 δεν είχε τη δυνατότητα με τα μέσα της εποχής να μετρήσει, στον σίδηρο, την μεταβολή της θερμοκρασίας, δεδομένου πως κατά την αδιαβατική μαγνήτισή του, είναι εξαιρετικά μικρή ακόμα και σε πολύ υψηλά μαγνητικά πεδία [8]. Επίσης φαίνεται να υπάρχουν επιφυλάξεις και σε σχέση με την μεθοδολογία των πειραμάτων που πραγματοποίησε ο Warburg, καθώς το MCE στον σίδηρο είναι αναστρέψιμο σε ένα κύκλο μαγνήτισης - απομαγνήτισης και αναμένεται μηδενική μεταβολή της θερμοκρασίας σε ένα πλήρη θερμοδυναμικό κύκλο. Έτσι ο Warburg δεν μπορεί μετά το πέρας του κύκλου να μέτρησε άμεσα ή έμμεσα την θερμοκρασία του σιδήρου, πιθανότατα αυτό που μετρούσε ήταν οι απώλειες θερμικής υστέρησης. [9]. Μια πρώτη θεωρητική πρόβλεψη του φαινομένου διατύπωσε ο Langevin το 1905, ο οποίος ανέφερε ότι, ένα παραμαγνητικό υλικό θα πρέπει να παρουσιάζει μια αναστρέψιμη αλλαγή θερμοκρασίας κατά τη μαγνήτιση ή απομαγνήτισή του [10].

Η επόμενη πειραματική αναφορά στο MCE έγινε το 1917 από τον Pierre Weiss και τον Auguste Piccard [11]. Η παρατήρησή τους ήταν ότι ένα δείγμα νικελίου ανέβασε θερμοκρασία 0,7 K κατά την αδιαβατική εφαρμογή πεδίου 1,5 T και αντίστροφα κατά την απομαγνήτιση η θερμοκρασία μειώθηκε κατά 0,7 K. Η εφαρμογή του πεδίου έγινε κοντά στην θερμοκρασία Curie (354 °C) [11]. Στην εργασία των Weiss και Picard διατυπώθηκαν οι δυο βασικές αρχές του φαινομένου, η αναστρεψιμότητα του και η μεγιστοποίησή του κοντά στην θερμοκρασία Curie [11].

Η διατύπωση των αρχών του MCE οδήγησαν στις πρώτες προτάσεις για την εφαρμογή του στη δημιουργία κύκλων MR (Magnetic Refrigeration) που θα φθάνουν σε θερμοκρασίες κάτω από αυτή υγροποίησης του ηλίου. Οι προτάσεις αυτές έγιναν από τον P. Debye το 1926 [12] και από τον W. Giauque ένα χρόνο αργότερα [13]. Το 1933, οι W.F.Giauque και D.P.MacDougall [14] πέτυχαν πειραματικά για πρώτη φορά να ξεπεράσουν, με παραμαγνητικά άλατα, το όριο του 1K.

Παρόλα αυτά, από το 1917 μέχρι και το 1975 οι εφαρμογές του φαινομένου περιορίστηκαν στην επίτευξη πολύ χαμηλών θερμοκρασιών κοντά στο απόλυτο μηδέν. Η πρώτη εφαρμογή του MCE

σε θερμοκρασία δωματίου έγινε από τον Brown το 1976. Η περίοδος εφαρμογής του φαινομένου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, δεν ήταν τυχαία και συνδέεται με την ενεργειακή κρίση του 1973-79. Η εφαρμογή έγινε μέσω ενός πρωτοτύπου MR, το οποίο λειτουργούσε σύμφωνα με τις αρχές του κύκλου του Carnot. Το υλικό που χρησιμοποίησε ήταν το Gd (γαδολίνιο) και για το μαγνητικό πεδίο χρησιμοποιήθηκαν υπεραγώγιμοι μαγνήτες 7Τ. Με την εργαστηριακή αυτή εφαρμογή ο Brown κατάφερε να δημιουργήσει μια θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης των 47K [15]. Έκτοτε η επιστημονική κοινότητα έδειξε ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο για την εξέλιξη του θερμοδυναμικού κύκλου της μαγνητοθερμικής ψύξης όσο και για την ανακάλυψη νέων υλικών με έντονο MCE σε θερμοκρασίες δωματίου.

Σημείο σταθμός, σε σχέση με τον σχεδιασμό MR, αποτελεί η δουλεία των J.A.Barclay και W.A.Steyert το 1982, της οποία παρακαταθήκη ήταν ότι το μαγνητοθερμικό υλικό, αποτελεί ταυτόχρονα και τον θερμικό αναγεννητή του θερμοδυναμικού κύκλου. Η διαδικασία αυτή έμεινε γνωστή ως ενεργός μαγνητικός αναγεννητής (Active Magnetic Regenerator). [9], [16]. Το 1997, ήταν κομβικό για τα υλικά και τον τρόπο σκέψης απέναντι στην μεγιστοποίηση της απόδοσης τους καθώς ανακαλύφθηκε το Γιγαντιαίο Μαγνητοθερμικό φαινόμενο (Giant Magnetocaloric Effect) στο υλικό Gd₅Si₂Ge₂. Το φαινόμενο ονομάστηκε έτσι διότι η τιμή του MCE ήταν μεγαλύτερη από αυτήν που παρουσίαζε οποιαδήποτε άλλο υλικό μέχρι εκείνη τη στιγμή. Η επίτευξη αυτής της γιγαντιαίας τιμής αποδόθηκε σε μαγνητική μετάβαση 1^{ης} τάξης μεταξύ δύο διαφορετικών σιδηρομαγνητικών φάσεων στους 276 Κ [17]. Με άλλα λόγια αποδείχθηκε ότι το φαινόμενο γίνεται ακόμα πιο έντονο αν κατά την μαγνήτιση-απομαγνήτιση επιτυγγάνεται, πέρα από αλλαγή μαγνητικής φάσης (σιδηρομαγνητικό-παραμαγνητικό), και αλλαγή στην κρυσταλλική φάση υλικού (φερρίτης-μαρτενσίτης, χωροκεντρωμένη του κυβικήεδροκεντρωμένη κυβική).

Θερμοδυναμικός κύκλος

Το MCE είναι, όπως περιγράφηκε, ένα φαινόμενο στο οποίο η μαγνητική ενέργεια, εντός ενός κλειστού-αδιαβατικού συστήματος, μετατρέπεται σε θερμική και αντίστροφα. Η επιστημονική κοινότητα, εκμεταλλευόμενη αυτή την ιδιότητα κάποιων υλικών επιχειρεί και έχει καταφέρει σε πειραματικό επίπεδο να μεταφέρει αυτό το φαινόμενο σε επίπεδο εφαρμογών. Οι εφαρμογές αφορούν συστήματα ψύξης και η διαδικασία ονομάζεται μαγνητική ψύξη (magnetic refrigeration MR). Στις εφαρμογές αυτές δυο είναι τα μεγέθη που ορίζουν την απόδοση του

11

φαινομένου. Το πρώτο είναι η αλλαγή της μαγνητικής εντροπίας του υλικού ΔS_m και το δεύτερο είναι η ψυκτική ικανότητα του RC (Refrigeration Capacity), η οποία είναι το ποσό θερμότητας που μπορούν να ανταλλάξουν η θερμή και η ψυχρή δεξαμενή.

Κάθε σύστημα ψύξης απαιτεί έναν θερμοδυναμικό κύκλο, μια φυσική διαδικασία μετατροπής της οποιασδήποτε ενέργειας σε θερμική και αντίστροφα. Στην προκειμένη περίπτωση ο κύκλος περιλαμβάνει τη μετατροπή της μαγνητικής ενέργειας σε θερμική και αντίστροφα. Ο θερμοδυναμικός κύκλος της μαγνητοθερμικής ψύξης μοιάζει σημαντικά με τον ευρείας χρήσης κύκλο Carnot, που εκμεταλλεύεται τη συμπίεση και εκτόνωση αερίων για τη μεταφορά της θερμότητας από την θερμή στην ψυχρή δεξαμενή. Στον κύκλο Carnot η μηχανική ενέργεια είναι αυτή που μετατρέπεται σε θερμική και αντίστροφα, ενώ το αέριο αναλαμβάνει τον ρόλο του εναλλάκτη θερμότητας. Στον κύκλο MR ο εναλλάκτης είναι το μαγνητικό κράμα και αντί για αυξομειώσεις στην πίεση λαμβάνουν χώρα αυξομειώσεις του μαγνητικού πεδίου.

Ο κύκλος ξεκινάει από την εισαγωγή του υλικού (μαγνητικό κράμα) σε μαγνητικό πεδίο υπό αδιαβατικές συνθήκες. Η αύξηση του πεδίου αναγκάζει τα μαγνητικά δίπολα του υλικού να προσανατολιστούν παράλληλα με αυτό. Αποτέλεσμα είναι η μείωση της μαγνητικής εντροπίας S_m του υλικού, καθώς επιβάλλεται ''τάξη'' στο υλικό. Την ίδια στιγμή αυξάνεται η εντροπία πλέγματος S_L , διότι, αφού η αλλαγή πραγματοποιείται αδιαβατικά, δεν υπάρχουν απώλειες ενέργειας και η συνολική εντροπία $S_{total}=S_m + S_L$ παραμένει σταθερή. Η αύξηση της εντροπίας πλέγματος πρακτικά σημαίνει αύξηση της θερμοκρασίας του κράματος κατά ΔT_{ad} . Η μαθηματική έκφραση των παραπάνω διατυπώνεται ως: $\Delta S_{total}=\Delta S_m + \Delta S_L \rightarrow \Delta S_m + \Delta S_L=0 \rightarrow$ $<math>\Delta S_m = -\Delta S_L$.

Στην συνέχεια, το υλικό έρχεται σε επαφή με την ψυχρή δεξαμενή, υπό την επίδραση πάντα του μαγνητικού πεδίου. Σε αυτό το μη αδιαβατικό στάδιο η ενέργεια του συστήματος μειώνεται και αντίστοιχα μειώνεται και η συνολική εντροπία. Επειδή το επιδρόν πεδίο διατηρεί την εντροπία μαγνήτισης στα ίδια επίπεδα, μειώνεται η εντροπία πλέγματος. Έτσι παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας κατά ΔT_{isom}.

Στο τρίτο στάδιο το σύστημα θερμομονώνεται ξανά και αφαιρείται ή μειώνεται το αρχικό μαγνητικό πεδίο. Η αφαίρεση ή μείωση του πεδίου αδιαβατικά οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας μαγνήτισης. Καθώς όμως η συνολική εντροπία παραμένει σταθερή η αύξηση της S_m σημαίνει

μείωση της S_L και άρα μείωση της θερμοκρασίας κατά ΔT_{ad} . Ανάλογη με την μείωση του πεδίου είναι και η μεταφορά ενέργειας από την εντροπία πλέγματος στην εντροπία μαγνήτισης και κατ' επέκταση ανάλογη είναι και η μείωση της θερμοκρασίας.

Στο τελευταίο στάδιο το ψυχρό υλικό έρχεται σε επαφή με το προς ψύξη περιβάλλον και επειδή είναι ψυχρότερο από αυτό απορροφά θερμότητα και ο χώρος ψύχεται. Το μαγνητικό πεδίο παραμένει σταθερό και δεν αφαιρείται τελείως, στην περίπτωση που δεν ήταν μηδενικό, προκειμένου να μην γίνει μεταφορά ενέργειας εντός του υλικού κάτι που θα οδηγούσε σε εσωτερική αύξηση της θερμοκρασίας του. Ο κύκλος τερματίζει και επανεκκινεί όταν το υλικό και το περιβάλλον έρθουν σε θερμοκρασιακή ισορροπία [18].

Πρέπει να σημειωθεί ότι η συνολική εντροπία ισούται με $S_{total}=S_m + S_L + S_e$, όπου S_e είναι η εντροπία ταλάντωσης των ηλεκτρονίων, λόγω θερμικής ενέργειας, αλλά αγνοείται καθώς θεωρείται ότι δεν συνεισφέρει σημαντικά στην μεταβολή τη συνολικής εντροπίας. Η εντροπία πλέγματος S_L είναι πρακτικά η ταλάντωση του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω της θερμικής ενέργειας. Τέλος η εντροπία μαγνήτισης S_m είναι ο τυχαίος προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών.

Μεταβάσεις 1^{ης} και 2^{ης} τάξης

Το MCE, ενός υλικού, παίρνει την μέγιστη τιμή του όταν η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου συμβεί στην θερμοκρασία κατά την οποία το συγκεκριμένο κράμα παρουσιάζει μετάβαση μαγνητικής φάσης. Αυτό συμβαίνει διότι μεγιστοποίηση του φαινομένου συνεπάγεται μεγιστοποίηση της μεταβολής της μαγνητικής εντροπίας (ΔS_m), η οποία εξαρτάται από τη μεταβολή της μαγνήτισης του υλικού ΔΜ. Πειραματικά, είναι γνωστό είναι ότι αυτό συμβαίνει σε περιοχές μαγνητικής μετάβασης.

$$\Delta Tad = -\mu o \int_{0}^{Hmax} \frac{T}{Cp} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH , (1)$$

$$\Delta Sm = -\mu o \int_{0}^{Hmax} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH , (2)$$

$$\Delta Tad \approx -\frac{T\Delta Sm}{Cp}, (3).$$

Οι μαθηματικές σχέσεις των ΔS και ΔT με τη μαγνήτιση M.

Στα σιδηρομαγνητικά υλικά λαμβάνουν χώρα μεταβάσεις 2^{ης} τάξης ενώ στην περίπτωση που υπάρχει σύνδεση της μαγνητικής μετάβασης με τον μετασχηματισμό του πλέγματος παρατηρούνται και μεταβάσεις 1^{ης} τάξης. Χαρακτηριστική μετάβαση 2^{ης} τάξης συμβαίνει στη θερμοκρασία Curie, όπου ένα σιδηρομαγνητικό υλικό μετατρέπεται σε παραμαγνητικό. Η αυθόρμητη μαγνήτιση ενός σιδηρομαγνητικού υλικού, λόγω του ενδογενούς προσανατολισμού των ατομικών μαγνητικών ροπών, εξαρτάται από την θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η μαγνητική εντροπία δηλαδή αυξάνεται η αταξία στο σύστημα των ατομικών μαγνητικών ροπών μέχρι την εν λόγω κρίσιμη θερμοκρασία πέραν της όποιας το μαγνητικό σύστημα βρίσκεται σε πλήρη αταξία [19].

Η μετάβαση αυτή είναι 2^{ης} τάξης και μπορεί να απεικονιστεί γραφικά, σε ένα διάγραμμα μαγνήτισης (M) – θερμοκρασίας (T), για κάθε σιδηρομαγνητικό υλικό (Σχήμα 1). Οι μεταβάσεις 2^{ης} τάξης ολοκληρώνονται σε σχετικά ευρύ θερμοκρασιακό παράθυρο συγκριτικά με τις μεταβάσεις 1^{ης} τάξης.



Σχήμα 1: Μετάβαση 2^{ης} τάξης, σημείο Curie T_c.

Οι μεταβάσεις 1^{ης} τάξης, σε κρυσταλλικά υλικά, χαρακτηρίζονται από την απότομη μεταβολή κάποιας ιδιότητας ενός υλικού και συνοδεύονται από μετασχηματισμό στο κρυσταλλικό πλέγμα ή στη φυσική κατάσταση του υλικού. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μετάβασης 1ης τάξης είναι οι αλλαγές φυσικής κατάστασης του νερού σε πάγο ή υδρατμούς και αντίστροφα. Αυτές οι μεταβάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας συμβαίνουν σε σταθερή θερμοκρασία μέχρι να ολοκληρωθεί η μετάβαση.



Σχήμα 2: Κρυσταλλικός μετασχηματισμός 1^{ης} τάξης μαρτενσίτη σε ωστενίτη. Μετράται η μαγνήτιση του υλικού, επειδή ο ωστενίτης είναι ισχυρότερος μαγνητικά παρατηρείται απότομη αύξηση της μαγνήτισης στον κάθετο άξονα.

Στην περίπτωση των μαγνητικών υλικών με μετασχηματισμό 1^{ης} τάξης, λαμβάνει χώρα ένας μετασχηματιμός του κρυσταλλικού πλέγματος. Για αυτό οι μεταβάσεις αυτές ονομάζονται μαγνητοκρυσταλλικές μεταβάσεις 1^{ης} τάξης (1st order magnetostrustural transitions). Οι μεταβάσεις αυτές συντελούνται τόσο συναρτήσει της μαγνητικής συμπεριφοράς του υλικού υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, όσο και συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έχει αποδειχθεί και θα αναφερθεί και στην συνέχεια, ότι σε ένα μαγνητοκρυσταλλικό μετασχηματισμό 1^{ης} τάξης, η μεταβολή που κυριαρχεί ενεργειακά και αποκτά νόημα κατά την εφαρμογή του MCE είναι αυτή της εντροπίας πλέγματος [21].

Συγκριτική παρουσίαση των $1^{\eta\varsigma}$ και $2^{\eta\varsigma}$ τάξης μεταβάσεων

Γενικά όπως αναφέρθηκε δυο είναι τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν την απόδοση του μαγνητοθερμικού φαινομένου, η ΔS_m και το RC. Όσο αφορά την απόδοση του φαινομένου διαφορετικά συμπεριφέρεται ένα υλικό σε μια μετάβαση 1^{ης} τάξης και διαφορετικά σε μια 2^{ης} τάξης. Συγκεκριμένα τα υλικά με μετάβαση 1^{ης} τάξης έχουν υψηλότερο ΔS_m , η οποία όμως περιορίζεται σε στενό θερμοκρασιακό εύρος, με αποτέλεσμα μικρό RC. Πέραν αυτών, οι μεταβάσεις 1^{ης} τάξης έχουν σημαντικές απώλειες λόγω θερμικής υστέρησης. Σε αντιδιαστολή οι μεταβάσεις 2^{ης} τάξης έχουν πλατύτερη κορυφή και μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, κάτι που ενισχύει το RC αλλά υστερούν σε ύψος, δηλαδή σε ΔS_m . Οι μεταβάσεις αυτές δεν έχουν σημαντική θερμική υστέρηση και σε κάποια υλικά μπορεί να θεωρηθεί έως και αμελητέα.

Μια τελευταία παρατήρηση αξίζει να γίνει και για τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Τα υλικά με μετάβαση 1^{ης} τάξης έχουν τον κίνδυνο μετά από πολλές επαναλήψεις του MR να υποστούν θραύση και να καταστραφούν. Αυτό μπορεί να συμβεί καθώς όταν ένα υλικό με μετάβαση 1^{ης} τάξης μεταβαίνει από το ένα κρυσταλλικό πλέγμα στο άλλο αλλάζει ο όγκος του υλικού αυτού, τόσο σε επίπεδο μοναδιαίας κυψελίδας, όσο και μακροσκοπικά. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει σε ένα υλικό με 2^{ης} τάξης μετάβαση.

Ένα ιδανικό μαγνητοθερμικό υλικό θα παρουσίαζε τη ΔS_m μιας μετάβασης 1^{ης} τάξης με το θερμοκρασιακό εύρος και την θερμική και μαγνητική υστέρηση μιας μετάβασης 2^{ης} τάξης. Επίσης είναι αναγκαίο να είναι καλός αγωγός της θερμότητας, με καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στην διάβρωση και τέλος να αποτελεί κράμα οικονομικών υλικών [22].

Στην παρούσα διατριβή οι μεταβάσεις που εξετάζονται είναι 1^{ης} τάξης λόγω της έντασης που αποκτά το φαινόμενο κατά την μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση. Παρόλα αυτά θα γίνει συγκριτική μελέτη και των δύο τάξεων.

Ευθύ και Αντίστροφο ΜCE

Όπως αναφέρθηκε το MCE ενισχύεται όταν εφαρμόζεται σε θερμοκρασιακό παράθυρο μιας μετάβασης, είτε αυτή είναι 1^{ης} είτε 2^{ης} τάξης. Οι μεταβάσεις δεν οδηγούν στα ίδια αποτελέσματα όσο αφορά στη μαγνήτιση και στη κρυσταλλική συμμετρία του υλικού. Μετά από μια μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση, οι χαρακτηριστικές αυτές ιδιότητες των υλικών μπορεί να αυξηθούν ή να μειωθούν. Έτσι το νέο πλέγμα μπορεί, να έχει υψηλότερη ή χαμηλότερη συμμετρία πλέγματος και να μεταβαίνει είτε σε υψηλότερη, είτε σε χαμηλότερη τάξη μαγνήτισης. Μια μετάβαση κατά την οποία παρατηρείται μείωση της μεγνήτισης με την αύξηση της θερμοκρασίας, ονομάζεται direct ή conventional MCE. Ενώ εάν παρατηρείται αύξηση της μαγνήτισης με την αύξηση της θερμοκρασίας ονομάζεται inverse MCE.

Στη θερμοκρασία Curie, που λαμβάνει χώρα μια μετάβαση 2^{ης} τάξης, μειώνεται η μαγνήτιση ενώ δεν συντρέχουν αλλαγές στο πλέγμα. Το MCE εφαρμοζόμενο στη συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή είναι πάντα direct MCE. Στις μεταβάσεις 1^{ης} τάξης πιθανές εκβάσεις αποτελούν τόσο η αύξηση, όσο και η μείωση της μαγνήτισης του υλικού. Έχει διαπιστωθεί ότι μπορούν να συμβούν και τα δυο σενάρια, ανάλογα με το υλικό.

Για παράδειγμα το κράμα $(Gd_{5-x}Sc_x)Si_{1.8}Ge_{2.2}$ ή το $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$ παρουσιάζει μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση 1^{ης} τάξης με μείωση της μαγνήτισης . Αντίστοιχα υπάρχουν κράματα, τα οποία παρουσιάζουν αύξηση της μαγνήτισης πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, μετά από κάποια μετάβαση 1^{ης} τάξης, όπως το Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ [25].

Ο χαρακτηρισμός τελικά αφορά στο αν η μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση ευνοεί τις ισχυρότερες μαγνητικές ιδιότητες (inverse MCE) ή ασθενέστερες (direct ή conventional MCE).

Direct or conventional MCE: T/, $S_m \Sigma$, $(\partial \sigma / \partial T)_H < 0 \rightarrow \Delta S_m < 0$, $\Delta T_{ad} > 0$

Inverse MCE: T/, S_m /, $(\partial\sigma/\partial T)_H > 0 \rightarrow \Delta S_m > 0$, $\Delta T_{ad} < 0$, $\sigma =$ magnetic moment per atom Σ to direct MCE api katástasy camultís θ ermokrasías kai uyultís magnútisys (upó thu epídrasy exception reduction) lambánei cára metábasy perábasy series katástasy uyultís θ ermokrasías kai camultís magnútisys.

Στο inverse MCE από κατάσταση χαμηλής θερμοκρασία και χαμηλής μαγνήτισης (υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου) λαμβάνει χώρα μετάβαση που οδηγεί το κράμα σε μια κατάσταση υψηλής θερμοκρασίας και υψηλότερης μαγνήτισης.

Κράματα Heusler

Τα κράματα Heusler αποτελούν μια ειδική κατηγορία κραμάτων, που αριθμεί πάνω από 1500 μέλη. Τα κράματα Heusler έχουν καθορισμένη στοιχειομετρία XYZ (Half Heusler) ή X₂YZ (Full Heusler ή Heusler). Τα στοιχεία X και Y ανήκουν στο d-block του περιοδικού πίνακα (Π.Π), ενώ το στοιχείο Z ανήκει στο p-block του Π.Π. Τα κράματα Heusler παρουσιάζουν σημαντικές μαγνητικές ιδιότητες, οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από της διαφοροποιήσεις της στοιχειομετρίας, είτε σε off stoichiometric αναλογίες, είτε σε καταστάσεις doping. Όπως σε κάθε μεταλλικό κράμα έτσι και στα Heusler σημαντική κρίνεται και η θερμική επεξεργασία τους [26].

Τα κράματα αυτά ανακαλύφθηκαν το 1903 και για 30 περίπου χρόνια οι ιδιόμορφες ιδιότητες τους απασχόλησαν την επιστημονική κοινότητα. Στην συνέχεια το ενδιαφέρον για αυτά ατόνησε για περίπου μισό αιώνα με αποτέλεσμα η οικογένεια των Heusler κραμάτων να μην αποτελεί ευρύ πεδίο επιστημονικής έρευνας. Παρόλα αυτά από το 1980 και έπειτα τα κράματα Heusler επανήλθαν στην επικαιρότητα. Η περίοδος που αυτό συνέβη δεν είναι τυχαία. Η περιβαλλοντική υποβάθμιση και οι πολιτικές για την προστασία του περιβάλλοντος, παράλληλα με την

αναζήτηση νέων τρόπων διαχείρισης της ενέργειας και βελτιστοποίησης των ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών συστημάτων, έφεραν στην επιφάνεια εκ νέου τα κράματα Heusler. Αυτό συνέβη διότι τα κράματα αυτά έχουν ευρύ φάσμα μαγνητικών ιδιοτήτων, με την δυνατότητα σχεδιασμού, εύκολης τροποποίησης και ελέγχου των ιδιοτήτων αυτών, που δυνητικά θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε μια πληθώρα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών τεχνολογιών. Σήμερα η έρευνα για τα Heusler Alloys απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα τόσο σε επίπεδο ηλεκτρονικής (spintronics) όσο και σε μαγνητοθερμικές, θερμοηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές και άλλες εφαρμογές.

Τα κράματα Heusler πρωτοεμφανίστηκαν στην βιβλιογραφία το 1903 όταν ο F. Heusler ανακάλυψε ότι είναι δυνατό να σχηματιστεί ένα σιδηρομαγνητικό κράμα από μησιδηρομαγνητικά στοιχεία [27]. Συγκεκριμένα ασχολήθηκε με το κράμα που σχηματίζουν τα Cu-Mn-Sn. Αυτή η παρατήρηση ήταν αρκετή για να ξεκινήσει η μελέτη αυτής της οικογένειας υλικών. Μοιραία ο επιστημονικός διάλογος και η έρευνα επικεντρώθηκαν στην παρασκευή και στον χαρακτηρισμό νέων τέτοιων κραμάτων. Οι Starck και Haupt το 1903 ασχολήθηκαν με κράματα που περιείχαν κασσίτερο ή αλουμίνιο προσδιορίζοντας το μέγιστό της μαγνήτισης στις στοιχειομετρικές αναλογίες Cu₂MnAl και Cu₆Mn₃Sn [27]. Το 1910 οι Ross και Gray αλλάζοντας την στοιχειομετρία στο σύστημα Cu-Mn-Sn σε Cu₂MnSn, πέτυχαν μεγαλύτερο μέγιστο στην μαγνήτιση. Η σημαντικότερη συμβολή τους όμως ήταν στο ότι για πρώτη φορά στα συγκεκριμένα κράματα, συνδέθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες με την θερμική επεξεργασία του κράματος. Συγκεκριμένα διαπίστωσαν ότι με βαφή (quenching) σε νερό από τους 580 °C, το υλικό έχανε πλήρως τις μαγνητικές του ιδιότητες [27].

Το ερώτημα λοιπόν που διαμορφώθηκε αφορούσε στον λόγο για τον οποίο τα κράματα αυτά μπορούν να παρουσιάζουν διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες, με μικρές αλλαγές στην στοιχειομετρία, ή κατόπιν θερμικής επεξεργασίας. Οι μηχανισμοί, που εξετάστηκαν είναι δυο. Ο πρώτος αφορά στη στοιχειομετρία και στις ιδιότητες των στοιχείων που χρησιμοποιούνται στο κράμα και ο δεύτερος αφορά στη κρυσταλλική δομή.

Στο παραπάνω ερώτημα δεν υπήρξε μονοσήμαντη απάντηση καθώς οι δυο μηχανισμοί αυτοί δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Οι πρώτες έρευνες σε σχέση με την κατανόηση της δομής των κραμάτων έγιναν από τον Persson, ο οποίος απέδειξε ότι η δομή ενός σιδηρομαγνητικού κράματος με σύνθεση Cu2MnAl είναι η χωροκεντρωμένη κυβική (BCC), με τα άτομα Al να σχηματίζουν ένα υπερπλέγμα (superlattice) με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC) [28] Σχήμα 3Σχήμα 4.Σχήμα 6: Παρουσιάζονται οι η εδροκεντρομένη κυβική δομή (FCC) του ωστενίτη με στοιχείο παρεμβολής τον άνθρακα C, η δομή του φερρίτη που αποτλεί την καθαρή στοιχειομετρική δομή του σιδήρου Fe και η δομή του μαρτενσίτη που στο χάλυβα έχει χωροκεντρομένη τετραγωνική δομή [39].

Με την απότομη ψύξη, που ονομάζεται "βαφή" στην μεταλλουργία και ακολουθεί την φάση της θέρμανσης του υλικού που ονομάζεται "ανόπτηση", το πλέγμα παραμορφώνεται βίαια με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μια δομή, μικροσκοπικά και μακροσκοπικά, η οποία σε συνθήκες αργής ψύξης θα ήταν αδύνατο να υπάρξει. Στον χάλυβα κατά την βαφή συμβαίνουν δυο πράγματα. Α) Κατά την απότομη ψύξη ενώ το πλέγμα έχει τάση να σταθεροποιηθεί σε BCC δομή (Σχήμα 6) που στο σίδηρο ονομάζεται φερρίτης και που είναι η δομή του καθαρού σιδήρου που συναντάται στην RT, τα άτομα του άνθρακα εγκλωβίζονται και δεν προλαβαίνουν να απομακρυνθούν από το πλέγμα του σιδήρου και να δημιουργήσουν ξεχωριστή φάση εκτός των κρυσταλλιτών Fe. Έτσι ο C παραμένει στις προηγούμενες θέσεις του με αποτέλεσμα να παραμορφώνεται η μια διάσταση του κύβου της BCC δομής και να δημιουργείται η δομή BCT. Ο μαρτενσίτης είναι ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα όπου ο άνθρακας είναι σε περίσσεια και παγιδευμένος εντός της δομής. Β) Ο ωστενίτης, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που σχηματίζεται άρα και της αυξημένης ενέργειας στο πλέγμα, έχει λίγα κέντρα πυρηνοποιήσης και κατά συνέπεια μεγάλους κρυστάλλους. Ο μαρτενσίτης λόγω της απότομης ψύξης δημιουργεί πολλά κέντρα πυρηνοποιήσης, πολλά εναρκτήρια σημεία μετασχηματισμού και έτσι πολλούς και μικρούς κρυστάλλους. Αυτό σημαίνει πολλές διεπιφάνειες οι οποίες βοηθούν στην αργή ή καθόλου μετάδοση των ατελειών που δημιουργούνται κατά την μηχανική φόρτιση του υλικού. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η αυξημένη σκληρότητα του υλικού. Κατά συνέπεια λοιπόν έχει παραχθεί ένα στερεό διάλυμα με ίδια στοιχειομετρία αλλά πολύ διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες.

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός δεν αφορά μόνο τους χάλυβες αλλά ένα σύνολο κραμάτων τα οποία μέσα από μια συγκεκριμένη θερμική επεξεργασία, θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία και απότομη ψύξη (ανόπτηση-βαφή) μεταβαίνουν από ένα κυβικό πλέγμα FCC σε ένα τετραγωνικό ή ορθορομβικό. Ο δομικός μετασχηματισμός, ή η μετάβαση φάσης του κράματος, από μια κατάσταση σε μια άλλη όπως αναδείχθηκε και σε παραπάνω ενότητα είναι μια διαδικασία που οπό μόνη της, σε συγκεκριμένα κράματα, αποκτά εξαιρετικό ενδιαφέρον.

Οι μεταβάσεις αυτές είναι 1ης τάξης κατά τις οποίες ο δομικός μετασχηματισμός συνοδεύεται από την αλλαγή των ιδιοτήτων του κράματος. Οι μετασχηματισμοί αυτοί μπορούν να πυροδοτηθούν από την αλλαγή της θερμοκρασίας, αλλά και από μηχανικές τάσεις ή μέσω της εφαρμογής μαγνητικού πεδίου. Στην διατριβή αυτή οι μεταβάσεις που εξετάζονται είναι μαγνητοκρυσταλλικές μεταβάσεις 1ης τάξης.



Σχήμα 3: Αριστερά (μπλε) παρουσιάζεται η χωροκεντρωμένη κυβική δομή BCC και δεξιά (πράσινο) η εδροκεντρωμένη κυβική δομή FCC [29].



Σχήμα 4: Δομή Heusler κράματος με ένα στοιχείο αντικατάστασης. Διακρίνεται η BCC δομή στο κέντρο και το υπερπλέγμα με FCC δομή [30].

Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξε και ο Potter το 1929, αλλά πήγε και ένα βήμα παραπάνω προσπαθώντας να κατανοήσει το πώς προκύπτουν οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Αυτό που έκανε ήταν να διερευνήσει τις μαγνητικές ιδιότητες μονοκρυστάλλου Cu₂MnAl σε διαφορετικές διευθύνσεις ((100), (110) και (111)). Στην συνέχεια σύγκρινε τα αποτελέσματα με γνωστά από την βιβλιογραφία μαγνητικά κράματα προκειμένου, μέσω των πιθανών ομοιοτήτων στη σχέση μαγνήτισης-κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων, να προσδιορίσει τη θέση του κάθε στοιχείου εντός του πλέγματος. Τα αποτελέσματα έφεραν μια εντυπωσιακή ομοιότητα στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση [111], η οποία αποτελεί τη διεύθυνση εύκολης μαγνήτισης του υλικού και είναι αντίστοιχη με εκείνη του νικελίου το οποίο παρουσιάζει FCC δομή. Αντίθετα στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση [100] που αποτελεί την εύκολη διεύθυνση μαγνήτισης για τον σίδηρο, ο οποίος κρυσταλλώνεται σε BCC δομή, τα αποτελέσματα είχαν μεγάλη απόκλιση. Έτσι ο Potter κατέληξε ότι το Mn είναι και αυτό διατεταγμένο σε FCC πλέγμα καθώς θεώρησε απίθανο ο προσανατολισμός των εύκολων επιπέδων μαγνήτισης να επηρεάστηκε από το την διάταξη του Al [31].

Σήμερα είναι γνωστό ότι οι ιδιότητες των κραμάτων Heusler εξαρτώνται σημαντικά από τα στοιχεία που συμπεριέχουν, αλλά κυρίαρχα από την διάταξη τους στο χώρο [32]. Μελέτες σε σχέση με τις ηλεκτρονιακές ζώνες και το σθένος αυτών αναδεικνύουν ότι ακόμα και μικρές αλλαγές στην κατανομή των ατόμων στο πλέγμα επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του υλικού [26], [33]–[35]. Η δυνατότητα αυτή των κραμάτων Heusler, δηλαδή το να "ρυθμίζονται" οι μαγνητικές τους ιδιότητες, μέσω των διαφοροποιήσεων στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, τα κρατάει υψηλά στην λίστα της επιστημονικής κοινότητας προκρίνοντας τα σε διάφορες πράσινες εφαρμογές και νέες τεχνολογίες. Επομένως, μια εις βάθος κατανόηση και μια προσεκτική ανάλυση του κρυσταλλικού πλέγματος είναι απαραίτητες για την κατανόηση της σχέση δομής – ιδιοτήτων – των κραμάτων Heusler [32], [36].

Ανάμεσα στα μη στοιχειομετρικά κράματα Heusler μνήμης σχήματος με εφαρμογές σχετικές με το μαγνητοθερμικό φαινόμενο, το σύστημα που έχει μελετηθεί περισσότερο είναι αυτό των Ni₅₀Mn_{25+x}Ga_{25-x}. Παρόλα αυτά το Ga έχει κάποια συγκεκριμένα προβλήματα. Αυτά σχετίζονται με το σχετικά υψηλό κόστος του, συγκριτικά με άλλα στοιχεία που ανήκουν στα "άλλα μέταλλα" και "μεταλλοειδή" του Π.Π και καταλαμβάνουν την θέση Z του συστήματος X₂YZ των Full Heusler. Επίσης τα κράματα με Ga παρουσιάζουν ένα συγκριτικά χαμηλό σημείο μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, με άλλα "μεταλλοειδή" και "άλλα μέταλλα" και συγκεκριμένου συστήματος το In,Sb,Sn. Οι δυο αυτοί παράγοντες δυσκολεύουν την πρακτική εφαρμογή του συγκεκριμένου συστήματος παρόλο που ανάμεσα στα Full Heusler Alloys δείχνει να έχει την υψηλότερη απόδοση στο μαγνητοθερμικό φαινόμενο. Σχετικά με την συγκεκριμένη διατριβή αυτό που επιχειρείται είναι η διερεύνηση του συστήματος Ni₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} σε συγκεκριμένες αναλογίες.

Θερμική επεξεργασία

Κατά την παραγωγή ενός κράματος από τήγμα δημιουργούνται διάφορα κέντρα πυρηνοποίησης, από τα οποία προκύπτει πληθώρα διαφορετικών κρυσταλλογραφικών περιοχών (crystallographic domains) οι οποίες έχουν σχεδόν τυχαία διάταξη και προσανατολισμό. Είναι γνωστό στην επιστήμη των υλικών ότι η δομή του υλικού και στην προκειμένη περίπτωση του μεταλλικού κράματος, είναι εξαιρετικά σημαντική και έχει άμεσο αντίκτυπο στις ιδιότητές του. Όσο πιο βίαια γίνεται η στερεοποίηση τόσο πιο πολλά είναι τα κέντρα πυρηνοποίησης [37]. Οι περιοχές αυτές σε επίπεδο μαγνητικών ιδιοτήτων, μαγνητίζονται διαφορετικά στις διαφορετικές κρυσταλλικές διευθύνσεις. Κάθε κρυσταλλίτης (crystallographic domains) έχει μια διεύθυνση εύκολης μαγνήτισης, άρα κάθε κρυσταλλίτης, τυχαία προσανατολισμένος κρυσταλλογραφικά, είναι και τυχαία μαγνητικά προσανατολισμένος. Σε ένα μαγνητικό υλικό οι διαφορετικές κρυσταλλογραφικές περιοχές αυτελούν εν δυνάμει και διαφορετικές μαγνητικές περιοχές (magnetic domains). Γίνεται αντιληπτό ότι το μέγεθος και το πλήθος των κρυσταλλιτών, επηρεάζουν αντίστοιχα τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού κατά την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 5: Τυχαίος προσανατολισμός των μαγνητικών περιοχών πριν την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και (δεξιά) υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [38].

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα γίνεται αντιληπτό ότι μετά την παραγωγή ενός bulk υλικού, με οποιαδήποτε μέθοδο (arc melting, spin melting, induction melting κ.α.), εντός του υλικού υπάρχει μια πληθώρα σχετικά τυχαίων κρυσταλλιτών. Σε οποιοδήποτε πεδίο των εφαρμοσμένων επιστημών, μετά το στάδιο παρασκευής ενός στερεού διαλύματος ακολουθεί μια θερμική επεξεργασία. Κατά το στάδιο αυτό το κράμα θερμαίνεται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και ψύχεται με συγκεκριμένη ταχύτητα. Το στάδιο αυτό είναι πολύ κρίσιμο για δυο λόγους. Ο

πρώτος αφορά στην απομάκρυνση των εσωτερικών τάσεων του υλικού, οι οποίες παραμορφώνουν από το επίπεδο της μοναδιαίας κυψελίδας έως την ευρύτερη δομή του υλικού δημιουργώντας ατέλειες. Οι εσωτερικές τάσεις είναι αποτέλεσμα της τήξης διαφορετικών στοιχείων και της βίαιης στερεοποίησης του διαλύματος υπό ανεξέλεγκτες συνθήκες. Ο δεύτερος λόγος, ο οποίος είναι αποτέλεσμα και κατάκτηση χρόνων της επιστήμης της μεταλλουργίας, είναι η δυνατότητα να τροποποιούνται οι ιδιότητες των κραμάτων μέσω συγκεκριμένης θερμικής επεξεργασίας, καθορίζοντας το σύστημα κρυστάλλωσης του υλικού, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του, τη δομή που θα έχουν αυτοί στο χώρο, διορθώνοντας ή δημιουργώντας εσκεμμένα ατέλειες εντός του και άλλα πολλά.

Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να γίνει αναφορά σε μια 1^{ης} τάξης μετάβαση, που λαμβάνει χώρα στα κράματα και που εξετάζεται στην διατριβή αυτή. Η μετάβαση αυτή αφορά έναν μετασχηματισμό πλέγματος που λαμβάνει χώρα στα μεταλλικά υλικά. Ο μετασχηματισμός αυτός ονομάζεται μαρτενσιτικός και ορίζεται ως ο μετασχηματισμός της μοναδιαίας κυψελίδας του κράματος από την ωστενιτική δομή στην μαρτενσιτική και αντίστροφα.

Αυτός ο μετασχηματισμός είναι κυρίαρχα γνωστός από τους χάλυβες καθώς αποτελεί το ζητούμενο στην θερμική επεξεργασία που υφίσταντο τα κράματα Fe-C (C<2,14% κ.β.) προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σκληρότητα του υλικού για βιομηχανική χρήση. Στους χάλυβες τα χυτά, μετά την παρασκευή τους υφίσταντο θερμική επεξεργασία κατά την οποία θερμαίνονται πάνω από τους 700°C, όπου και σταθεροποιείται ο ωστενίτης και στην συνέχεια ψύχονται απότομα, σε ροή αέρα, ή σε λουτρό λαδιού ή νερού, ανάλογα με το ακριβές επιθυμητό αποτέλεσμα. Κατά την διαδικασία αυτή, ο κυβικός ωστενίτης με δομή FCC (Face Center Cubic) (Σχήμα 6), δηλαδή εδροκεντρομένη κυβική δομή, μετασχηματίζεται σε τετραγωνικό μαρτενσίτη με BCT (Body Center Tetragonal), δηλαδή χωροκεντρωμένη τετραγωνική, δομή.

Ο χάλυβας είναι στερεό διάλυμα Fe-C, με τον C να αποτελεί στοιχείο παρεμβολής. Στοιχείο παρεμβολής είναι ένα στοιχείο που έχει ξεκάθαρα μικρότερες διαστάσεις από τα υπόλοιπα στοιχεία του διαλύματος και δεν καταλαμβάνει «κανονική» θέση στο πλέγμα, αντίθετα εντοπίζονται ανάμεσα στα κενά που δημιουργούνται από τα άλλα στοιχεία της κύριας δομής. Τα στερεά διαλύματα που έχουν στοιχεία αντικατάστασης όπως ο χάλυβας, ονομάζονται στερεά διαλύματα

αντικατάστασης όπου τα στοιχεία που προστίθενται το πλέγμα είναι αντίστοιχης τάξης μεγέθους και καταλαμβάνουν κανονικές θέσεις του πλέγματος. Στην διατριβή αυτή αναφορά θα γίνει μόνο σε κράματα αντικατάστασης.



Σχήμα 6: Παρουσιάζονται οι η εδροκεντρομένη κυβική δομή (FCC) του ωστενίτη με στοιχείο παρεμβολής τον άνθρακα C, η δομή του φερρίτη που αποτλεί την καθαρή στοιχειομετρική δομή του σιδήρου Fe και η δομή του μαρτενσίτη που στο χάλυβα έχει χωροκεντρρομένη τετραγωνική δομή [39].

Με την απότομη ψύξη, που ονομάζεται "βαφή" στην μεταλλουργία και ακολουθεί την φάση της θέρμανσης του υλικού που ονομάζεται "ανόπτηση", το πλέγμα παραμορφώνεται βίαια με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μια δομή, μικροσκοπικά και μακροσκοπικά, η οποία σε συνθήκες αργής ψύξης θα ήταν αδύνατο να υπάρξει. Στον χάλυβα κατά την βαφή συμβαίνουν δυο πράγματα. Α) Κατά την απότομη ψύξη ενώ το πλέγμα έχει τάση να σταθεροποιηθεί σε BCC δομή (Σχήμα 6) που στο σίδηρο ονομάζεται φερρίτης και που είναι η δομή του καθαρού σιδήρου που συναντάται στην RT, τα άτομα του άνθρακα εγκλωβίζονται και δεν προλαβαίνουν να απομακρυνθούν από το πλέγμα του σιδήρου και να δημιουργήσουν ξεχωριστή φάση εκτός των κρυσταλλιτών Fe. Έτσι ο C παραμένει στις προηγούμενες θέσεις του με αποτέλεσμα να παραμορφώνεται η μια διάσταση του κύβου της BCC δομής και να δημιουργείται η δομή BCT. Ο μαρτενσίτης είναι ένα υπέρκορο στερεό διάλυμα όπου ο άνθρακας είναι σε περίσσεια και παγιδευμένος εντός της δομής. Β) Ο ωστενίτης, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που σχηματίζεται άρα και της αυξημένης ενέργειας στο πλέγμα, έχει λίγα κέντρα πυρηνοποιήσης και κατά συνέπεια μεγάλους κρυστάλλους. Ο μαρτενσίτης λόγω της απότομης ψύξης δημιουργεί πολλά κέντρα πυρηνοποιήσης, πολλά εναρκτήρια σημεία μετασχηματισμού και έτσι πολλούς και μικρούς κρυστάλλους. Αυτό σημαίνει πολλές διεπιφάνειες οι οποίες βοηθούν στην αργή ή καθόλου μετάδοση των ατελειών που

δημιουργούνται κατά την μηχανική φόρτιση του υλικού. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η αυξημένη σκληρότητα του υλικού. Κατά συνέπεια λοιπόν έχει παραχθεί ένα στερεό διάλυμα με ίδια στοιχειομετρία αλλά πολύ διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες.

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός δεν αφορά μόνο τους χάλυβες αλλά ένα σύνολο κραμάτων τα οποία μέσα από μια συγκεκριμένη θερμική επεξεργασία, θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία και απότομη ψύξη (ανόπτηση-βαφή) μεταβαίνουν από ένα κυβικό πλέγμα FCC σε ένα τετραγωνικό ή ορθορομβικό. Ο δομικός μετασχηματισμός, ή η μετάβαση φάσης του κράματος, από μια κατάσταση σε μια άλλη όπως αναδείχθηκε και σε παραπάνω ενότητα είναι μια διαδικασία που οπό μόνη της, σε συγκεκριμένα κράματα, αποκτά εξαιρετικό ενδιαφέρον.

Οι μεταβάσεις αυτές είναι 1^{ης} τάξης κατά τις οποίες ο δομικός μετασχηματισμός συνοδεύεται από την αλλαγή των ιδιοτήτων του κράματος. Οι μετασχηματισμοί αυτοί μπορούν να πυροδοτηθούν από την αλλαγή της θερμοκρασίας, αλλά και από μηχανικές τάσεις ή μέσω της εφαρμογής μαγνητικού πεδίου. Στην διατριβή αυτή οι μεταβάσεις που εξετάζονται είναι μαγνητοκρυσταλλικές μεταβάσεις 1^{ης} τάξης.

Όσο αφορά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό σε κράματα αντικατάστασης, η λογική είναι ακριβώς η ίδια. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία θερμικής επεξεργασίας, ανόπτησης και βαφής, με την σταθεροποίηση του ωστενίτη σε υψηλή θερμοκρασία και απότομη ψύξη στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, ή σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα πιο χαμηλά (υγρό N), για τον σχηματισμό του μαρτενσίτη. Η διαφορά που προκύπτει σε σχέση με τον χάλυβα είναι ότι στα κράματα Heusler, ο σχηματισμός του μαρτενσίτη σε επίπεδο μοναδιαίας κυψελίδας είναι όεδομένος από μια θερμοκρασία και κάτω και δεν αποτελεί υπέρκορο διάλυμα. Όμως η θερμική επεξεργασία είναι σημαντική για την μονοφασική ομογενοποίηση του υλικού, την σταθεροποίηση δηλαδή του μαρτενσίτη στην θερμοκρασία δωματίου, χωρίς παραμένουσες φάσεις υψηλότερων θερμοκρασιών, ειδικά σε περιπτώσεις που η θερμοκρασία μετασχηματισμού είναι κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, η θερμική επεξεργασία είναι χρήσιμη για την απαλοιφή των εσωτερικών τάσεων που δημιουργούνται κατά την στερεοποίηση του τήγματος. Η δομή του μαρτενσίτη πέρα από τα όποια χαρακτηριστικά έχει σε επίπεδο μοναδιαίας κυψελίδας, έχει χαρακτηριστική ανάπτυξη των κρυστάλλων. Ο μαρτενσίτης μπορεί να έχει μορφή βελόνων (βελονοειδής δομή) ή πλακιδίων (Φωτογραφία 1,2).

25



Φωτογραφία 1, 2: Βελονοειδής Μαρτενσιτικός στο χάλυβας αριστερά, Δομή Πλακιδίων δεξιά (Διπλωματική Κανελλόπουλου Νικόλαου Φιλοποίμην).

MSMAs (μαγνητικά κράματα μνήμης σχήματος)

Αναφέρθηκε παραπάνω ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός και πως λειτουργεί στον χάλυβα αλλά και σε άλλα κράματα προσδίδοντας ιδιότητες στο υλικό, όπως για παράδειγμα σκληρότητα στο χάλυβα. Ο μαρτενσίτης στο χάλυβα δεν θα μπορούσε να υπάρξει αν το υλικό ψυχόταν με αργούς ρυθμούς καθώς ο άνθρακας θα έβρισκε χρόνο να διαφύγει από το πλέγμα του σιδήρου, καθώς αποτελεί στοιχείο παρεμβολής. Στα κράματα Heusler, αλλά και σε άλλα κράματα αντικατάστασής, ο μαρτενσίτης είναι μια φάση η οποία πάλι απαιτεί θερμική επεξεργασία για να σταθεροποιηθεί και να ομογενοποιηθεί αλλά είναι πιο σταθερή καθώς όταν το κράμα θερμανθεί (του δοθεί ενέργεια) θα μεταβεί στην ωστενιτική του φάση, αλλά μόλις ψυχθεί, ακόμα και με αργό ρυθμό, κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία θα πάρει εκ νέου την δομή του μαρτενσίτη.

Τα κράματα που έχουν την δυνατότητα να αλλάζουν κρυσταλλική φάση με ένα εξωτερικό ερέθισμα, θερμοκρασία, μηχανικές τάσεις, μαγνητικό πεδίο, αλλά μόλις αυτό αφαιρεθεί να επανέρχονται στην αρχική δομή ονομάζονται κράματα μνήμης σχήματος (SMAs: Shape Memory Alloys).

Στην παρούσα διατριβή μελετώνται κράματα στα οποία λαμβάνουν χώρα αντιστρεπτές μεταβάσεις υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και θερμοκρασίας. Τα κράματα αυτά ονομάζονται μαγνητικά κράματα μνήμης σχήματος (MSMA: Magnetic Shape Memory Alloys) και χαρακτηρίζονται ανάλογα με το είδος της μαγνητικής μετάβασης. Στις βασικές

αναλογίες των κραμάτων Heusler (X₂YZ), λαμβάνει χώρα μετάβαση από τον σιδηρομαγνητικό ωστενίτη στον σιδηρομαγνητικό μαρτενσίτη και τα κράματα ονομάζονται σιδηρομαγνητικά κράματα μνήμης σχήματος (Ferromagnetic Shape Memory Alloys FMSA) [40]. Στην περίπτωση των κραμάτων αυτής της έρευνας εξετάστηκε η μεταμαγνητική μετάβαση από σιδηρομαγνητικό ωστενίτη σε ασθενή μαγνητικό μαρτενσίτη. Τα κράματα αυτά ονομάζονται μεταμαγνητικά κράματα μνήμης σχήματος (Metamagnetic Shape Memory Alloys). Σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις στοιχείων αντικατάστασης, όπως του Co, παρατηρήθηκε και η μετάβαση από σιδηρομαγνητικό ωστενίτη σε σιδηρομαγνητικό μαρτενσίτη [6].

Αλλοιώνοντας τη βασική στοιχειομετρία (50-25-25) και δουλεύοντας σε μη στοιχειομετρικές αναλογίες, η μεταμαγνητική συμπεριφορά οφείλεται στη συνύπαρξη, σιδηρομαγνητικών συζεύξεων μεταξύ των ατόμων Υ και αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων μεταξύ πάλι των ατόμων Υ και εκείνων των ατόμων Υ που καταλαμβάνουν θέσεις ατόμων Ζ [41]. Έχει αποδειχθεί ότι ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός (MT) από σιδηρομαγνητικό ωστενίτη σε ασθενή μαγνητικό μαρτενσίτη, έχει πολύ μεγαλύτερο μαγνητικό ενδιαφέρον (μαγνήτιση, διαφορά εντροπίας μαγνήτισης) σε εφαρμογές του MCE, συγκριτικά με έναν MT από σιδηρομαγνητικό ωστενίτη σε σιδηρομαγνητικό μαρτενσίτη [6]. Αυτός είναι ο βασικός λόγος για τον οποίο μελετήθηκαν off-stoichiometric αναλογίες, οι οποίες παρουσιάζουν τη μεταμαγνητική συμπεριφορά.

Στοιχεία αντικατάστασης και η χρησιμότητα τους

Ένας ακόμη τρόπος να μεταβληθούν οι ιδιότητες ενός κράματος, με σκοπό την μεγιστοποίηση της απόδοσης τους είναι η πρόσθεση στοιχείων αντικατάστασης στην στοιχειομετρία. Τα στοιχεία αντικατάστασης είναι στοιχεία του περιοδικού πίνακα τα οποία έρχονται να αντικαταστήσουν μερικώς κάποιο από τα κύρια κραματικά στοιχεία. Κατά την αντικατάσταση στόχος είναι να διαφοροποιηθούν, α) η θερμοκρασία μετάβασης, β) η θερμική υστέρηση που παρουσιάζει η μετάβαση και γ) οι μαγνητικές ιδιότητες του κράματος [32].

Ο στόχος των αντικαταστάσεων στις υπό μελέτη στοιχειομετρίες (Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ και Ni₅₀Mn₃₉Sn₁₁) αφορά α) στη ρύθμιση της θερμοκρασίας μετάβασης, β) στην μείωση της θερμικής υστέρησης και γ) στην αύξηση της μαγνήτισης.

Πρέπει να τονιστεί ότι δεν μπορεί να είναι τυχαίο το στοιχείο που αντικαθιστά αλλά και ότι δεν μπορεί να είναι τυχαίο το στοιχείο που αντικαθίσταται. Οι μαγνητικές ιδιότητες, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στις αντικαταστάσεις, καθώς εξαρτώνται από την δομή και την θέση των στοιχείων στο χώρο, χαρακτηριστικά που διαμορφώνονται από την στοιχειομετρία, από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος αλλά και την θερμική επεξεργασία. Για παράδειγμα είναι πολύ διαφορετικό να προστεθεί Co, σε θέση Ni από ότι σε θέση Mn. Σε θέση Ni αναμένεται, με βάση την βιβλιογραφία, να ενισχύσει τις σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, χωρίς να επηρεάσει την υπόλοιπη μαγνητική τάξη των ατόμων Mn κάτι που στην συγκεκριμένη μελέτη δεν είναι επιθυμητό [42].

Κάτι που προέκυψε από την παρούσα έρευνα είναι ότι η θέση που θα καταλάβουν τα στοιχεία αντικατάστασης και το στοιχείο που θα αντικατασταθεί επηρεάζει και την διαλυτότητα του κράματος.

Со

Το Co είναι γνωστό ότι αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το συνεκτικό πεδίο και την παραμένουσα μαγνήτιση, για αυτό χρησιμοποιείται σε κράματα μόνιμων μαγνητών. Επίσης προκύπτει από την βιβλιογραφία ότι το Co χρησιμοποιείται και σε κράματα χάλυβα (Fe-C) όταν το ζητούμενο είναι η μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης. Έχει παρατηρηθεί ότι σταθεροποιεί τον ωστενίτη πιο κοντά στην θερμοκρασία δωματίου (RT) [43].

Αυτοί οι δυο είναι οι λόγοι που επιλέχθηκε το Co ως ένα από τα στοιχεία αντικατάστασης. Επιλέχθηκε για να αντικαταστήσει Ni, καθώς, ως ένα πολύ ισχυρά σιδηρομαγνητικό υλικό, αν αντικαθιστούσε Mn θα αλλοίωνε σημαντικά τις βασικές ιδιότητες του κράματος. Το ποσοστό αντικατάστασης επιλέχθηκε, βάση της βιβλιογραφίας [44], [45], στο 5%, παρόλο που το Co φαίνεται να είναι ευδιάλυτο στοιχείο σε κράματα με 3 ακόμα και 4 κραματικά στοιχεία [45], [46]. Οι μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων αυτών βασίζονται κυρίαρχα και θα παρουσιαστεί και στην συνέχεια, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Mn. Για τον λόγο αυτό δόθηκε περισσότερο βαρύτητα στους αντικαταστάτες του Mn, αυτή είναι και η αιτία που το Co χρησιμοποιείται μόνο σε ποσοστό 5%.

Cr

Το Cr ήταν υποψήφιο στοιχείο αντικατάστασης, αφενός για τις αντισιδηρομαγνητικές του ιδιότητες, αφετέρου για την επίδραση που έχει στην θερμοκρασία μετάβασης, κρίνοντας τη συμπεριφορά του στους χάλυβες.

Το Cr χρησιμοποιήθηκε ως αντικαταστάτης του Mn σε ποσοστό 1%, 2% και 3%, λόγω των αντισιδηρομαγνητικών του ιδιοτήτων. Στόχος ήταν να ενισχυθούν οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις στον ασθενή μαγνητικά μαρτενσίτη, έναντι των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που συνυπάρχουν στο κράμα [47]. Αυτή η επιλογή είχε ως απώτερο σκοπό τη μεγιστοποίηση του ΔM κατά την μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση. Δηλαδή στόχος ήταν να μειωθεί η μαγνήτιση του μαρτενσίτη και αφού ολοκληρωθεί η μετάβαση και περάσει το κράμα στον σιδηρομαγνητικό ωστενίτη να προκύψει ακόμα μεγαλύτερο ΔM.

Cu

Ο Cu έχει χρησιμοποιηθεί και σε άλλα κράματα Heusler ως στοιχείο αντικατάστασης του Mn. Πολλές μελέτες έχουν γίνει για σε κράματα NiMnGa, όπου φάνηκε ότι Cu επέδρασε βελτιωτικά στην απόδοση του φαινομένου [48].

Ο Cu χρησιμοποιήθηκε, στην διατριβή αυτή και αυτός ως στοιχείο αντικατάστασης του Mn, σε ποσοστό 1%,2% και 3%, όπως και το Cr για να εξασθενίσει τη μαγνήτιση του κράματος αλλά και για τη μεταβολή που επιφέρει στη θερμοκρασία μετάβασης [49], [50]. Επίσης έγινε μια υπόθεση σε σχέση με την επίδραση που μπορεί να επέφεραν στο κράμα οι μηχανικές ιδιότητες που έχει ο Cu σαν υλικό.

Συγκεκριμένα το ζητούμενο ήταν αν μέσω της ολκιμότητας, της ελατότητας, και των άλλων μηχανικών ιδιοτήτων του Cu ήταν δυνατό να μειωθούν οι τριβές-αντιστάσεις κατά τον κρυσταλλικό μετασχηματισμό ώστε να μειωθεί η θερμική υστέρηση του φαινομένου. Αυτό θα σήμαινε λιγότερες ενεργειακές απώλειες κατά το MR.

Τέλος ο Cu χρησιμοποιήθηκε και σε σχέση με το T_m (θερμοκρασία μετάβασης) όπου, στην βιβλιογραφία έχει φανεί ότι στους χάλυβες και γενικά στα κράματα Fe-C, διευρύνει την θερμοκρασία μετάβασης του φερρίτη [43]. Εξετάστηκε έτσι το κατά πόσο επηρεάζει την T_m.

29

Στερεά διαλύματα και 2ες φάσεις

Στην παράγραφο αυτή θα συζητηθούν τα στερεά διαλύματα και συγκεκριμένα το κατά πόσο είναι ρεαλιστική η σχεδίαση τους. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων, των υπό μελέτη υλικών, επινοήθηκαν off-stoichiometric αναλογίες και επιλέχθηκαν βάσει κάποιας λογικής στοιχεία αντικατάστασης. Δεν είναι όμως τόσο απλή η διαδικασία δημιουργίας ενός πλήρους διαλυτού ομοιογενούς στερεού διαλύματος. Μπορεί να είναι και αδύνατη.

Για τον σχεδιασμό ενός κράματος και την πρόβλεψη της στερεάς διαλυτότητας των στοιχείων απαιτείται ο υπολογισμός της ενθαλπίας αναμείξεως.Ο υπολογισμός της όμως δεν είναι μια απλή διαδικασία και δεν είναι πάντα δυνατός. Για αυτό έχουν διατυπωθεί εμπειρικοί κανόνες σε σχέση με την ανάμειξη στοιχείων, οι κανόνες Hume Rothery.

Ενθαλπία αναμείξεως

Πριν συζητηθεί η ενθαλπία αναμείξεως θα περιγράφουν οι βασικοί όροι στην θερμοδυναμική των κραμάτων. Για την μελέτη των φάσεων ή των μεταβάσεων ενός καθαρού μετάλλου πρέπει να περιγραφεί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) παίζει σημαντικό ρόλο στην θερμοδυναμική ισορροπία ενός κράματος. Κριτήριο λοιπόν αποτελεί η ελαχιστοποίηση της $\Delta |G| = 0$. Όσο μικρότερη η G τόσο πιο σταθερή είναι η φάση ενός κράματος, είτε αυτό αφορά των διαχωρισμό στοιχειομετρικών φάσεων, είτε τον κρυσταλλικό μετασχηματισμό, είτε ακόμα και την αλλαγή της φυσικής κατάστασης του υλικού. Είναι το θερμοδυναμικό δυναμικό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό του μέγιστου έργου που μπορεί να υπάρξει σε μια αντιστρεπτή μεταβολή ενός θερμοδυναμικού συστήματος υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Η ενέργεια Gibbs για στερεά διαλύματα ενός συστατικού ή αλλιώς για ένα καθαρό μέταλλο ορίζεται από την σχέση

$$G = H - TS(1)$$

,όπου Η η ενθαλπία, Τ η θερμοκρασία και S η εντροπία του συστήματος.

Η ενθαλπία ορίζεται από την σχέση $H = \int_0^T Cp \ dT$, όπου αποτελεί την ολοκλήρωση της σχέσης $Cp = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$ που ορίζει την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση.

Θεωρώντας ότι για Τ=0 η εντροπία S=0 προκύπτει η σχέση:

$$S = \int_0^T \frac{cp}{T} \, dT \, (2)$$

Είναι λογικό και προκύπτει από την σχέση (1) ότι η G μειώνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας με ρυθμό $\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S$. Όσο πιο κοντά στους 0K τόσο πιο πολύ ενέργεια θα χρειαστεί για να οδηγηθεί σε μια νέα ισορροπία και τόσο πιο πολύ ενέργεια θα αποδοθεί στο περιβάλλον σε μια αντιστρεπτή μεταβολή.

Τα παραπάνω ισχύουν για ένα σύστημα καθαρού μετάλλου. Σε ένα κράμα η G είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ποσοστού συμμετοχής των επιμέρους στοιχείων, G(T,X).

Σε ένα σύστημα 2 αναμεμειγμένων στοιχείων η ελεύθερη ενέργεια ορίζεται από την σχέση $G_2 = G_1 + \Delta G_m$, όπου ΔG_m η ελεύθερη ενέργεια αναμείξεως και G_1 το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών των καθαρών μετάλλων:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \tag{3}$$

,όπου X_A και X_B τα ποσοστά συμμετοχής των δυο συστατικών.

Σημειώθηκε προηγουμένως ότι για να έχει νόημα η G, αυτή πρέπει να μειώνεται συναρτήσει της Τ και να γίνεται όλο και πιο δύσκολο να μετασχηματιστεί το υλικό. Για να έχει πάλι νόημα θα πρέπει, ένα σύστημα να δύναται ευκολότερα θερμοδυναμικά να κραματωθεί από το να παραμείνουν τα επιμέρους μέταλλα σε καθαρή μορφή. Συγκεκριμένα ισχύει $G_2 < G_1$ αλλιώς $\Delta G_m < 0$, από την σχέση $G_2 = G_1 - \Delta G_m$.

Από την σχέση (1) προκύπτει:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m (4)$$

Για την ΔS_m ότι σε ένα σύστημα δυο συστατικών ισχύει:

$$\Delta S_m = -R(X_A ln X_A + X_B ln X_B)$$
(5)
,όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Η $\Delta S_m < 0$ για όλα τα ποσοστά X_A και X_B , με άλλα λόγια το ΤΔS είναι πάντα αρνητικό. Άρα η συνθήκη $\Delta G_m < 0$ εξαρτάται κυρίαρχα από την διαφορά ενθαλπίας ΔH_m .

Για την ενθαλπία ισχύει ότι:

$$H_2 - H_1 = \Delta H_m (6)$$

,με ΔH_m την ενθαλπία αναμείξεως η οποία υπολογίζεται:

$$\Delta H_m = \Omega X_A X_B (7)$$

Στην σχέση (7) Ω είναι η παράμετρος αλληλεπιδράσεως και υπολογίζεται από την σχέση:

$$\Omega = \operatorname{ZN}\left[H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2}\right](8)$$

όπου H_{AA}, H_{BB}, H_{AB} οι ενθαλπίες των πιθανών δεσμών των δυο κραματικών στοιχείων και ZN/2 ο συνολικός αριθμός δεσμών εντός του κράματος.

Η ενθαλπία Η1 υπολογίζεται:

$$H_1 = X_A H_A + X_B H_B (10)$$

, όπου H_A και H_B είναι οι ενθαλπίες των καθαρών μετάλλων.

Ενώ η Η₂ από την σχέση:

$$H_2 = N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB}(11)$$

όπου N_{AA}, N_{BB} και N_{AB} το πλήθος των δεσμών που προκύπτουν από την σχέση $N_{AA} = ZNX_A^2/2$, $N_{BB} = ZNX_B^2/2$ και $N_{AB} = ZNX_A X_B/2 + ZNX_B X_A/2 = ZNX_A X_B$. Τα X_A, X_B είναι όπως αναφέρθηκε το ποσοστό του κάθε στοιχείου άρα και η πιθανότητα να βρίσκεται το συγκεκριμένο στοιχείο σε συγκεκριμένη θέση.

Για την ενθαλπία των καθαρών μετάλλων αρκεί να αντικατασταθεί στην σχέση (11) για το A, $X_A = 1$ και $X_B = 0$ και το αντίστροφο για το B.

Συνδυάζοντας τις προαναφερόμενες σχέσεις η ελεύθερη ενέργεια αναμείξεως ΔG_m (4) παίρνει την μορφή:

$$\Delta G_m = \Omega X_A X_B + RT (X_A ln X_A + X_B ln X_B) (12)$$

Έχοντας δείξει ότι ο 2^{ος} όρος της εξίσωσης (5), το ΔS_m , είναι αρνητικός, το πρόσημο της ελεύθερης ενέργειας αναμείξεως το καθορίζει το Ω και συγκεκριμένα από την εξίσωση (8) ο όρος:

$$H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} (13)$$

Οι περιπτώσεις που διακρίνονται είναι σαφώς τρεις,

- 1. $H_{AB} < \frac{H_{AA}+H_{BB}}{2}$ Στην περίπτωση αυτή ο δεσμός AB ευνοείται έναντι των άλλων δυο, και κατ' επέκταση ευνοείται η δημιουργία του στερεού διαλύματος. Η ΔG_m παίρνει μόνιμα αρνητικές τιμές άρα το διάλυμα είναι σε όλες τις θερμοκρασίες εφικτό. Το πρόβλημα στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ότι αν η διαφορά είναι πολύ μεγάλη ευνοούνται οι ενδομεταλλικές ενώσεις κάτι που σημαίνει ότι από ένα σημείο και έπειτα δεν θα υφίσταται στερεό διάλυμα αλλά χημική ένωση.
- H_{AB} = H_{AA}+H_{BB}/2 Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει κάποια προτίμηση και άρα όλοι οι συνδυασμοί είναι εφικτοί και πραγματοποιήσιμοι σε ίδιο ποσοστό. Το κράμα αυτό ονομάζεται ιδανικό καθώς παρουσιάζει πλήρη διαλυτότητα χωρίς ενδομεταλλικές ενώσεις.
- 3. $H_{AB} > \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2}$ Στην περίπτωση αυτή η ΔH_m είναι θετική και όπως είναι λογικό ευνοούνται οι δεσμοί μεταξύ ίδιων στοιχείων, δηλαδή υπάρχει μια τάση διαχωρισμού του κράματος σε δυο φάσεις. Το πρόσημο της ΔG_m εξαρτάται από την θερμοκρασία στον όρο -T ΔS_m της εξίσωσης (4) ή πιο αναλυτικά της εξίσωσης (12). Εφόσον $\Delta H_m > 0$, τότε όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο θα ελαττώνεται η ΔG_m έως ότου υπερτερήσει της θετικής ενθαλπίας αναμείξεως που σημαίνει ότι από κάποια θερμοκρασία και πάνω το κράμα είναι πραγματοποιήσιμο. Επίσης σε πολύ μικρά ποσοστά του ενός ή του άλλου στοιχείου, όταν δηλαδή ο όρος $X_A X_B$ είναι πολύ μικρός, ενδέχεται να προκύπτει αρνητική η ΔG_m , όπως φαίνεται στο Σχήμα 7δ, και το κράμα να είναι πραγματοποιήσιμο.



Σχήμα 7: Στα 4 διαγράμματα περιγράφονται οι 3 περιπτώσεις που συζητήθηκαν παραπάνω. Στο α) απεικονίζεται η περίπτωση που η $\Delta H_m < 0$, στο β) όταν η $\Delta H_m = 0$ στο γ) όταν η $\Delta H_m > 0$ αλλά η θερμοκρασία είναι μεγάλη ώστε ο όρος – T ΔS_m να υποσκελίζει την ΔH_m άρα ΔG_m αρνητικό και τέλος στο δ) όταν η $\Delta H_m > 0$ αλλά η θερμοκρασία είναι μεγάλη ώστε ο όρος – T ΔS_m να υποσκελίζει την ΔH_m άρα ΔG_m αρνητικό και τέλος στο δ) όταν η $\Delta H_m > 0$ αλλά η θερμοκρασία είναι μικρή τόσο ώστε ο όρος – T ΔS_m να μην υποσκελίζει την ΔH_m άρα η ΔG_m να είναι θετική στο μεγαλύτερο φάσμα στοιχειομετρίων.

Τα όσα αναφέρθηκαν περί της θεωρίας της ενθαλπίας αναμείξεως βασίστηκαν στο βιβλίο του Δ. Ν. Χαϊδεμενόπουλου ''Φυσική μεταλλουργία'' [51, p. 12].

Μετά από την απαραίτητη παρουσίαση των βασικών θερμοδυναμικών μεγεθών και των σχέσεων που διέπουν την κραματοποίηση προέκυψαν τα κριτήρια που οδηγούν στην επίτευξη μιας επιθυμητής στοιχειομετρίας. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι μαθηματικές σχέσεις που αναπτύχθηκαν και εξηγήθηκαν παραπάνω αφορούσαν στη μελέτη ενός συστήματος με δυο συστατικά. Στην περίπτωση όπου συμπεριλαμβάνονται 3 μέχρι και 5 κραματικά στοιχεία η επίλυση είναι πιο περίπλοκη και κάποιες φορές ακόμα και αδύνατη. Βέβαια αυτό που έχει σημασία, είναι τα θερμοδυναμικά κριτήρια και όχι ένα αριθμητικό αποτέλεσμα. Σημασία έχει να εκτιμηθεί για παράδειγμα αν κατά την ανάμειξη θα μειωθεί η ελεύθερη ενέργεια συγκριτικά με το αρχικό στερεό διάλυμα ή την ανάμειξη των συστατικών ως μηχανικά διαλύματα.

Εμπειρικοί κανόνες Hume Rothery

Στην προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε ότι το αν ένα στοιχείο θα μπορέσει να διαλυθεί πλήρως, μέχρι ποιο ποσοστό και σε ποια θερμοκρασία, εξαρτάται από την ενθαλπία αναμείξεως. Η μαθηματική επίλυση αυτών των προβλημάτων μπορεί να γίνει εξαιρετικά περίπλοκη, λαμβάνοντας κανείς υπόψη ότι η περιγραφή της δομής των στερεών διαλυμάτων, ως αποτέλεσμα των ηλεκτρονιακών δεσμών, αποτελεί ένα αρκετά δύσκολο πρόβλημα της κβαντομηχανικής. Στην αναζήτηση λοιπόν τρόπων κατανόησης των στερεών διαλυμάτων η επιστημονική κοινότητα δεν έχει καταφέρει μέχρι σήμερα να διαλυτότητας τους. Το 1938 ο William Hume-Rothery διατύπωσε μια σειρά εμπειρικών κανόνων βάσει των οποίων κάποιος

μπορεί να προβλέψει την πιθανότητα να υπάρξει ένα στερεό διάλυμα, είτε αυτό είναι παρεμβολής, είτε αντικατάστασης. Στην παρούσα διατριβή, υπό μελέτη είναι διαλύματα αντικατάστασης και κατά συνέπεια ότι αναφερθεί παρακάτω αφορά αυτού του είδους τα κράματα.

Σύμφωνα με τους κανόνες Hume Rothery κυρίαρχο λόγο για την επίτευξη πλήρους διαλυτότητας δυο στοιχείων εντός στερεού διαλύματος έχουν: η ατομική ακτίνα, η ηλεκτραρνητικότητα, το προτιμητέο πλέγμα κρυστάλλωσης και το ηλεκτρονιακό σθένος των επιμέρους κραματικών στοιχείων.

Τα παραπάνω τέσσερα χαρακτηριστικά πρέπει να ισχύουν ταυτόχρονα και συγκεκριμένα:

- Η διαφορά της ατομικής ακτίνας των προς ανάμειξη στοιχείων δεν πρέπει να ξεπερνάει το 15%.
- Η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των στοιχείων δεν πρέπει να ξεπερνά το 0.5.
- Πρέπει να έχουν ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης
- Πρέπει να έχουν το ίδιο σθένος.

Σχετικά με το σθένος οι κανόνες αναφέρουν ότι πρέπει να είναι το ίδιο. Αυτό τις περισσότερες δεν είναι εφικτό ειδικά για τα μεταλλικά στοιχεία που ανήκουν στην ίδια σειρά του Π.Π. Συγκεκριμένα, στην βιβλιογραφία έχουν διατυπωθεί διαφορετικές απόψεις σχετικά με το αν ένα στοιχείο με a αριθμό ηλεκτρονίων σθένους διαλύεται πιο εύκολα σε ένα στερεό διάλυμα που έχει λιγότερα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από αυτό[52], [53]. Μια γενική εικόνα με βάση την βιβλιογραφία σχετικά με το σθένος και την διαλυτότητα παρουσιάζεται στον Πίνακας 1.

Ηλεκτρόνια Διαλύτη	Ηλεκτρόνια Διαλυμένης ουσίας	Διαλυτότητα
3 e	3 e	
3 e	4 e	
3 e	2 e	

Πίνακας 1: Παράδειγμα διαλυτότητας ανάλογα το πλήθος των ηλεκτρονίων σθένους του διαλυμένου στοιχείου συγκριτικά με τα ηλεκτρόνια του διαλύτη.

Οι κανόνες Η – R διατυπώθηκαν στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ενώ από τότε έχουν συζητηθεί αρκετά, από την επιστημονική κοινότητα και έχουν επισημανθεί αρκετές ιδιαιτερότητες και επιμέρους θέματα. Επισημαίνεται ενδεικτικά ότι οι κανόνες δεν έχουν την ίδια βαρύτητα.

Μεγαλύτερης σημασίας θεωρείται η ατομική ακτίνα και ακολουθεί η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας. Το σθένος θεωρείται το λιγότερο σημαντικό. Σχετικά με το σύστημα κρυστάλλωσης και όσον αφορά μεταλλικά στοιχεία και μεταλλοειδή, αυτό είναι ελάσσονος σημασίας καθώς κρυσταλλώνονται στα ίδια πλέγματα [52]. Είναι επίσης σημαντικό να ειπωθεί ότι οι κανόνες δεν μπορούν να απομονωθούν και να εξεταστούν χωριστά καθώς η ατομική ακτίνα, τα ηλεκτρόνια σθένους και η ηλεκτραρνητικότητα δεν αποτελούν ανεξάρτητα χαρακτηριστικά.

Οι εμπειρικοί κανόνες Hume-Rothery αφορούν στην ανάμειξη δυο στοιχειών και η χρήση τους δεν αποτελεί πανάκεια οποιουδήποτε διαλύματος. Οι κανόνες αυτοί αποτελούν αναγκαία συνθήκη αλλά ακόμα και αν ισχύουν και οι τέσσερις δεν σημαίνει ότι το διαλυμένο στοιχείο είναι πλήρως διαλυτό. Στην παρούσα μελέτη αποτέλεσαν ενδεικτικό εργαλείο πρόβλεψης της δυνατότητας ύπαρξης ενός στερεού διαλύματος με 3,4 και πολλές φορές 5 επιμέρους κραματικά στοιχεία.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην επίτευξη ενός στερεού διαλύματος παίζει σπουδαίο ρόλο ο τρόπος και η μέθοδος παρασκευής καθώς και ο εργαστηριακός εξοπλισμός. Είναι πολύ διαφορετικές οι συνθήκες αν η παρασκευή του υλικού γίνει με arc-melting, ή με spin-melting ή μέσω sputtering ή μέσω όποιας άλλης μεθόδου. Αυτά διαπιστώθηκαν πειραματικά και θα συζητηθούν παρακάτω.

Θεωρία e/a

Σημαντική είναι, στα πλαίσια της προσπάθειας ερμηνείας και πρόβλεψης των ιδιοτήτων των κραμάτων μνήμης σχήματος, η θεωρία electron per atom (e/a). Η συσχέτιση αφορά τον ρόλο που διαδραματίζει το νέφος ηλεκτρονίων και πως ο τρόπος που η αυξομείωση αυτού επηρεάζει τη δομή, δηλαδή τις θέσεις και τις αποστάσεις των ατόμων εντός του πλέγματος. Είναι σαφές ότι οι αλλαγές στην δομή επηρεάζουν τις ιδιότητες του υλικού και ανάλογα με το ποιες από αυτές μελετούνται, οι επιστήμονες προσπαθούν να τις συνδέσουν με την αύξηση ή την μείωση της αναλογίας e/a. Δηλαδή ανάλογα με την αυξομείωση του ποσοστού των στοιχείων εντός του κράματος, ή με την προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης σε μικρά ποσοστά, που μεταφράζεται σε αλλαγή της αναλογίας e/a επιχειρείται η πρόβλεψη της αλλαγής των ιδιοτήτων του κράματος. Σε ό,τι αφορά την μελέτη αυτή, αναφορές έχουν γίνει τόσο για την μετατόπιση της

θερμοκρασίας μετασχηματισμού, όσο και για την κρυσταλλική δομή του υλικού, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι αυτά τα δυο είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Για παράδειγμα στην εργασία των Muthu et al. παρουσιάζεται η γραμμική σχέση του e/a με την θερμοκρασία μετασχηματισμού στα κράματα $Ni_{50-x}Mn_{37+x}Sn_{13}$ [54]. Σημαντική αναφορά κάνει και η Felser όπως και ο Mizutani στα βιβλία τους για τα κράματα Heusler σχετικά με την σύνδεση της εν λόγο αναλογίας με την κρυσταλλική δομή και την αλλαγή (6M,10M,14M) αυτής στον τροποποιημένο μαρτενσίτη (modulated martensite) ανάλογα το ποσοστό e/a [26], [55].

Η αναλογία e/a συνδέεται με την θεωρία δομής ενεργειακών ζωνών (Electronic Band Structure ή Band model). Η θεωρία αυτή περιγράφει πολύ καλά τις αλληλεπιδράσεις των πυρήνων και των τροχιακών στα στερεά και ιδιαίτερα στα μεταλλικά κράματα, όπου δεν υφίσταται σαφής δεσμός μεταξύ των ατόμων.

Πολύ βασικό σε αυτή στην συζήτηση είναι η δομή και ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων στο χώρο. Ο μεταλλικός δεσμός, δηλαδή ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων σε ένα κοινό δομικό πλαίσιο με πολύ συγκεκριμένες αποστάσεις και σχήμα περιγράφεται πολλές φορές ως ένα σώμα πυρήνων που περιβάλλεται από ένα νέφος ηλεκτρονίων, το οποίο λειτουργεί συγκολλητικά και προσδίδει ιδιότητες στο κράμα καθορίζοντας την δομή του [56]. Αυτό που συμβαίνει στην πράξη είναι ότι κατά την διαδικασία που τα άτομα πλησιάζουν πολύ μεταξύ τους, όπως συμβαίνει σε ένα μεταλλικό κράμα τα ατομικά τους τροχιακά μπλέκονται και σχηματίζουν κοινά μοριακά τροχιακά και άρα κοινές ενεργειακές ζώνες, όπου εκεί μπορούν να βρεθούν ηλεκτρόνια με συγκεκριμένη ενέργεια. Οι ενεργειακές στάθμες που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια στο άτομο στην απομονωμένη του κατάσταση, στο στερεό μεταλλικό διάλυμα, διευρύνονται σε ενεργειακές ζώνες οι οποίες ανήκουν στο σύνολο των ατόμων. Στα μέταλλα η ενεργειακή ζώνη που σχηματίζεται από τις υποστοιβάδες σθένους είναι συνεχής και πρακτικά σχηματίζει αυτό που ονομάζεται νέφος ηλεκτρονίων το οποίο περικλείει τους πυρήνες.

Αυτό που συμβαίνει κατά την δημιουργία μοριακών τροχιακών ή της κοινής ζώνης σθένους είναι ότι οι ζώνες σθένους δυο διαφορετικών στοιχείων με διαφορετικά επίπεδά Fermi δημιουργούν ένα κοινό επίπεδο Fermi. Το άτομο με την μεγαλύτερη ενέργεια στο επίπεδο Fermi ρίχνει την ενέργεια του ενώ εκείνο με την χαμηλότερη την αυξάνει, ώστε να δημιουργηθεί το κοινό επίπεδο. Επίπεδο Fermi είναι το ενεργειακό επίπεδο όπου η πιθανότητα ύπαρξης ενός e

37

ισούται με ¹/2 την στιγμή που οποιοδήποτε επίπεδο με μικρότερη ενέργεια είναι γεμάτο ενώ οποιοδήποτε με ενέργεια μεγαλύτερη είναι άδειο. Η ενέργεια του επίπεδου Fermi αλλάζει με την θερμοκρασία αλλά και την προσθήκη ή αφαίρεση e.

Στην θεωρεία ζωνών η ζώνη Brillouin είναι ένα πρώτο ενεργειακό επίπεδο το οποίο ορίζεται στον αντίστροφο χώρο. Αποτελεί ένα επίπεδο κάθετο στο διάνυσμα που ορίζει την απόσταση δυο κοντινότερων σημείων – πυρήνων (1^η ζώνη). Τα κάθετα διανύσματα σε αυτό και με αντίστοιχο μήκος ορίζουν τον αντίστροφο χώρο μιας δομής του πραγματικού χώρου.

Αν αυτό το όριο, η ζώνη Brillouin, τα επίπεδα δηλαδή που ορίζουν τον αντίστροφο χώρο, είναι περίπου ίδια με το επίπεδο Fermi, τότε το πλέγμα σταθεροποιείται στην υπάρχουσα κατάσταση -δομή. Αν η ενέργεια Fermi αλλάξει, είτε λόγω θερμοκρασίας είτε λόγω της αναλογίας e/a, τότε αλλάζει η ισορροπία και το πλέγμα θα μετασχηματιστεί προκειμένου να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια.

Τέλος, τα ηλεκτρόνια που προσμετρούνται στην αναλογία e/a, είναι τα ηλεκτρόνια σθένους και καθώς η συζήτηση αφορά τα στοιχεία μετάπτωσης της πρώτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα, τα οποία έχουν συμπληρωμένη την 4s και μερικώς την 3d, ο υπολογισμός των ηλεκτρονίων γίνεται με το άθροισμα των δυο αυτών υποστοιβάδων. Πέρα από τις περιπτώσεις Cu και Zn όπου η 3d έχει συμπληρωθεί και εξωτερική στοιβάδα θεωρείται μόνο η 4s (Cu: 4s¹, Zn: 4s²).

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης του κράματος $Ni_{50}Mn_{25+y}Sn_{25-y}$. Το διάγραμμα είναι αποτέλεσμα της εργασίας των Felser – Hirohata. Παρατηρείτε αναλογική σχέση μεταξύ της αναλογίας e/a και της θερμοκρασίας μετάβασης (Tm). Η γενική εικόνα στο διάγραμμα δείχνει ότι με την μείωση του Sn αυξάνει το Tm. Παρόλα αυτά στις περιοχές με Sn περίπου στο ποσοστό 15-17% (y = 10-12%) και 10-11% (y = 15-17%) παρατηρείτε μια απόκλιση από την γενική αναλογική σχέση. Αυτό επισημαίνεται καθώς οι περιεκτικότητες Sn που μελετώνται σε αυτή την εργασία είναι κατά κύριο λόγο από 12 μέχρι 10%.



Σχήμα 8: Διάγραμμα φάσης του κράματος Heusler με στοιχειομετρία Ni₅₀Mn_{25+y}Sn_{25-y}, στον ένα άξονα φαίνεται και η σχέση της αναλογίας e/a με την θερμοκρασία μετάβασης.[26]

Κεφάλαιο 2: Προηγούμενες μελέτες σχετικά με το σύστημα $Ni_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$

Σε αυτό σημείο θα γίνει αναφορά σε προηγούμενες μελέτες που αφορούν το σύστημα NiMnSn. Αναφορά θα γίνει κυρίαρχα στις πληροφορίες που σχετίζονται με την κρυσταλλική δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων αυτών. Επίσης θα αναφερθούν προσπάθειες προσθήκης στοιχείων αντικατάστασης.

Κρυσταλλογραφικά συστήματα

Προηγούμενες μελέτες που αφορούν συστήματα κρυστάλλωσης, που έχουν μελετηθεί σχετικά με τα μη στοιχειομετρικά κράματα Heusler με γενική στοιχειομετρία Ni₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x}, δείχνουν την πολυπλοκότητα του ζητήματος και την δυσκολία προσέγγισης αυτού καθώς οι αναφορές δείχνουν μια πληθώρα αποτελεσμάτων-προσεγγίσεων σχετικά με το ζήτημα.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η δομή της βασικής στοιχειομετρίας (X₂YZ) των Full Heusler Alloys, έχει την δομή L21 που παρατηρήθηκε στο AlCu₂Mn, με Space Group F-m3m. Η δομή αυτή είναι κυβική και συναντάται στους ωστενίτες. Το υλικό αυτό έχει θερμοκρασία μαρτενσιτικού μετασχηματισμού κάτω από την θερμοκρασία δωματίου για αυτό και συναντάται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ο ωστενίτης [57]. Σχετικά με τον ωστενίτη, πέρα από το space group F-m3m συναντάται και το F-43m [2].

Για την δομή του ωστενίτη στα στερεά διαλύματα με γενική στοιχειομετρία $Ni_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, και για όσα "x" έχουν ωστενίτη στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν την δομή L21 του AlCu₂Mn [47]. Έχει παρατηρηθεί ότι αλλάζοντας την αναλογία στην γενική στοιχειομετρία $Ni_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ αυξάνοντας το Mn εις βάρος του Sn η θερμοκρασία μετασχηματισμού ανεβαίνει. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού του $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ είναι λίγο κάτω από τους 30°C [58]. Στην εργασία των S Esakki Muthu, et al. του 2010, φαίνεται ότι η αναλογία 37-13 είναι οριακή, όπως διαπιστώνεται στο διάγραμμα XRD, στην θερμοκρασία δωματίου, όπου υπάρχει συνύπαρξη φάσεων (**Error! Reference source not found.**). Να σημειωθεί ότι τα δείγματα που αναφέρονται έχουν όλα παραχθεί με arc-melting, αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς δείγματα της ίδια στοιχειομετρικής αναλογίας σε μορφή ribbon ή λεπτού υμενίου, έχουν διαφορετική συμπεριφορά σχετικά με την σταθεροποίηση κρυσταλλικών φάσεων

[59]. Σχετικά με τις αναλογίες 38-12 και 39-11 που εξετάζονται στην διατριβή αυτή δεν υπάρχουν σαφείς πληροφορίες για τον ωστενίτη.



Σχήμα 9: Διάγραμμα XRD της στοιχειομετρία Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃, προϊόν arc melting [54]. Χαρακτηριστική η κορυφή (220) του ωστενίτη, ενώ οι (400) και (221) ανήκουν στο πλέγμα του μαρτενσίτη.

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός εξηγήθηκε παραπάνω. Η βίαιη αυτή διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση του αρχικού πλέγματος του ωστενίτη από κυβικό σε μονοκλινές ή ορθορομβικό όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10: Απεικόνιση ενός τρόπου παραμόρφωσης του πλέγματος κατά την διάρκεια του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού σε δυο διαστάσεις [60]

Ο μαρτενσίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη πολυπλοκότητα όσο αφορά την κρυσταλλική του δομή. Η μοναδιαία κυψελίδα, η δομή δηλαδή που αναπαράγεται στο χώρο και αποτελεί το δομικό στοιχείο ενός κράματος, μπορεί να είναι αρκετά διευρυμένη και όχι απλή BCC δομή στο χώρο. Στον μαρτενσιτικό χάλυβα συμμετέχουν, αν και όχι ολόκληρα καθώς μοιράζονται και στις διπλανές μοναδιαίες κυψελίδες, 9 άτομα Fe. Υπάρχουν δομές, ή υπερδομές (superlattice), που το μοναδιαίο δομικό πλέγμα είναι πολύ μεγαλύτερο και μπορεί να αποτελείται από δεκάδες ατόμων. Για αυτό ο μαρτενσίτης στα κράματα Heusler και ειδικά στα μη στοιχειομετρικά συνηθίζεται να ονομάζεται τροποποιημένος μαρτενσίτης (modulated martensite) και μπορεί να συναντηθεί σε δομές όπως 4O, 5O ή 10O και 7M ή 14M. Ενδεικτικά όσο αφορά την οικογένεια κραμάτων που μελετώνται σε αυτή την διατριβή, ο Sutou et al. παρατήρησε ότι ο μαρτενσίτης στην στοιχειομετρία Ni₅₀Mn_{37.5}Sn_{12.5}, που παρείχθει με melt-spinning, αποτελείται από μαρτενσίτη τεσσάρων στρώσεων ο οποίος συμβολίζεται 4O [58] (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Δομή μαρτενσίτη 4Ο

Σε αντιδιαστολή ο Krenke et al. μελέτησε τις στοιχειομετρίες $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$, με το x = 25, 20, 18, 15, 13, 10, 5. Από αυτές τα υλικά με x = 13, 10 και 5 ήταν στην μαρτενσιτική τους φάση στην θερμοκρασία δωματίου. Η δομή του μαρτενσίτη στο $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ αναφέρει ότι είναι 10M ή 100, στο $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ 14M και στο $Ni_{50}Mn_{45}Sn_5$ L1₀ (Σχήμα 12).



Σχήμα 12: Οπτικοποίηση των δομών 10M and 14M. Παρουσιάζεται και η μη τροποποιημένη δομή (non-modulated) L1₀. Το πορτοκαλί παραλληλόγραμμο επισημαίνει την παρουσία της δομής L1₀ και στις άλλες δυο 10M και 14M. Η διακεκομμένη πορτοκαλί γραμμή επισημαίνει τις διεπαφές των διδυμιών του μαρτενσίτη.

Ένας σημαντικός παράγοντας που έχει αναφερθεί και παραπάνω αφορά τον τρόπο παρασκευής ενός κράματος και το πώς η μέθοδος που χρησιμοποιείται (arc melting, spin melting, thin films) καθορίζει το τελικό προϊόν, σε σχέση με το σύστημα κρυστάλλωσης, την διαλυτότητα και την

σταθεροποίηση κρυσταλλοραφικών φάσεων. Συγκεκριμένα σε σχέση με το σύστημα κρυστάλλωση ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι Santos et al. παρασκεύασαν το κράμα Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ με melt-spin και παρατήρησαν μια δομή που αντιστοιχεί σε έναν επταστρωματικό (7M ή 14M) μαρτενσίτη. Αντίστοιχα οι Muthu et al. παρασκεύασαν την ίδια στοιχειομετρία αλλά με arcmelting. Το αποτέλεσμα ήταν ένας τετραστρωματικός μαρτενσίτης (4O). Το ίδιο συνέβη και σε επίπεδο σταθεροποίησης κρυσταλλογραφικών φάσεων όπου οι Santos et al. μέσω του περιθλασιγράμματος που παρήγαγαν φαίνεται ότι έχουν στην θερμοκρασία δωματίου καθαρό ωστενίτη (Σχήμα 13). Αντίθετα η δουλειά των Muthu et al. στο διάγραμμα που παρήγαγαν φαίνεται ότι έχουν στην θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 9).



Σχήμα 13: Διάγραμμα XRD του $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ στην θερμοκρασία δωματίου [59].

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι σημαντική δυσκολία συναντάται στην σταθεροποίηση του μαρτενσίτη ή του ωστενίτη ως κύρια και μοναδική φάση του κράματος στην θερμοκρασία δωματίου (RT). Αυτή η δυσκολία προκύπτει όταν η θερμοκρασία μετασχηματισμού αφορά εφαρμογές που είναι σε ένα θερμοκρασιακό εύρος κοντά στην RT, όπου και λαμβάνουν χώρα μια πληθώρα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Έτσι όταν μια εφαρμογή έχει περιοχή έκφρασης κοντά στους 310K, απαιτείται ο μαρτενσίτης να σταθεροποιηθεί σε μια θερμοκρασία χαμηλότερη των 310K. Αυτό δεν είναι εύκολο να συμβεί καθώς η διαδικασία της βαφής απαιτεί ένα μέσω ψύξης που να μπορεί να σταθεροποιήσει το κράμα κάτω από την θερμοκρασία

μετασχηματισμού. Το συγκεκριμένο πρόβλημα αναδείχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβή και θα συζητηθεί εκτενώς.

Συνοψίζοντας, σχετικά με τον μαρτενσίτη, αυτό που έχει δείξει η έρευνα γύρω από την δομή του στα μη στοιχειομετρικά κράματα Heusler (NiMnSn) είναι ότι έχει μονοκλινή ή ορθορομβική δομή, αλλά ανάλογα την στοιχειομετρία και τον τρόπο παρασκευής του συναντάται με τουλάχιστον τέσσερις διαφορετικές υπερδομές. Με την βασική L1₀ αλλά και τρεις τροποποιημένες, τις 40, 50 ή 100 και 7M ή 14M.

Μαγνητικές μετρήσεις

Σχετικά με προηγούμενες μελέτες που αφορούν τα προς μελέτη κράματα πάλι διαπιστώνεται μια ποικιλία αποτελεσμάτων και πάλι αναδεικνύεται η πολυπλοκότητα του προβλήματος. Εντοπίζονται αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα σχετικά με το είδος της μαγνήτισης που παρουσιάζουν τα προς μελέτη υλικά. Οι διαφοροποιήσεις αυτές έχουν σαφώς να κάνουν με την κρυσταλλική δομή του υλικού και άρα την στοιχειομετρία.

Σχετικά με τον ωστενίτη όλες οι αναφορές δείχνουν ότι είναι σιδηρομαγνητικός. Επίσης εντοπίζεται το σημείο Currie του ωστενίτη, ενώ ανάλογα με την στοιχειομετρία διαπιστώνεται πως τόσο η θερμοκρασία μετασχηματισμού, που επισημάνθηκε και παραπάνω όσο και η μετάβαση στην παραμαγνητική φάση (T_c) μετατοπίζεται θερμοκρασιακά.

Σχετικά με τον μαρτενσίτη οι Sutou et al. έδειξαν το 2004 ότι στο σύστημα Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x με x = 10 έως 16.5 ο μαρτενσίτης είναι σιδηρομαγνητικός με δομή 40 [58]. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Krenke et al. μελετώντας το ίδιο σύστημα με x = 13,15 επισημαίνοντας τον σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα του κράματος. Η διαφορά στην μελέτη αυτή είναι ότι επισημαίνουν και την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και καταθέτουν ότι το υλικό δεν είναι ομοιογενές μαγνητικά, χωρίς όμως να χαρακτηρίζουν το είδος της μαγνήτισης [47]. Οι Kaimuna et al. μελέτησαν κοντινές στοιχειομετρίες και αναφέρουν πάλι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις στην ασθενή μαγνητική συμπεριφορά του μαρτενσίτη. Ενώ τον μετασχηματισμό τον ορίζουν ως μεταμαγνητικό μετασχηματισμό φάσης [61], [62]. Επίσης αναφέρουν ότι με την μείωση τη θερμοκρασίας παρακάτω της θερμοκρασίας μετασχηματισμού και την αντίστοιχη αύξηση του ποσοστού του μαρτενσίτη, οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μειώνονται.

Συνοψίζοντας, από τη βιβλιογραφική μελέτη, τα κράματα Heusler, με γενική στοιχειομετρία $Ni_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ με το $10 \le x \ge 18$, παρουσιάζουν μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση από τον ισχυρό μαγνητικά ωστενίτη στον ασθενή μαγνητικά μαρτενσίτη. Ο ωστενίτης παρουσιάζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά ενώ ο μαρτενσίτης παρουσιάζει μεν ασθενή συμπεριφορά, αλλά δεν είναι ξεκάθαρη η εικόνα για το είδος των αλληλεπιδράσεων που κυριαρχούν. Η μαγνητική συμπεριφορά αυτή χαρακτηρίζεται ως σύνθετη καθώς δεν είναι διακριτό αν υπάρχει συνύπαρξη σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ή απλά το υλικό βρίσκεται στην παραμαγνητική του φάση.

Αυτό που επίσης έγινε φανερό είναι η άμεση σύνδεση του δομικού μετασχηματισμού και άρα της αλλαγής των ενδοπλεγματικών αποστάσεων, με κρισιμότερη αυτή μεταξύ των ατόμων Mn στις θέσεις Y και των Mn στις θέσεις Z (X₂YZ) και της μαγνητικής συμπεριφοράς του υλικού. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων Mn στις θέσεις Y και των ατόμων Mn στις θέσεις Z είναι αντισιδηρομαγνητικές και ακριβώς πάνω αυτές, σε συνδυασμό με τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που κυρίαρχα αναμένονται εντός του κράματος βασίζεται η μεταμαγνητική μετάβαση και κατ' επέκταση και η απόδοση του MCE [63].

Εντροπία μετασχηματισμού

Επισημάνθηκε σε προηγούμενη ενότητα ο τρόπος μέτρησης της έντασης του μαγνητοθερμικού φαινομένου και αυτός είναι μέσω του προσδιορισμού της εντροπίας μετασχηματισμού.

Ο προσδιορισμός της εντροπίας μπορεί να γίνει με δυο τρόπους, είτε μέσω ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων μαγνήτισης – πεδίου (M vs H) είτε μέσω μετρήσεων μαγνήτισης – θερμοκρασίας (M vs T). Οι μεταβάσεις 1^{ης} τάξης είναι μια περίπλοκη διαδικασία μετάβασης και όχι πάντα πλήρως κατανοητή, ειδικά όσο αφορά τα μη στοιχειομετρικά κράματα μνήμης σχήματος. Οι διαδικασίες που την διέπουν αλλά και τα θερμοκρασιακά όρια που αυτή αρχίζει και ολοκληρώνεται είναι δύσκολα διακριτά. Επίσης στην περίπτωση μεταμαγνητικού κράματος μνήμης σχήματος αναμένεται να έχει διαφορετικό σημείο μετάβασης μεταξύ δυο κύκλων μαγνήτισης – απομαγνήτισης αν σε αυτούς εφαρμοστεί διαφορετικό μαγνητικό πεδίο. Εξαιτίας των παραπάνω και όσον αφορά την συγκεκριμένη διατριβή, επιλέχθηκε ο έμμεσος προσδιορισμός της εντροπίας να γίνει μέσω διαγραμμάτων Μ vs T. Επίσης η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί λιγότερο πλήθος μετρήσεων, ενώ παράλληλα υπάρχει η δυνατότητα κατά την

μέτρηση να παρατηρηθεί σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος η συμπεριφορά και οι πιθανές μεταβάσεις του υλικού σε πραγματικό χρόνο.

Έτσι βάση της κλασικής θερμοδυναμικής η ισόθερμη μαγνητική εντροπία μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα από την μαθηματική ολοκλήρωση της σχέσης $\partial M/\partial T$ από ένα σετ μετρήσεων μαγνήτισης – θερμοκρασίας, σε διαφορετικά εφαρμοζόμενα πεδία. Ιδανικά για την μέτρηση απαιτούνται 4-5 διαφορετικά εφαρμοζόμενα πεδία. Η σχέση που εφαρμόζεται είναι :

$$\Delta S_m = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (1)$$

,όπου Μ η μαγνήτιση, Η η ένταση του μαγνητικού πεδίου και Τ η θερμοκρασία.

Για να υπάρχει ένα μέτρο σύγκρισης επισημαίνεται ότι η πρώτη μεγάλη καταγραφή του MCE η οποία και ονομάστηκε Giant MCE αφορούσε το κράμα $Gd_5Si_2Ge_2$, όπου στην θερμοκρασία δωματίου μετρήθηκε η τιμή της εντροπίας μαγνήτισης και αυτή βρέθηκε 18 $Jkg^{-1}K^{-1}$. Αυτή ήταν η πρώτη τιμή αυτής της τάξης μεγέθους που καταγράφηκε στην θερμοκρασία δωματίου και για αυτό το λόγω ονομάστηκε και έτσι. Στην συνέχεια κατασκευάστηκαν κράματα με αντίστοιχης τάξης μεγέθους απόδοση, όχι όλα με δυνατότητες εφαρμογής στην RT, αλλά όλα θεωρείται ότι παρουσιάζουν G-MCE Πίνακας 2.

Material	Туре	Т _t (К)	μ₀⊿Η <i>(T)</i>	$-\Delta S (J kg^{-1} K^{-1})$	⊿T _{ad} (K)	References
Gd	SOPT	294	2/5	5/9.8	5.7/11.5	7
AIFe ₂ B ₂	SOPT	282	2/5	4.4/7.3	1.8/3.0	31
RE5(Si,Ge)4-based						
Gd ₅ Si ₄	SOPT	346	2/5	4.2/8.2	-/8.8	25,32
Gd ₅ Si ₃ Ge	SOPT	323	5	~8.7 8.6		25
Gd ₅ Si ₂ ₅ Ge _{1 5}	SOPT	313	5	\sim 9.4	8.3	25
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	FOPT	272	2/5	14/18.5 7.4/15.2		7
Gd5Si1 72Ge2 28	FOPT	246	5	39	18.8	25.33
Gd ₅ SiGe ₂	FOPT	140	5	68 11.8		25.33
Gd=Sio 22Ge2 e7	FOPT	68	5	60 5 11 2		25.33
Gd-Gao-Geo	FOPT	~175	2/5	6 0/13 6	11.2	34
Gd Fllo Ge	FOPT	97	5	40		35
Gd Fu Go.	FOPT	132	5	27		35
	SOPT	130	5	9.5	10	36
	EODT	150	5	3.5	4.5	30
Dy501300	FUFT	05	5	34		30
	FODT	206	0/5	14 5/19		07.00
MnFeP	FUPT	300	2/5	14.5/16		37,30
Mr. F. D. A.	FUPT	293	2	13		38
MIN1.1F00.9P0.47AS0.53	FUPT	289	2	20		38
WINFeP _{0.67} SI _{0.22} Ge _{0.11}	FUPT	270	2/5	14/27		39,40
MnFeP _{0.65} Si _{0.24} Ge _{0.11}	FOPT	292	2	16		39
MnFeP _{0.63} Si _{0.26} Ge _{0.11}	FOPT	277	2/5	11/27		40
MnFeP _{0.59} Si _{0.30} Ge _{0.11}	FOPT	270	2/5	13/27		40
MnFeP _{0.56} Si _{0.33} Ge _{0.11}	FOPT	239	2/5	10/25		40
MnFeP _{0.52} Si _{0.48}	FOPT	268	2	10		41
MnFeP _{0.44} Si _{0.56}	FOPT	377	2	9		41
MnAs-based						
MnAs	FOPT	318	2/5	38/41,36 ^a	4.8/13	29,42
MnAs _{0.95} Sb _{0.05}	FOPT	309	2/5	27/31		42
MnAs _{0.90} Sb _{0.10}	FOPT	284	2/5	24/30		42
MnAs _{0.85} Sb _{0.15}	FOPT	260	5	26		43
MnAs _{0.25} Sb _{0.25}	FOPT	233	2/5	18/24	5.5/10	43
LaFe _{13-x} Si _x -based						
LaFe _{11.4} Si _{1.6}	FOPT	208	2/5	14.3/19.4		44
LaFe11 44Si1 56	FOPT	195	2/5	20/23	6.5/8.6	45
LaFe11 57Si1 43	FOPT	188	2/5	24/26	7.5/10.7	45
LaFe11 44Si1 56H0 5	FOPT	233	2/5	20/23	6.0/10.7	45
LaFe11 44Si1 56H1 0	FOPT	274	2/5	19/23	6.2/11.1	45
LaFe11 44Si1 50H1.5	FOPT	323	2/5	19/23	6.8/12.6	45
	FOPT	291	2/5	24/28	69/128	45
LaFe11 2C00 7Si4 4	FOPT	274	2/5	12/20	0.0,12.0	46
	FOPT	301	2/5	8/15		47
La Pr. Fo. Si.	FODT	101	2/5	24/26		48
LaPrFo Si	FODT	101	2/5	29/20		40
Lao.5F10.5F510.5011.5	FUFT	101	2/5	30/32		40

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικά στοιχεία κραμάτων σχετικά με την απόδοση τους στο MCE [64]

Οι μέχρι τώρα μετρήσεις εντροπίας σε αντίστοιχα συστήματα βασισμένα στα κράματα Heusler, με βασικά στοιχεία το Ni και το Mn δείχνουν μια σημαντική απόκριση στο φαινόμενο. Πολλές αναφορές υπάρχουν στην βιβλιογραφία σχετικά με την διερεύνηση των μη στοιχειομετρικών κραμάτων Heusler. Πολλά είναι τα αποτελέσματα που η απόδοση του φαινομένου είναι αντίστοιχη ή ακόμα και ισχυρότερη του Gd₅Si₂Ge₂. Ενδεικτικά για το κράμα Ni₅₀Mn_{25+x}Ga_{25-x}, το οποίο είναι από αυτά που έχουν εμφανίσει τα καλύτερα αποτελέσματα, αναφέρετε, ότι ανάλογα την στοιχειομετρία και τα στοιχεία αντικατάστασης, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από τους 300-360K και με μέγιστο πεδίο τα 5T, το φαινόμενο παρουσιάζει απόδοση 40-60 Jkg⁻¹K⁻¹ [65]. Ενώ σημαντική δουλεία έχει γίνει στην βιβλιογραφία και για το Ni₂MnIn αλλά με απόδοση λίγο μικρότερη, της τάξης του 6.8 Jkg⁻¹K⁻¹ [65], [66]. Επίσης ως τρίτο στοιχείο στην γενική στοιχειομετρία Ni₂MnX έχει χρησιμοποιηθεί και το Sb με απόδοση αντίστοιχη του Ga 20-40 Jkg⁻¹K⁻¹. Σχετικά με τον Sn και κοντά στις στοιχειομετρίες που εξετάζονται σε αυτή την διατριβή οι Krenke et al. μέτρησαν το ΔS στην γενική στοιχειομετρία Ni_{0.50}Mn_{0.50-x}Sn_x στα επίπεδα του In Πίνακας 3 [47].

TABLE II. Structural transition temperatures and the associated characteristic thermal parameters.x M_s (K) M_f (K) A_s (K) A_f (K) ΔT (K) ΔH (J mol⁻¹) ΔS (J mol⁻¹ K⁻¹

x	<i>M_s</i> (K)	<i>М_f</i> (К)	<i>A_s</i> (K)	<i>A_f</i> (K)	Δ <i>T</i> (K)	ΔH (J mol ⁻¹)	$\Delta S (J \mod^{-1} K^{-1})$
0.15	189	174	190	202	19	313±53	1.66±0.13
0.13	307	289	295	318	19	911±65	3.0±0.3
0.10	444	437	445	453	10	1642 ± 63	3.7±0.2
0.05	711	693	718	743	31	3060 ± 360	4.3±0.7

Πίνακας 3: Ενδεικτικά κάποιες τιμές της μαγνητικής εντροπίας κατά την μετάβαση φάσης [47]

Κεφάλαιο 3: Πειραματικές τεχνικές

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ήταν από τα βασικά εργαλεία σε αυτή την μελέτη, οπότε θα γίνει μια πιο εκτενής παρουσίαση της μεθόδου αυτής και των τεχνικών ανάλυσης που παρέχει.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία η προβολή του αντικειμένου δεν γίνεται όπως στα οπτικά μικροσκόπια. Η προβολή ή η παρατήρηση του αντικειμένου δεν γίνεται μέσω του φάσματος του ορατού φωτός και θέλει περισσότερους και πιο σύνθετους ανιχνευτές, οι οποίοι λειτουργούν σε άλλα φάσματα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Ένα μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – Scanning Electron Microscopy) για να λειτουργήσει γρειάζεται μια πηγή παραγωγής ηλεκτρονίων. Τα περισσότερα μικροσκόπια σάρωσης χρησιμοποιούν ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής, το οποίο παράγει ηλεκτρόνια που επιταχύνονται σε ενέργεια τυπικά 1-40keV [67]. Το κανόνι θερμιονικής εκπομπής είναι ουσιαστικά μια διάταξη όπου ένα μεταλλικό νήμα (συνήθως βολφραμίου W), πολωμένο με αρνητικό δυναμικό πολλών kV, θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (2527 °C περίπου), με αποτέλεσμα να εκπέμπει ηλεκτρόνια. Σε κάποια απόσταση από αυτό υπάρχει μια άνοδος η οποία είναι φορτισμένη θετικά και τα ηλεκτρόνια κινούνται επιταχυνόμενα προς αυτήν. Έτσι παράγεται μια δέσμη ηλεκτρονίων, με ενέργεια όσο η διαφορά δυναμικού νήματος-ανόδου, η οποία εκπέμπεται προς την οπή της ανόδου. Για τον έλεγγο της διαμέτρου, της εστιάσης και της κατεύθυνσης της δέσμης χρησιμοποιούνται "φακοί". Οι «φακοί» αυτοί είναι τοποθετημένοι ενδιάμεσα του νήματος και της ανόδου και είναι αρνητικότερα φορτισμένοι. Η δέσμη διέργεται μέσω αυτών των φακών, που στόχο έχουν αρχικά να ελέγξουν την περιοχή εκπομπής των ηλεκτρονίων πάνω στο νήμα (κάλυμμα Wehnelt), συγκεντρώνοντας τα άτακτα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από το νήμα σε μια περιοχή δημιουργώντας τη δέσμη. Στην συνέχεια άλλες αντίστοιχες διατάξεις φροντίζουν η δέσμη να εστιάζεται με διάμετρο 2-100nm στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα είναι τοποθετημένο ανάμεσα στο νήμα και την άνοδο, σε συγκεκριμένη απόσταση, προκειμένου να εστιάζει η δέσμη. Να σημειωθεί ότι είναι δυνατός ο έλεγχος της εστιακής απόστασης και μέσω της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το νήμα. Η δέσμη σαρώνει (Scanning) την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια πηνίων σάρωσης.

Υπάρχει δυνατότητα μετακίνησης ολόκληρης της δέσμης με την βοήθεια των πηνίων απόκλισης, τα οποία είναι διατάξεις δημιουργίας μαγνητικού πεδίου κάθετου προς την διεύθυνση της δέσμης.

Η ένταση της δέσμης και κατ' επέκταση το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων εξαρτάται από το δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο πηνίο και την άνοδο. Ενδεικτικά για τάση 100kV το λ (μήκος κύματος) των ηλεκτρονίων είναι 0.0037nm [67].

Χρήσιμο είναι να εξηγηθεί πως λειτουργούν οι φακοί και πως εστιάζουν και κατευθύνουν την δέσμη.

Όλοι αυτοί οι φακοί πρακτικά είναι πηνία τα οποία παράγουν μαγνητικό πεδίο. Όταν ένα ηλεκτρόνιο κινείται εντός μαγνητικού πεδίου δέχεται μια δύναμη Lorentz λόγω του φορτίου του. Η δύναμη Lorentz ορίζεται από την σχέση: F=e(xvB), όπου v η ταχύτητα του ηλεκτρονίου και B η επαγωγή του μαγνητικού πεδίου.

Το ηλεκτρόνιο εισερχόμενο στο μαγνητικό πεδίο δέχεται δύναμη Lorentz eBv_{rad} κάθετα στην αρχική του πορεία και αναγκάζεται σε ελικοειδή κίνηση. Πλέον η κίνηση του μπορεί να αναλυθεί σε δυο ταχύτητες κάθετες μεταξύ τους, τη v_{rad} και τη v_{cir}. Η νέα συνιστώσα της ταχύτητας υφίσταται και αυτή δύναμη eBv_{cir} κατά την διεύθυνση της κυκλικής τροχιάς. Όλο αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να κινείται σε ελικοειδή τροχιά με μειούμενη ακτίνα κατά μήκος του μαγνητικού πεδίου και παράλληλη στην αρχική κίνηση. Στο σύνολο της λοιπόν η δέσμη, υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου, εστιάζει σε ένα σημείο [67].

Για να λειτουργήσει η διάταξη και να δώσει κατανοητά αποτελέσματα είναι αναγκαί μετά την ελαστική ή ανελαστική τους πρόσκρουση τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται να ανιχνεύονται από τους αισθητήρες του μικροσκοπίου. Για να δώσουν την σωστή πληροφορία θα πρέπει να μπορούν να φτάσουν στον ανιχνευτή ανεπηρέαστα. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια λειτουργούν κάτω από συνθήκες υψηλού κενού, ανάλογα με τις προδιαγραφές και τον τρόπο λειτουργίας τους. Το κανόνι θερμιονικής εκπομπής χρειάζεται για να λειτουργήσει κενό υψηλότερο του 10⁻³ Pa [67].

Για την απεικόνιση της πληροφορίας χρησιμοποιούνται οθόνες CRT (cathode ray-tube). Η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη παράλληλα και σε συγχρονισμό με την δέσμη των

ηλεκτρονίων. Η ένταση του σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής καθορίζει και την φωτεινότητά της οθόνης σε κάθε σημείο. Η πληροφορία που λαμβάνει ο ανιχνευτής από κάθε σημείο του δείγματος απεικονίζεται στην οθόνη CRT σε συγκεκριμένη θέση με την βοήθεια ενός κανάβου με οριζόντιες γραμμές που εφαρμόζεται στην επιφάνεια του δείγματος [67].

Ο περιορισμός του κανάβου στην επιφάνεια του δείγματος, η ανάγνωση δηλαδή της πληροφορίας, όχι από όλο το δείγμα, αλλά από τμήμα αυτού αντιστοιχεί σε μεγέθυνση του ειδώλου. Η μεγέθυνση είναι πρακτικά ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις διαστάσεις της επιφάνειας - κανάβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Μέσω αυτού προκύπτει ότι η μεγέθυνση και άρα η διακριτική ικανότητα μιας τέτοιας διάταξης εξαρτάται κυρίως από την ελάχιστη διάμετρο της δέσμης ηλεκτρονίων. Στα σύγχρονα SEM με θερμιονικό κανόνι η διακριτική ικανότητα είναι ~3-5nm.



Σχήμα 14: Διάταξης ενός SEM με θερμιονικό κανόνι [67]

Κατά την πρόσκρουση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος, τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται. Οι σκεδάσεις αυτές μπορεί να είναι ελαστικές ή ανελαστικές. Οι ελαστικές κρούσεις είναι αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων της δέσμης και των πυρήνων των στοιχείων του δείγματος καθώς και των ηλεκτρονίων που είναι δεσμευμένα από αυτούς. Το μέγεθος του σκεδαστικού κέντρου (ηλεκτρόνιο ή πυρήνας) καθορίζει τη γωνία που σκεδάζεται το ηλεκτρόνιο της δέσμης. Η γωνία αυτή είναι μικρότερη στην περίπτωση που το σκεδαστικό κέντρο είναι ηλεκτρόνιο και μεγαλύτερη στην περίπτωση ενός πυρήνα. Η κρούση αυτή προκαλέι προφανώς αλλαγή στην διεύθυνση κίνησης αλλά όχι στην ενέργεια του e.

Σε μια ανελαστική σύγκρουση υπάρχει απώλεια ενέργειας καθώς το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με το δείγμα. Η ενέργεια αυτή είναι μετρήσιμη ανάλογα με το τι αλληλεπιδρά το ηλεκτρόνιο. Αποτέλεσμα της κρούσης μπορεί να είναι ένα φωνόνιο (1eV) ή ένα πλασμόνιο (30eV). Στην μια περίπτωση το υλικού θερμαίνεται μέσω τις διέγερσης του πλέγματος και στην δεύτερη διεγείρονται τα φορτία της ζώνης αγωγιμότητας ενός πυρήνα.

Αυτό που ενδιαφέρει όμως στις ανελαστικές κρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα άτομα αφορά τον ιοντισμό των ατόμων. Η απώλεια ενέργειας σε αυτή την περίπτωση είναι 1, 2 ακόμα και 3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες των προαναφερθέντων και εξαρτάται από το πιο είναι το διεγερμένο άτομο και ποια είναι η στοιβάδα που αλληλεπίδρασε με το e της δέσμης.

Για να αποτυπωθεί οπτικά η πληροφορία υπάρχουν δυο είδη ανιχνευτών καθώς υπάρχουν δυο είδη αξιοποιήσιμων πληροφοριών. Η μια αφορά στα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons) και η άλλη τα οπισθωσκεδαζόμενα (backscatter electrons). Αντίστοιχα ονομάζονται και οι ανιχνευτές τους.

Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια διαφεύγουν και ανιχνεύονται από την πλευρά πρόσπτωσης της δέσμης και έχουν πολύ χαμηλή ενέργεια (<50eV). Είναι κυρίως ηλεκτρόνια του δείγματος τα οποία πήραν μια μικρή ενέργεια από κάποια ανελαστική σκέδαση, η οποία όμως έλαβε χώρα πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, για αυτό και κατάφεραν να διαφύγουν από αυτό. Πιο σπάνια είναι τα πρωτογενή ηλεκτρόνια τα οποία, μετά από πολλές σκεδάσεις εντός του δείγματος, διέφυγαν από αυτό με ελάχιστη ενέργεια και ανιχνεύονται από την πλευρά πρόσπτωσης της δέσμης [67].

Όσο μικρότερη είναι η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης τόσο πιο πολλά ηλεκτρόνια σκεδάζονται. Αντίθετα όσο πιο μεγάλη είναι η γωνία τόσο πιο λίγα σκεδάζονται προς την πλευρά της δέσμης και καταφέρνουν να διαφύγουν από την επιφάνεια του δείγματος. Αν η γωνία της δέσμης είναι σταθερή, τότε η γωνία πρόσπτωσης εξαρτάται από το ανάγλυφο του δείγματος. Όσο πιο επίπεδη είναι μια περιοχή του δείγματος τόσο πιο πολλά ηλεκτρόνια σκεδάζονται και ανιχνεύονται, ενώ όσο πιο αιχμηρή είναι μια περιοχή τόσο λιγότερα ηλεκτρόνια καταγράφονται. Από αυτή την συνθήκη, και από το γεγονός ότι αυτά τα ηλεκτρόνια προέρχονται από τα επιφανειακά στρώματα του δείγματος, συνεπάγεται ότι η ανίχνευση των δευτερογενών μας δίνει πληροφορίες για το ανάγλυφο της επιφάνειας αυτού. Κατά την αποτύπωση του ειδώλου, στην CRT οθόνη, οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε κορυφές ενώ οι σκοτεινές σε βαθουλώματα.

Οπισθωσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Τα οπισθωσκεδαζόμενα ε διαφεύγουν επίσης από την πλευρά πρόσπτωσης της δέσμης αλλά έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα δευτερογενή. Αυτό υποδηλώνει ότι τα συγκεκριμένα ηλεκτρόνια προέρχονται από σκεδάσεις που λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο βάθος εντός του δείγματος. Το ηλεκτρόνιο της δέσμης σκεδάζεται ελαστικά ή ανελαστικά σε άτομα του δείγματος. Κατά την ανελαστική σκέδαση το ηλεκτρόνιο του ατόμου ξεφεύγει της ενεργειακής του στοιβάδας καθώς λόγω της κρούσης η ενέργεια του αυξήθηκε. Η διέγερση του ατόμου δεν διαρκεί πολύ και το άτομο αποδιεγείρεται. Κατά την αποδιέγερση διακρίνονται δυο περιπτώσεις. Αν το ηλεκτρόνιο που διεγέρθηκε άνηκε σε κάποια εξωτερική στοιβάδα τότε εκπέμπεται ηλεκτρόνιο βρισκόταν σε εσωτερική στοιβάδα τότε εκπέμπονται ακτίνες Χ ή διαφεύγει ένα ηλεκτρόνιο Auger [67].

Όταν ηλεκτρόνιο, κάποιας εσωτερικής στοιβάδας, μετά την σύγκρουσή του με ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης, διαφύγει του ατόμου, τότε ένα ηλεκτρόνιο, μιας στοιβάδας ενεργειακά μεγαλύτερης της πρώτης (εξωτερική), χάνει ποσό της δικής του ενέργειας και μεταβαίνει στο κενό που έχει δημιουργηθεί. Κατά την ενεργειακή πτώση του ηλεκτρόνιου της εξωτερικής στοιβάδας εκπέμπεται ενέργεια. Η ενέργεια αυτή, είναι ένα υψηλής ενέργειας φωτόνιο (ακτίνες X). Το φωτόνιο κατά την απομάκρυνση του από τον πυρήνα διεγείρει ένα τρίτο ηλεκτρόνιο και το αναγκάζει να διαφύγει από το άτομο. Αυτό το ηλεκτρόνιο ονομάζεται Auger [19]. Τα Auger ηλεκτρόνια είναι δευτερογενές αποτέλεσμα του ιοντισμού του ατόμου.

Τα οπισθωσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δίνουν, πληροφορία για τα στοιχεία που συμμετέχουν στο δείγμα. Κατά συνέπεια μπορούν να δώσουν εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού, δηλαδή μια εικόνα στην οποία η φωτεινότητα είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού. Το αποτέλεσμα

54

είναι μια εικόνα όπου οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε τοπική σύσταση ατόμων με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, ενώ οι σκούρες με μικρότερο [67].



Φωτογραφία 3: Φωτογραφία SEM από τον ανιχνευτή οπισθωσκεδαζομένων ηλεκτρονίων. Η σκούρα περιοχή αντιστοιχεί σε στοιχειομετρία με χαμηλότερο ατομικό αριθμό. Συγκεκριμένα η σκούρα περιοχή έχει μεταξύ άλλων 1-2% Sn, ενώ η ανοιχτόχρωμη 12% Sn.



Σχήμα 15: Δευτερογενή φαινόμενα της σκέδασης δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα. Τα φαινόμενα που παρουσιάζονται είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται στο SEM.

Πέραν της ανίχνευσης των οπισθωσκεδαζομένων ηλεκτρονίων, ενδιαφέρει και καταγράφεται μέσω ανιχνευτών και οι εκπεμπόμενες ακτίνες – Χ. Η ενέργεια τους είναι χαρακτηριστική του ατόμου και της στοιβάδας αυτού, που διεγέρθηκε. Μετρώντας λοιπόν την ενέργεια αυτή μπορεί να γίνει στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) και η πληροφορία καταγράφεται σε ένα διάγραμμα όπου στο

άξονα x είναι η ένταση της δέσμης (eV) και στον y το πλήθος/counts (πόσες φορές μετρήθηκε η συγκεκριμένη ενέργεια).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της διατριβής αυτής ήταν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI Quanta Inspect Scanning Electron Microscope (SEM), εξοπλισμένο με EDAX EDS system και το οποίο βρίσκεται σε εργαστήριο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Θερμιδομετρία και Θερμοβαρυτομετρία (DTA - TGM)

Στην τεχνική DTA καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς, σε συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος [68]. Με αυτό τον τρόπο καταγράφονται μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων ενός υλικού και προσδιορίζονται σημεία μετασχηματισμών φάσης, σημεία αλλαγής φυσικής κατάστασης (τήξη π.χ.).

Στη πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, η μέτρηση γίνεται σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα και μέσω κατάλληλων αισθητήρων υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης βάρους και της θερμοκρασίας. Στο ίδιο περιβάλλον δεύτερος δειγματοφορεάς στον οποίο είναι τοποθετημένο το δείγμα αναφοράς (αλουμίνας Al₂O₃). Στον θάλαμο - φούρνο εντός του οποίου είναι τοποθετημένο το προς μέτρηση δείγμα και το δείγμα αναφοράς, η θερμοκρασία ελέγχεται και ρυθμίζεται τόσο ως προς την απόλυτη τιμή της, όσο και ως προς το ρυθμό μεταβολής της. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δειγμάτων καταγράφεται με την βοήθεια ενός διαφορικού θερμοστοιχείου [69].



Σχήμα 16: Η πειραματική διάταξη για την μέτρηση DTA [70].

Εφόσον είναι γραμμική η μεταβολή της θερμοκρασίας του φούρνου, γραμμική θα είναι και η αλλαγή της θερμοκρασίας των δυο δειγμάτων, παρουσιάζοντας μια καθυστέρηση σε σχέση με αυτήν του φούρνου. Μέσω της τεχνικής αυτής εντοπίζονται οι μεταβάσεις και οι μετασχηματισμοί φάσεων του υλικού διότι, στο θερμοκρασιακό εύρος που λαμβάνουν χώρα οι μετρήσεις, το υλικό παρουσιάζει διαφορετική απορρόφηση, ή αποβολή θερμότητας από το δείγμα. Αυτό συμβαίνει διότι σε κάθε μετάβαση ή μετασχηματισμό, είτε αυτός είναι δομικός είτε άλλης φυσικής κατάστασης, απορροφάται ή αποδίδεται ενέργεια από ή στο περιβάλλον, συνεπώς όταν το δείγμα φτάσει σε εκείνη την κρίσιμη θερμοκρασία θα αλλάξει ο ρυθμός αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας του. Αυτό θα συμβεί διότι η θερμότητα που απορροφά από το περιβάλλον ή αποδίδει σε αυτό, το προς εξέταση υλικό, δεν θα καταγράφεται μόνο ως αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας αλλά θα καταναλώνεται ή θα παράγεται έως ότου ολοκληρωθεί ο μετάβαση. Στην συνέχεια ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας σταθεροποιείται ξανά ακολουθώντας το ρυθμό μεταβολής του φούρνου.



Σχήμα 17: Αποτελέσματα μέτρησης σε σχέση με τον χρόνο [70].

Η μέτρηση DTA καταγράφει πρακτικά το ποσό μεταβολής της ενθαλπίας.

Στην ίδια πειραματική διάταξη υπάρχει η δυνατότητα θερμοβαρυτικής μέτρησης (ThermoGravimetry TG). Η μέτρηση αυτή αφορά την μέτρηση του βάρους ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας εντός συγκεκριμένου περιβάλλοντος [68].



Σχήμα 18: διάταξη για μέτρηση TG [71].

Στην διατριβή χρησιμοποιείται η διάταξη αυτή ως μαγνητοζυγός, δηλαδή μέτρηση του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου, προκειμένου να καταγραφεί η θερμοκρασιακή μεταβολή της μαγνήτισης του υλικού. Αυτό επιτεύχθηκε τοποθετώντας έξω και πάνω από τον θάλαμο έναν μόνιμο μαγνήτη 100Oe. Ο μαγνήτης ασκεί ελκτική δύναμη στο υλικό, η οποία είναι ανάλογη της μαγνήτισης του. Η δύναμη αυτή αφαιρείται από τη δύναμη του βάρους και καταγράφεται από το ζυγό. Επειδή η μάζα του υλικού δεν αλλάζει συναρτήσει της θερμοκρασίας, η όποια μεταβολή αφορά την μεταβολή της μαγνήτισης του υλικού.

Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται μια ποιοτική καταγραφή της μαγνητικής συμπεριφοράς του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας, τόσο σε κρυσταλλικούς μετασχηματισμούς όσο και σε μεταβάσεις 2^{ης} τάξης όπως η θερμοκρασία Curie. Ταυτόχρονα λαμβάνεται και μέτρηση DTA (differential thermal analysis) όπου γίνονται εμφανείς οι δομικοί μετασχηματισμοί του δείγματος.

Η διάταξη όσον αφορά στην μέτρηση της μαγνήτισης δεν ήταν δυνατό να δώσει ποσοτικά αποτελέσματα καθώς η ακρίβεια της είναι περιορισμένη. Παρόλα αυτά τα ποιοτικά αποτελέσματα ήταν εξαιρετικά σημαντικά στο αρχικό στάδιο της μελέτης. Οι δυνατότητες του μηχανήματος περιορίζονταν λόγω:

α) Του μικρού πεδίου μαγνήτισης (μόλις 100Oe) που κρίνεται ανεπαρκές, για υλικά με μικρή μαγνητική επιδεκτικότητα καθώς η δύναμη που καταγράφεται είναι πολύ ασθενής. Δυνατότητα αύξησης του πεδίου δεν υπάρχει υπό τον φόβο να επηρεαστεί η ορθή λειτουργία του μηχανήματος.

58

β) Του μόνιμου μαγνήτη, στον οποίο δεν υπάρχει δυνατότητα αυξομείωσης του πεδίου, κάτι που θα έδινε πληροφορίες για τη θερμοκρασιακή μετατόπιση των κρυσταλλικών μετασχηματισμών ή των μεταβάσεων φάσης που διέπουν τα υλικά εφαρμογής του Μαγνητοθερμικού Φαινομένου. Επίσης η επίδραση διαφορετικής έντασης μαγνητικού πεδίου και καταγραφή της συμπεριφοράς του υλικού είναι ένας από τους τρόπους έμμεσου προσδιορισμού της εντροπίας μαγνήτισης του υλικού προς την προσπάθεια υπολογισμού της απόκρισης του στο MCE.

γ) Της μεθόδου ψύξης του υλικού καθώς αυτή κάτω από μια θερμοκρασία δεν γίνεται ελεγχόμενα και πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω της απορρόφησης θερμότητας από το περιβάλλον.

δ) Τέλος ένα σημαντικό ζήτημα που αφορά μερικές από τις υπό μελέτη είναι ότι φαίνεται να έχουν μεταβάσεις φάσεων πολύ κοντά στην θερμοκρασία δωματίου με αποτέλεσμα, ενώ κατά την θέρμανση του δείγματος να καταγραφεί η μετάβαση τους, κατά την ψύξη, λόγω θερμοκρασιακής υστέρησης, να μην προλαβαίνουν να ολοκληρώσουν την αντίστροφή μετάβαση μέχρι την θερμοκρασία δωματίου.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται στον Δημόκριτο είναι ένα TGA/DTA Pyris Diamond Perkin Elmer με δυνατότητες μέτρησης διαφορικής θερμιδομετρίας με ένα Modulated DSC Perkin Elmer. Η μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν υπό ροή αζώτου, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 15 °C/min, μείωσης 5 °C/min και ταλάντωση αυτής 0.8 oC/min [72].

Τα πειραματικά δεδομένα ήταν χρήσιμα ποιοτικά όσον αφορά στις θερμικές μεταβολές για την μαγνήτιση του υλικού, ως μια πρώτη ένδειξη αυτής, Παράλληλα η μέτρηση DTA μας δίνει μια εικόνα σε σχέση με το πώς διαμορφώνεται η μαγνήτιση κατά τις μεταβάσεις των υλικών και σε ποιες θερμοκρασίες πρέπει να επικεντρωθεί κανείς χρησιμοποιώντας άλλες μαγνητικές διατάξεις, όπως το VSM, ή το PPMS ή το SQUID. Η ακριβής μέτρηση της μαγνήτισης είναι απαραίτητη προκειμένου να εκτιμηθεί η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας του υλικού.

Μαγνητικές μετρήσεις

VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM ή μαγνητόμετρο Foner) είναι μια διάταξη που μετράει τη μαγνήτιση ενός δείγματος με βάση τον νόμο επαγωγής του Faraday. Όπως φαίνεται

και στην φωτογραφία το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους πόλους ηλεκτρομαγνήτη, εντός ενός κεραμικού δειγματοφορέα ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μια ράβδο που είναι πακτωμένη σε μια δονούμενη κεφαλή (γκρι κύλινδρος φωτογραφίας). Υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου του ηλεκτρομαγνήτη, το υλικό μαγνητίζεται. Καθώς το δείγμα δονείται κατακόρυφα, πρακτικά αυτό που συμβαίνει είναι ότι αλλάζει θέση εντός του μαγνητικού πεδίου, δημιουργείται μια εναλλασσόμενη μαγνητική ροή στα πηνία λήψης του VSM. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη που προκύπτει είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής του δείγματος και κατ' επέκταση της μαγνήτισης του.



Φωτογραφία 4: VSM Εργαστηρίου Μαγνητισμού και Μαγνητικών Υλικών ΑΠΘ

Το VSM είναι από τις βασικές διατάξεις σε αυτή την μελέτη. Το Εργαστήριο Μαγνητισμού και Μαγνητικών υλικών του Τμήματος Φυσικής του ΑΠΘ διαθέτει μια διάταξη VSM με την δυνατότητα προσαρμογής φούρνου ο οποίος μπορεί να θερμάνει ένα δείγμα μέχρι και τους 1000 °C ή κρυοστάτη με δοχείο υγρού αζώτου (77K)

PPMS (Physical Property Measurement System)

To PPMS (Physical Properties Measurement System ή Σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων) της Quantum Designs αποτελεί μια εργαστηριακή διάταξη ανοικτής αρχιτεκτονικής. Αυτό στην

πράξη σημαίνει ότι πάνω στην κύρια διάταξη μπορούν να εφαρμοστούν μια σειρά εφαρμογών και έξτρα διατάξεων, δίνοντας πολλαπλές δυνατότητες στον/ην ερευνητή/ρια. Οι δυνατότητες της διάταξης αφορούν σε μια πληθώρα φυσικών ιδιοτήτων: μαγνητικές ιδιότητες (εναλλασσόμενη μαγνητική επιδεκτικότητα, μαγνήτιση), ηλεκτρική αντίσταση, μαγνητοαντίσταση, αντίσταση Hall, ειδική θερμότητα και θερμική αγωγιμότητα συμπαγών δοκιμίων. Οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν από τους 1.8 K έως τους 400 K και σε μαγνητικά πεδία έως 16 T [73], [74]. Στη διάταξη του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος χρησιμοποιείται ηλεκτρομαγνήτης 9Τ.

Η εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιείται στο ΙΝΝ του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος φαίνεται στην Φωτογραφία 5.



Φωτογραφία 5: Εργαστηριακή διάταξη PPMS στο INN του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος [74]

Στην διάταξη κύρια τμήματα είναι ο κρυοστάτης και ο υπεραγώγιμος μαγνήτης. Η ύπαρξη κρυοστάτη είναι αναγκαία προϋπόθεση του υπεραγώγιμου μαγνήτη για την ψύξη του καθώς και για την επίτευξη χαμηλής θερμοκρασίας στον χώρο του δείγματος. Όλη η διάταξη, δηλαδή ο χώρος του δείγματος και ο υπεραγώγιμος μαγνήτης, βρίσκονται μέσα στο δοχείο του κρυοστάτη

το οποίο λειτουργεί με υγρό He και έχει χωρητικότητα 65 λίτρα. Για την μείωση των απωλειών θερμότητας στο περιβάλλον και κατ' επέκταση για την οικονομία σε υγρό He, το δοχείο του He περικλείεται από ένα χώρο κενού, ενώ στην πάνω πλευρά του δοχείο υπάρχει χώρος χωρητικότητας 45 λίτρων υγρού N [74].

Στο PPMS σε αντίθεση με το VSM υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης σε εναλλασσόμενο πεδίο, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα καταγραφής διαφορετικών φάσεων της εναλλασσόμενης μαγνήτισης, της πραγματικής (χ') και της φανταστικής (χ'').

Η πειραματική διάταξη του συστήματος μέτρησης της εναλλασσόμενης μαγνήτισης (ACMS AC Measuring System, ή ACMS probe), αποτελείται από ένα πλαστικό σωλήνα γύρω από τον οποίο είναι τυλιγμένα με αντίθετη φορά δύο πηνία με ίδια χαρακτηριστικά, δηλαδή αριθμό σπειρών Ν, μήκος L και διάμετρο D. Τα πηνία αυτά ονομάζονται πηνία ανίχνευσης ή δευτερεύοντα πηνία. Γύρω από αυτά είναι περιελιγμένα δύο άλλα πηνία, τα πρωτεύοντα πηνία, το μήκος των οποίων καλύπτει το άθροισμα των μηκών των πηνίων ανίχνευσης. Τα πρωτεύοντα πηνία είναι εκείνα που δημιουργούν εναλλασσόμενο πεδίο από AC παροχή, συχνότητας από 1-10 kHz και πλάτος 0.01-15 Oe. Παράλληλα προστατεύουν τα πηνία ανίχνευσης από παρασιτικά σήματα[74]. Η διάταξη αυτή είναι μία παραλλαγή της κλασικής γέφυρας Hartshorn (Σχήμα 19).



Σχήμα 19: διάταξη κλασικής γέφυρας Hartshorn [74]



Σχήμα 20: Πειραματική διάταξη PPMS [74]

Η μέτρηση πραγματοποιείται 3 φορές, η πρώτη λαμβάνεται όταν το δείγμα είναι τοποθετημένο στο κέντρο ενός πηνίου ανίχνευσης, η 2^η όταν είναι στο κέντρο του άλλου πηνίου και τέλος γίνεται μια 3^η ξανά με το δείγμα στο κέντρο του πρώτου πηνίου. Το σήμα που καταγράφεται, από τα πηνία ανίχνευσης, αφορά στη μαγνητική ροή που προκαλεί το δείγμα. Το σήμα που καταγράφεται προκύπτει από τη διαφορά των ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται στα δυο πηνία ανίχνευσης (του κενού και εκείνου που περιέχει το δείγμα). Το σήμα αυτό ενισχύεται, φιλτράρεται και ψηφιοποιείται. Στην συνέχεια υπολογίζεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη.

Πιο συγκεκριμένα η μαγνητική ροή που δημιουργεί το δείγμα ισούται:

$$\Phi = \vec{B} \cdot \vec{S} \qquad (1)$$

,όπου Β:το μαγνητικό πεδίο του δείγματος και S:η διατομή του πηνίου.

Αν το πεδίο είναι εναλλασσόμενο, μεταβαλλόμενο ως προς το χρόνο, τότε για την ηλεκτρεγερτική δύναμη ισχύει:

$$V_{EMF} = -\frac{d\Phi}{dt} = \mu_o NV \frac{dM}{dt} \qquad (2)$$

,όπου μ₀: η μαγνητική διαπερατότητα, V ο όγκος του υλικού, N η γραμμική πυκνότητα των σπειρών του πηνίου ανίχνευσης και M η μαγνήτιση.

Άρα τελικά η ηλεκτρεγερτική δύναμη είναι μαθηματικά η χρονική παράγωγος της μαγνητικής ροής.

Η μαγνήτιση του υλικού και η χρονική παράγωγος αυτής, μεταβάλλονται ως προς τον χρόνο, λόγω του εναλλασσόμενου πεδίου και αποτελούν περιοδικές συναρτήσεις με περίοδο $T = 2\pi/\omega$. Λόγω του ότι υπάρχει στα μαγνητικά υλικά, ανάλογα το υλικό μια υστέρηση, ή αλλιώς μια παραμένουσα μαγνήτιση το συνολικό σήμα που λαμβάνουν τα πηνία ανίχνευσης είναι το άθροισμα δυο περιοδικών συναρτήσεων με διαφορά φάσης μεταξύ τους.

Ο συνδιασμός αυτών των δυο συνθηκών, δηλαδή ότι α) η μαγνήτιση είναι περιοδική συνάρτηση και β) ότι τα υλικά έχουν μη γραμμική απόκριση στο εναλλασσόμενο πεδίο, επιβάλλει τη μαθηματική ανάπτυξη της μαγνήτισης σε σειρά Fourier. Το ανάπτυγμα θα είναι ως εξής:

$$M(t) = \frac{M'_o}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [M'_n \cos(n\omega t) + M''_n \sin(n\omega t)]$$
(3)

Η μηδενική αρμονική M_o αφορά σε μια αρχική παραμένουσα μαγνήτιση και παραλείπεται στην περαιτέρω ανάλυση.

Η μαγνήτιση ισούται $M = \chi H$, όπου χ η μαγνητική επιδεκτικότητα και Η το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική επιδεκτικότητα αποτελεί μαθηματικά την κλίση της καμπύλης σε ένα διάγραμμα μαγνήτισης προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Όπως αναφέρθηκε, η μαγνήτιση M του υλικού καθυστερεί πίσω από την φάση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου H, γεγονός που μπορεί να ανιχνευτεί συναρτήσει του χρόνου με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή, ο οποίος μπορεί να ανιχνεύσει διαφορές στη φάση του σήματος σε σχέση με τη φάση του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου που παράγει το πρωτεύον πηνίο [74].

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα αναλύεται σε δυο τιμές την πραγματική και συμφασική με το εξωτερικό πεδίο χ΄ και τη φανταστική και εκτός φάσης χ΄΄. Οι επιδεκτικότητες αυτές προκύπτουν από τις σχέσεις:

$$\chi'_n = \frac{M'_n}{H_{ac}}, \quad \chi''_n = \frac{M''_n}{H_{ac}}$$
(4)

,όπου Hac το πλάτος του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου.

Γενικά το μαγνητικό πεδίο στη διάταξη είναι το άθροισμα του DC πεδίου και του AC πεδίου: $H_{total}(t) = H_{dc} + H_{ac}$, όπου το $H_{ac} = H_o cos \omega t$. Κατά την λειτουργία της ACMS του PPMS μπορεί να εφαρμοστεί ή όχι DC μαγνητικό πεδίο, ανάλογα με είδος της μέτρησης.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι τελικά ένας μιγαδικός αριθμός $\chi = \chi' + i\chi''$ και ονομάζεται μιγαδική μαγνητική επιδεκτικότητα. Οι συνιστώσες της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας έχουν διαφορά φάσης μεταξύ τους 90°.

Για τις αρμονικές Μ΄ και Μ΄΄ της μαγνήτισης ισχύει:

$$M'_n = 2/T \int_0^T M(t) \cos(n\omega t) dt \quad \kappa \alpha \iota \quad M''_n = 2/T \int_0^T M(t) \sin(n\omega t) dt \qquad (5)$$

To cos και το sin ορίζουν τη διαφορά φάσης $\pi/2$ (90°).

α) Αντικαθιστώντας το Μ με χΗ, β) ολοκληρώνοντας την σχέση (5), γ) αντικαθιστώντας τες
στην σχέση (3) και τελικά δ) στην σχέση (2), προκύπτει:

$$V_{EMF} = \mu_o VN \sum_{n=1}^{\infty} \left[-H_{ac} \chi'_n \omega tsin(n\omega t) + H_{ac} \chi''_n \omega \cos(n\omega t) \right] (6)$$

Άρα, το πλάτος της ηλεκτρικής τάσης, που αναπτύσσεται στα άκρα των πηνίων ανίχνευσης σε, κάθε αρμονική σε φάση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο είναι συνημιτοειδές, είναι ανάλογο του φανταστικού μέρους (συνημιτοειδές επίσης) της αντίστοιχης αρμονικής, της μιγαδικής επιδεκτικότητας. Αντίθετα το πλάτος της τάσης με διαφορά φάσης 90° ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι ανάλογο με το πραγματικό μέρος της αντίστοιχης αρμονικής της μιγαδικής ac-επιδεκτικότητας[74], [75].

Πέρα από τις συνιστώσες της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας τα πηνία της acεπιδεκτικότητας χρησιμεύουν και για τη μέτρηση της μαγνητικής ροπής, ακριβώς όπως και στο VSM. Η μέθοδος στηρίζεται στη μέτρηση της ΗΓΔ (ηλεκτρεγερτικής δύναμης) που αναπτύσσεται στα δευτερεύοντα πηνία καθώς το δείγμα κινείται εντός τους.

Το βασικό που επιτυγχάνεται με τις ας-μετρήσεις είναι ότι λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας τους μπορούν να ανιχνεύσουν φαινόμενα χαμηλού σήματος, και υπό την επίδραση χαμηλών μαγνητικών πεδίων. Η πληροφορία που λαμβάνεται μέσα από αυτή την μέθοδο, είναι πολύ σημαντική καθώς ασθενή μαγνητικά υλικά ή ασθενή μαγνητικά φαινόμενα, με την επίδραση DC πεδίου, είτε δεν θα είχαν τους κατάλληλους ανιχνευτές για καταγραφούν είτε προκειμένου να γίνουν αντιληπτά χρησιμοποιούνται υψηλότερα πεδία, τα οποία όμως καταλήγουν να εξαφανίζουν τα πιο ασθενή σήματα και τα φαινόμενα να μην καταγράφονται.

Κρυσταλλογραφία

Το στήριγμα της μαγνητικής συμπεριφοράς των στερεών είναι η δομή του κρυστάλλου στην ατομική κλίμακα. Η κρυσταλλική δομή των στερεών διαλυμάτων μαζί με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων, καθορίζουν τις ατομικές μαγνητικές ροπές, τις διπολικές αλληλεπιδράσεις και τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, που είναι τα συστατικά της συνολικής μαγνητικής τάξης [76]. Η κρυσταλλογραφία αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κεφάλαιο στον μαγνητικό χαρακτηρισμό των υλικών κάτι που αναδείχθηκε και στην πορεία της μελέτης αυτής.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη διερεύνηση της κρυσταλλικότητας των υπό μελέτη κραμάτων αφορούσε αρχικά στην απεικόνιση της δομής τους μέσω περιθλασιγράμματος ακτινών X (XRD) και στην συνέχεια στην προσπάθεια προσδιορισμού της δομής μέσω της υπολογιστικής μεθόδου ανάλυσης Rietveld.

Περιθλασιγράμματα ακτινών X (X – Ray Diffraction, XRD)

Μαζί με τις μαγνητικές μετρήσεις και τη μικροσκόπια σάρωσης, το περιθλασίμετρο ακτινών Χ ήταν από τις πολύ βασικές πειραματικές διατάξεις στη διατριβή, οπότε και η περιγραφή της θα είναι ανάλογη.

Γενικά η μέθοδος X-ray Diffraction – XRD (περίθλαση ακτινών X) βασίζεται στην περίθλαση ακτινοβολίας X, όταν αυτή σκεδάζεται ελαστικά ή μη από ένα στερεό. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία παράγεται από μια λυχνία κενού που περιέχει στόχο κάποιου γνωστού μετάλλου. Συνήθως αυτό είναι χαλκός (Cu). Η λυχνία εκπομπής της μονοχρωματικής ηλεκτρομαγνητικής δέσμης, είναι κρίσιμης σημασίας και πρέπει να γνωστή η ενέργεια και το μήκος κύματος της

ακτινοβολίας, με μεγάλη ακρίβεια. Κατά τον προσδιορισμό των ενδοπλεγματικών αποστάσεων που είναι της τάξης των 2Å, το μήκος κύματος της δέσμης πρέπει να είναι συγκρίσιμο αριθμητικό μέγεθος με αυτές. Η μονοχρωματική δέσμη παράγεται από τον προαναφερμένο μεταλλικό στόχο, ο οποίος βομβαρδίζεται με e. Ανάλογα με την ενέργεια των ηλεκτρονίων, διεγείρονται ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων του ατόμου, δημιουργώντας οπές. Όταν τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποδιεγερθούν για να καλύψουν τις οπές αυτές εκπέμπεται χαρακτηριστική ακτινοβολία Χ. Στο Cu τα ηλεκτρόνια πρόσπτωσης με ενέργεια πάνω αλλά κοντά στα 8.98keV διεγείρουν ηλεκτρόνια των 1s στοιβάδων τα οποία αντικαθίσταται από ηλεκτρόνια των 2p στοιβάδων και εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ενέργεια ε = 8.04keV και μήκος κύματος λ = 1.54 Å.

Κατά τη μέτρηση το δείγμα τοποθετείται σε δειγματοφορέα και στη συνέχεια βομβαρδίζεται από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε φάσμα γωνιών που έχει επιλεγεί. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σκεδάζεται ελαστικά πάνω στα ηλεκτρόνια των ατόμων και παράγονται δευτερογενή ηλεκτρομαγνητικά κύματα τα οποία αλληλοεξουδετερώνονται στις περισσότερες γωνίες αλλά προστίθενται αθροιστικά σε κάποιες συγκεκριμένες δίνοντας πληροφορίες για το πλέγμα. Κατά την πρόσκρουση ένα μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται στο πρώτο επίπεδο και ένα μέρος περνάει και συναντά το επόμενο παράλληλο επίπεδο στο πρώτο. Εκεί πάλι ένα μέρος σκεδάζεται και ένα περνά κ.ο.κ. Οι δυο σκεδασμένες ακτίνες, σκεδάστηκαν από δυο παράλληλα επίπεδα και θα φτάσουν στον δέκτη με χρονική διαφορά ανάλογη της απόστασης των δυο επιπέδων. Αυτή η χρονική διαφορά είναι ανάλογη του μήκους κύματος της ακτινοβολίας (π.χ Cu) και μέσω του νόμου Bragg (**2dsinθ=nλ** (1)) προσδιορίζεται η απόσταση των δυο επιπέδων.


Σχήμα 21: Αναπαριστάται η διάταξη δείγματος-πομπού και δέκτη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε XRD. Φαίνεται η σταθερή πηγή, το περιστρεφόμενο δείγμα (γωνία θ) και ο περιστρεφόμενος δέκτης – καταγραφέας της σκεδαζόμενης δέσμης (γωνία 20) [77]



 $2dsin\theta = n\lambda \ (1)$

Φωτογραφία 6: Η διάταξη Bruker 5000 όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

Μέσω του νόμου του Bragg σχέση (1) προσδιορίζεται η απόσταση μεταξύ δυο πλεγματικών επιπέδων. Ο προσδιορισμός προκύπτει αντικαθιστώντας στην σχέση (1) τη γωνία σκέδασης θ και το μήκος κύματος λ. Η ένταση μιας κορυφής στο διάγραμμα είναι ανάλογη του πλήθους των σκεδάσεων που προέρχονται από συγκεκριμένη ενδοπλεγματική απόσταση d. Οι

ενδοπλεγματικές αποστάσεις υπολογίζονται βάσει των κρυσταλλογραφικών δεικτών Miller (h,k,l), για αυτό και πολλές φορές το d γράφεται και ως d_{hkl}. Άρα η κορυφή με την μεγαλύτερη ένταση είναι και εκείνη η ενδοπλεγματική απόσταση που συναντάται περισσότερες φορές εντός της δομής. Οι εντάσεις των ανακλάσεων Bragg εξαρτώνται εν γένει από την ισχύ της ατομικής σκέδασης και από τη διάταξη των ατόμων μέσα στην μοναδιαία κυψελίδα. Στα περιθλασιγράμματα ακτινών X ο άξονας x εκφράζει την γωνία σκέδασης και ο y τις εντάσεις των ανακλάσεων Bragg.

Το n, στην σχέση (1) είναι ο αριθμός τάξης της ανάκλασης που παίρνει ακέραιες τιμές 1,2,3. Εξηγώντας, κατά την αλληλεπίδραση κύματος ηλεκτρονίων με τα άτομα του πλέγματος συμβαίνει είτε ενισχυτική είτε καταστρεπτική συμβολή. Ενισχυτική είναι όταν η διαφορά της απόστασης που διανύουν 2 παράλληλες δέσμες είναι ίση με το ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος nλ. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει ανάκλαση (XRD). Όταν δεν είναι ακέραιο υπάρχει απόσβεση (θόρυβος). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι μια ενδοπλεγματική απόσταση δεν προσδιορίζεται από μια μόνο γωνιά και μπορεί να εντοπιστεί και σε άλλες μεγαλύτερες.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται στις εγκαταστάσεις του ΙΝΝ στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος είναι το περιθλασίμετρο SIEMENS D500 γεωμετρίας Bragg-Brentano που διαθέτει μονοχρωμάτορα πυρολυτικού γραφίτη στη διαδρομή της περιθλώμενης δέσμης. Η τιμές τάσης και ρεύματος λειτουργίας της πηγής είναι 40kV/35mA. Η πηγή παραγωγής της μονοχρωματικής δέσμης είναι λυχνία Cu. Η μετρήσεις έγιναν με συνεχή σάρωση της περιοχής γωνιών από 20° έως 100°, με βήμα σάρωσης 0.03° και χρόνο σάρωσης 6sec το βήμα για την πλειονότητα των δειγμάτων. Κάποια δείγματα εξετάστηκαν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια, αυξάνοντας την χρονική διάρκεια κάθε βήματος στα 10sec, προκειμένου τα περιθλασιγράμματα τους να αναλυθούν με την μέθοδο Rietveld, η οποία απαιτεί όσο το δυνατό καλύτερη στατιστική (χρόνος/ γωνία θ).

Ορισμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Συμπυκνωμένης Ύλης του Τμήματος Φυσικής του Ε.Κ.Π.Α. Η πειραματική διάταξη εκεί αποτελείται από ένα περιθλασίμετρο Siemens D-5000 στο οποίο χρησιμοποιείται επίσης λυχνία Cu. Το κύριο γνώρισμα της διάταξης αυτής που αποτελεί τον βασικό λόγο μετρήσεων σε αυτή είναι η δυνατότητα λήψης περιθλασιγραμμάτων XRD σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 300K έως 400K. Αυτό επιτυγχάνεται προσαρμόζοντας στο γυάλινο δειγματοφορέα ένα βαθμονομημένο θερμοστοιχείο τύπου Kapton. Με την διέλευση ρεύματος έντασης 1 έως 60 mA, από τα άκρα του Kapton, θερμαίνεται το δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία.





Μέθοδος κρυσταλλογραφικής ανάλυσης Rietveld

Το διάγραμμα ακτίνων Χ είναι μια αποτύπωση των ενδοπλεγματικών αποστάσεων, μιας δομής, σε ένα γράφημα γωνίας – έντασης. Τα δεδομένα αυτά είναι εξαιρετικά χρήσιμα αλλά από μόνα τους, άνευ επεξεργασίας δεν προσδιορίζουν την δομή. Το ζητούμενο είναι μετά τον προσδιορισμό των ενδοπλεγματικών αποστάσεων η αναζήτηση της διευθέτησής τους στο χώρο. Για την επίλυση του προβλήματος έχουν αναπτυχθεί προγράμματα προσαρμογής, με την βοήθεια των οποίων προσεγγίζεται, μέσω διαφόρων υπό προσδιορισμό παραμέτρων μια υποθετική δομή, η οποία αποδίδεται σε ένα θεωρητικό διάγραμμα. Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται είναι σαφώς το πραγματικό διάγραμμα αλλά και γνωστές κρυσταλλογραφικές καρτέλες άλλων στερεών. Τα προγράμματα αυτά συμπεριλαμβάνουν όλους τους κρυσταλλογραφικούς κανόνες υπό μορφή μαθηματικών σχέσεων.

Η πιο γνωστή μέθοδος κρυσταλλογραφικής ανάλυσης είναι η μέθοδος Rietveld. Η μέθοδος αυτή λαμβάνει τα πειραματικά δεδομένα και με βάση τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων προσπαθεί να αποδώσει μια θεωρητική δομή που να δίνει ανακλάσεις όσο πιο κοντά στις πειραματικές. Ως στατιστική μέθοδος προσέγγισης των φαινομένων μικροδομής χρησιμοποιήθηκε η Voigt και πιο συγκεκριμένα η Pseudo-Voigt. Η Voigt είναι μια εξίσωση κατανομής πιθανοτήτων που

προκύπτει από την συνέλιξη των κατανομών Gauss και Lorenz. Η εξίσωση Pseudo-Voigt μιμείται το προφίλ της Voigt, αλλά αντί για την συνέλιξη των δυο γνωστών κατανομών (Gauss – Lorenz) χρησιμοποιείται ο γραμμικός συνδυασμός αυτών [78].

$$pV(x) = nL(x) + (1 - n)G(x)$$

Όπου

$$L(x) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{1 + \left(\frac{2x}{H}\right)^2}$$

και

$$G(x) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{ln2}{\pi}} exp\left[-\frac{2ln2}{H^2}x^2\right]$$

Ισχύει

$$\int_{-\infty}^{+\infty} pV(x)dx = 1$$

Το ολοκληρωτικό πλάτος της συνάρτησης pV(x) δίνεται από την σχέση:

$$\beta_{pV} = \frac{1}{pV(0)} = \frac{\pi H}{2n + (1 - n)\sqrt{\pi l n 2}}$$

με

$$FWHM_{G}^{2} = Utan^{2}\theta + Vtan\theta + W + G/cos^{2}\theta$$

και

$$FWHM_L = Xtan\theta + Y/cos\theta$$

Η προσέγγιση του πειραματικού γραφήματος, έχοντας ταυτοποιήσει το κρυσταλλογραφικό πλέγμα αναφοράς, μέσα από την βιβλιογραφία και γνωστές κρυσταλλογραφικές καρτέλες,

επιχειρείται με τις εξισώσεις κατανομής. Έτσι πέρα από τον προσδιορισμό του παράγοντα κλίμακας (scale factor) και των τιμών του πλέγματος (πλευρές a,b,c- γωνίες α,β,γ), εξετάζονται παράγοντες που σχετίζονται με το μέγεθος (size) των κρυσταλλιτών, ειδικά αν μιλάμε για νάνο κλίμακα, ή/και από τις παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (strain), προϊόν θερμικής επεξεργασίας ή μηχανικού στρες κατά την λειοτρίβηση (powder diffraction) και στις δυο αυτές περιπτώσεις οι κορυφές παραμορφώνονται και γίνονται πιο πλατειές [78]. Η ύπαρξη πεπλατυσμένων κορυφών για οποιονδήποτε από τους δυο παραπάνω λόγους, κάνει πολύ πιο περίπλοκη την ανάλυση ενός περιθλασιγράμματος XRD. Για αυτό η μέθοδος Rietveld έχει ως βασική αρχή, ότι κάθε σημείο μέτρησης θεωρείται ως μια ανεξάρτητη παρατήρηση.

Παρακάτω θα περιγραφεί πιο συγκεκριμένα ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η προσομοίωση και σύγκριση του πειραματικού XRD με το θεωρητικό διάγραμμα προϊόν της μεθόδου Rietveld. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήσαμε το πρόγραμμα FullProf, οπότε και η περιγραφή της μεθόδου, θα γίνει με βάση το συγκεκριμένο πρόγραμμα. Οι όποιες διαφορές, που μπορεί να αφορούν διαφορετικά προγράμματα θα επισημαίνονται.

Κατά την παραγωγή ενός μοτίβου (pattern) περίθλασης δείγματος σε μορφή πούδρας οι πληροφορίες καταγράφονται αριθμητικά από ένα σετ γωνιών σκέδασης, ή από χρόνο πτήσης (TOF, time of flight), που είναι ο χρόνος καταγραφής των νετρονίων σε περίπτωση περιθλασιμετρίας νετρονίων. Στην μελέτη αυτή χρησιμοποιείται περιθλασιμετρία ακτινών X, έτσι δεν θα αναφερθεί κάποια άλλη τεχνική σκέδασης. Στο πρόγραμμα FullProf οποιαδήποτε παράμετρος, καταγράφεται, ονομάζεται Τ. Συνήθως λοιπόν η πειραματική πληροφορία παρουσιάζεται σε δυο σειρές {T_i, y_i}, όπου i=1,...,n και y η καταγραφόμενη σχετική ένταση (intensity). Αν τα πειραματικά δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί ή τροποποιηθεί η πληροφορία πρέπει να έχει τρεις σειρές {T_i, y_i, σ_i} (σ είναι η τυπική απόκλιση του προφίλ της έντασης y), για να λειτουργήσει σωστά η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων. Το προφίλ μπορεί να μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις υπολογισμένες τιμές y_{calc,i} το i^{στό} βήμα, αθροίζοντας την συνεισφορά από τις γειτονικές ανακλάσεις Bragg και από το background, όπως περιγράφεται στην εξίσωση (1):

$$Y_{c,i} = \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h} I_{\varphi,h} \Omega (T_i - T_{\varphi,h}) + b_i \quad (1)$$

Όπου το διάνυσμα h(=H, ή = H+k) επισημαίνει τις ανακλάσεις Bragg, το φ δείχνει την προς εξέταση κρυσταλλική φάση και παίρνει τιμές από 1 έως τον αριθμό των φάσεων που μελετούνται και υπάρχουν στο μοντέλο. Στο FullProf ο όρος φάση είναι συνώνυμος της διαδικασίας που υπολογίζει τις ολοκληρωμένες εντάσεις $I_{\phi h}$. Αυτό περιλαμβάνει την φάση αυτή καθ' αυτή και επίσης την περίπτωση μαγνητικής συμβολής στην σκέδαση, όπου συνήθως αντιμετωπίζεται ως μια άλλη φάση. Η γενική έκφραση της έντασης $I_{\phi,h}$:

$$I_{\phi,h} = \{L A P C F^2\}_{\phi,h}$$
 (2)

Οι όροι των εξισώσεων (1) και (2) είναι:

- S_{ϕ} είναι ο Scale factor για την φάση φ
- L_h περιέχει τους παράγοντες Lorenz για πόλωση (polarization) και πολλαπλότητα (multiplicity)
- F_h είναι ο συντελεστής δομής
- A_h είναι η διόρθωση απορρόφησης (absorption correction)
- Ph είναι η εξίσωση προτιμητέου προσανατολισμού
- Ω είναι η συνάρτηση του προφιλ ανάκλασης που μοντελοποιεί τόσο φαινόμενα που αφορούν την διάταξη όσο και το δείγμα.
- C_h περιλαμβάνει ειδικές διορθώσεις (μη γραμμικότητας, αποτελεσματικότητας, ειδικές διορθώσεις απορρόφησης κ.α.)
- b_i είναι η ένταση του backround

Η μέθοδος Rietveld αποτελεί έναν εξευγενισμό μιας κρυσταλλικής δομής ελαχιστοποιώντας την σταθμισμένη τετραγωνισμένη διαφορά ανάμεσα στο παρατηρούμενο $\{y_i\}_{i=1,...,n}$ και στο υπολογισμένο γράφιμα $\{y_{calc,i}(\alpha)\}_{i=...,n}$. Η συνάρτηση που ελαχιστοποιεί την διαφορά αυτή είναι:

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} w_{i} \left\{ y_{i} - y_{calc,i}(\alpha) \right\} \right\}^{2} (3)$$

με το $w_i = 1/\sigma_i^2$, όπου το σ_i^2 να είναι η διακύμανση της παρατήρησης y_i . Το χ^2 στο πρόγραμμα FullProf αναφέρεται ως chi2.

Με μια επέκταση Taylor η μέθοδος Rietveld μπορεί να κάνει επαναληπτικές προσεγγίσεις της ελαχιστοποίησης του χ². Οι αλλαγές που είναι να εφαρμοστούν στις παραμέτρους σε κάθε κύκλο βελτίωσης του χ² λαμβάνονται επιλύοντας ένα γραμμικό σύστημα από εξισώσεις.

$$A\delta_{\alpha} = b$$
 (4)

όπου τα συστατικά, του πίνακα *p* x *p*, A και b στον αλγόριθμο Gauss-Newton και που χρησιμοποιούνται στο Fullprof δίνονται από τις:

$$A_{kl} = \sum_{i} wi(\partial y_{ci}(\alpha_0) / \partial \alpha_k) (\partial y_{ci}(\alpha_0) / \partial \alpha_1)$$
(5)
$$b_k = \sum_{i} wi(y_i - y_{ci}) (\partial y_{ci}(\alpha_0) / \partial \alpha_k)$$
(6)

Οι αλλαγές των παραμέτρων $\delta_{\alpha 0}$ λαμβάνονται λύνοντας τις κανονικές εξισώσεις και προστίθενται στις αρχικές παραμέτρους στον επόμενο κύκλο ελαχιστοποίησης $\alpha_1 = \alpha_0 + \delta_{\alpha 0}$. Οι νέες παράμετροι ορίζονται ως οι εκκινούσες του επόμενου κύκλου. Οι διαδικασία επαναλαμβάνονται έως ότου ικανοποιηθούν τα κριτήρια που έχει βάλει ο χρήστης. Οι τυπικές αποκλίσεις των προς προσαρμογή παραμέτρων, σε κάθε κύκλο επίλυσης, υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$\sigma(\alpha_k) = \left| \alpha_k \right| \sqrt{(A^{-1})_{kk} \chi_{\nu}^2} \quad (7)$$

όπου το μειούμενο χ² προσδιορίζεται από:

$$\chi_{\nu}^2 = \frac{\chi^2}{n-p} \ (8)$$

Το α_k είναι ο συντελεστής της κωδικής λέξης για την παράμετρο α_k. Σε μια κανονική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, ο συσχετισμός των δυο προφίλ βασίζεται στις σταθερές διακυμάνσεις της έντασης αυτών. Αυτή η προσέγγιση είναι κατάλληλη όταν τα στατιστικά στοιχεία είναι αρκετά ποιοτικά ώστε να θεωρηθεί ότι έχουν κατανομή κατά Gauss. Σε περιπτώσεις όπου η στατιστική δεν είναι τόσο καλή, προτιμάται η μέθοδος "maximum likelihood refinement". Αυτό ισοδυναμεί με τον υπολογισμό της διακύμανσης σύμφωνα με το μοντέλο αντί για την χρήση πειραματικών σταθερών διακυμάνσεων που δεν είναι καλά προσδιορισμένες σε περίπτωση κακής στατιστικής.

Στο FullProf δυο σετ από δείκτες υπολογίζονται, σύμφωνα με το νόημα του ακέραιου αριθμού n. Στο πρώτο σετ ο ακέραιος αριθμός n είναι ο συνολικός αριθμός σημείων που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία του refinement (n = NPTS – NEXC = total number of points in the pattern minus total number of exclude points). Στο δεύτερο σετ μόνο τα σημεία, όπου υπάρχει συνεισφορά Bragg, λαμβάνονται υπόψη. Ο ορισμός των δεικτών είναι ο ακόλουθος.

Profile factor:

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2}$$
(9)

Weighted Profile Factor:

$$R_p = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} (10)$$

Expected Weighted Profile Factor:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_{i} w_{i} y_{i}^{2}} \right]^{1/2} (11)$$

Goodness of fit indicator:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (12)$$

Reduced chi-square:

$$\chi_{\nu}^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2 = S^2 \ (13)$$

Bragg Factor:

$$R_{B} = 100 \frac{\sum_{h} |'I_{obs,h}' - I_{calc,h}|}{\sum_{h} |'I_{obs,h}'|}$$
(14)

Crystallographic R_F-Factor:

$$R_{f} = 100 \frac{\sum_{h} |'F_{obs,k}' - F_{calc,h}|}{\sum_{h} |'F_{obs,h}'|}$$
(15)

, όπου το n-p είναι ο αριθμός του βαθμού ελευθερίας. Η σημασία του n έχει δοθεί παραπάνω και το p είναι ο αριθμός των προς εξέταση παραμέτρων.

Τα πειραματικά σημεία στις εξαιρούμενες περιοχές δεν υπολογίζονται κατά τους υπολογισμούς. Συμβατικοί Rietveld R-Factors: cR_p, cR_{wp} υπολογίζονται όπως παραπάνω αλλά χρησιμοποιούνται διορθωμένα σημεία του υποβάθρου (corrected background points). Στους παρονομαστές η ποσότητα y_i αλλάζει σε y_i – b_i. Ο μαγνητικός R – Factor προσδιορίζεται σαν τον Bragg R_B – factor αλλά εφαρμόζεται στις μαγνητικές εντάσεις.

Η παρατηρούμενη ολοκληρωμένη ένταση `I_{obs,h}` είναι στην πραγματικότητα υπολογισμένη από την φόρμουλα Rietveld:

$$'I'_{obs,h} = I_{calc,h} \sum_{i} \left\{ \frac{\Omega(T_i - T_h)(y_i - b_i)}{(y_{c,i} - b_i)} \right\}$$
(16)

Η παραπάνω σχέση είναι ισοδύναμη, με μια αναλογική κατανομή της ολοκληρωμένης έντασης, σύμφωνα με το πραγματικό μοντέλο. Στη συνέχεια, εάν το μοντέλο περιέχει μια αυστηρά μηδενική ολοκληρωμένη ένταση για την ανάκλαση h ($I_{calc,h} = 0$), η παρατηρούμενη ολοκληρωμένη ένταση μηδενίζεται επίσης: $I_{obs,h} = 0$, ακόμα κι αν είναι προφανές ότι η $I_{obs,h}$ δεν είναι μηδενική από το πειραματικό σχέδιο. Αυτό έχει ως συνέπεια ότι οι ανακλάσεις με $I_{calc,h}$ = 0 δεν συμβάλλουν στον R - παράγοντα της εξίσωσης Bragg.

Τα προγράμματα που χρησιμοποιούν την μέθοδο Rietveld, π.χ. το Fullprof [79] δεν δίνει κάποια φυσική ερμηνεία αυτού που μελετάται, πραγματοποιεί μόνο μια φαινομενολογική προσέγγιση βάσει του μεγέθους και των παραμορφώσεων του πλέγματος ως παραμέτρους επίλυσης του προβλήματος ταύτισης των δυο XRD (πειραματικό - θεωρητικό). Για την ερμηνεία ο χρήστης θα πρέπει να συμβουλευτεί την βιβλιογραφία ανάλογα και με το τι αναμένει από το υλικό που μελετά.

Κεφάλαιο 4: Πειραματικά δεδομένα

Το σύστημα που μελετάται είναι το Ni_{50-x}Co_xMn_{25-y+z}(Cr/Cu)_ySn_{25-z}, το οποίο ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των κραμάτων Heusler. Ισχύει για τα x = (0, 5), y = (1, 2, 3) και z = (13, 14). Εξηγήθηκαν ανωτέρω οι λόγοι και το σκεπτικό του χαρακτηρισμού του συγκεκριμένου συστήματος τόσο σχετικά με τις ιδιότητες όσο και με την ρεαλιστική προσέγγιση για καθημερινές εφαρμογές, που αφορά πιο οικονομικά κράματα. Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν όλα τα πειραματικά δεδομένα καθώς και η πορεία της έρευνας. Αρχικά θα περιγραφεί το πρωτόκολλο παρασκευής και πως αυτό επηρεάζει την διαλυτότητα και τις ιδιότητες των υλικών. Στην συνέχεια θα περιγραφούν εκτενώς η διαλυτότητα των στερεών διαλυμάτων, οι μαγνητικές ιδιότητες τους αλλά και η κρυσταλλογραφία αυτών.

Χρονικό παρασκευής κραμάτων και πειραματικών τεχνικών

Στην πρώτη απόπειρα παρασκευής κραμάτων, μετά από κάποιες πρώτες δοκιμές, παρασκευάστηκε μια πρώτη σειρά δειγμάτων με βάση την στοιχειομετρία 39-11. Η γενική στοιχειομετρία είναι: Ni_{50-x}Co_xMn_{39-y}(Cr ή Cu)_ySn₁₁, όπου x = 0, 5 και y = 1, 2, 3. Στην συνέχεια και για λόγους που θα περιγραφούν παρακάτω παρασκευάστηκε το κράμα Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂ μαζί με τους αντικαταστάτες του όπως και στην σειρά 39-11, επαναλαμβάνοντας και κάποια από τα κράματα της πρώτης.

Μετά την παρασκευή και της σειράς 38-12 και στην προσπάθεια να ερμηνευτούν κάποια αποτελέσματα παρασκευάστηκαν τα παρακάτω κράματα:

- $Ni_{50-x}Co_xMn_{38}Sn_{12-y}(Cr \, \eta \, Cu)_y, x=[0,5], y=[0,1,2,3]$
- $Ni_{50-x}Co_xTi_{38-y}(Cr \,\dot{\eta} \,Cu)_ySn_{12}, x=[0,5], y=[0,1,2,3]$
- $Ni_{50-x}Co_xMn_{38-y-z}(Cr \, \eta \, Cu)_yTi_zSn_{12}, z=[1,4]$
- $Ni_{50-x}Co_xMn_{38-y-z}(Cr \, \eta \, Cu)_yV_zSn_{12}, z=[1,4]$
- $Ni_{50}Ti_{25+y}Sn_{25-y}$, y=[0,2,5,7]
- Επίσης έγιναν κάποιες δοκιμές στην θερμική επεξεργασία όπως προσθήκη ή όχι αδρανούς, αργή ψύξη μετά την θέρμανση αλλά ερευνήθηκαν τα κράματα και as made (χωρίς καμία θερμική επεξεργασία).

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές:

• Παρατήρηση μέσω SEM (EDAX – EDS, BSED, INN ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)

- Κρυσταλλογραφική ανάλυση (XRD, INN ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)
- Ανάλυση μέσω Rietveld (FullProf)
- Μετρήσεις θερμιδομετρίας και μαγνήτισης με σταθερό πεδίο 1000e (DTA TGM, INN ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)
- Μαγνητικές μετρήσεις συναρτήσει του πεδίου ή της θερμοκρασία (VSM, Τμήμα Φυσικής Αριστοτέλειο Παν. Θεσσαλονίκης) (PPMS, INN ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)

Πρωτόκολλο παρασκευής μεταλλικών κραμάτων (Τήξη βολταϊκού τόξου, θερμική επεξεργασία)

Μελετάται ένα δύσκολο σύστημα στερεών διαλυμάτων, με 3 έως 5 κραματικά στοιχεία, με πολύ οριακή διαλυτότητα και σημείο κρυσταλλικού μετασχηματισμού πολύ κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Τα δεδομένα αυτά κάνουν πολύ κρίσιμη την διαδικασία παρασκευής, κάτι που επιβεβαιώθηκε κατά τις πρώτες απόπειρες παρασκευής δειγμάτων.

Το αρχικό πρωτόκολλο που ακολουθούνταν ήταν εκείνο που κατέστη δυνατό να εξαχθεί από την βιβλιογραφία καθώς και από συναδέλφους στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Η βιβλιογραφία και ειδικά το κομμάτι που αφορά τις δημοσιευμένες, σε περιοδικά, εργασίες, κρίνεται ελλιπής καθώς η πληροφορία που αφορά τις λεπτομέρειες παρασκευής τέτοιων κραμάτων είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα πολλές φορές να γίνεται δύσκολη ακόμα και η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Παρακάτω λοιπόν καταγράφεται το χρονοδιάγραμμα παρασκευής, τα προβλήματα που συναντήθηκαν και οι επιλογές που έγιναν ώστε αυτά να ξεπεραστούν.

Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε, με 4 διαδοχικές τήξεις για επίτευξη ομοιογένειας [80], σε φούρνο βολταϊκού τόξου ενός ηλεκτροδίου, παρουσία Ar, ενώ κατά την ανόπτηση το υλικό τοποθετούνταν σε αμπούλα χαλαζία και μετά το πέρας αυτής βάφονταν σε κρύο νερό. Η ανόπτηση γινόταν σε φούρνο θερμικής επεξεργασίας για 4 μέρες στους 900 °C [81]. Κατά την βαφή σε νερό η αμπούλα σπαζόταν αμέσως προκειμένου να επιτευχθεί όσο το δυνατό πιο έντονη απαγωγή θερμότητας [37, p. 655]. Στα επόμενα στάδια ανεξάρτητα αν παρατηρούνταν διάβρωση ή σκουριά τα δείγματα δεν καθαρίζονταν επιφανειακά με λείανση, παρά αφαιρούνταν με κόφτη. Αυτό γινόταν για να αποφευχθεί ο κίνδυνος μετάβασης φάσης καθώς η θερμοκρασία μετάβασης είναι πολύ κοντά στην θερμοκρασία δωματίου.

Ένα σημαντικό κομμάτι της διαδικασίας είναι ο προσδιορισμός της περίσσειας Mn καθώς τόσο κατά την τήξη στον βολταϊκό φούρνο όσο και κατά την θερμική επεξεργασία εξαχνώνεται. Η ποσότητα της περίσσειας διαπιστώθηκε ότι μπορεί να αλλάξει ανάλογα με το πρωτόκολλο παρασκευής και είναι υποκειμενικό τόσο όσον αφορά την πειραματική διάταξη (ποιότητα και στάνταρ κάθε συσκευής) αλλά όσον αφορά και την μέθοδο που ακολουθεί κάθε ερευνητής με βάση τις δυνατότητες και τις επιλογές που έχει στο εργαστήριο του.

Κατά τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχε καλή ομοιογένεια σε κάποια δείγματα. Χαρακτηριστικές ήταν κάποιες μετρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) όπου διαπιστώθηκε ότι υπήρχαν δείγματα που είχαν παραμείνει εντός τους αδιάλυτα κομμάτια Ni (Φωτογραφία 7). Σε άλλες περιπτώσεις παρατηρήθηκε παρουσία 2^{ης} στοιχειομετρικής φάσης, αλλά αυτή δεν εμφανιζόταν στο σύνολο του δείγματος, παρά μόνο σε μεμονωμένα σημεία.

Λόγω των παραπάνω έγιναν πιο εντατικές μετρήσεις στοιχειομετρίας μέσω EDAX στο SEM. Οι μετρήσεις έγιναν σε τυχαία σημεία του κάθε δείγματος, όπου διαπιστώθηκε ότι κάποια υλικά είχαν αποκλίσεις κάποιες φορές και άνω του 2%. Με το σφάλμα της διάταξης να είναι 1%. Με βάση τα παραπάνω αποφασίστηκε ότι το μέχρι τώρα πρωτόκολλο παρασκευής έχει μεγάλο βαθμό τυχαιότητας στην ομοιογένεια και κατ' επέκταση στην διαλυτότητα των κραμάτων.



Φωτογραφία 7: Αδιάλυτο κομμάτι Νι αριστερά. Περιορισμένη -τυχαιά εμφάνιση 2^{ης} φάσης δεξιά.

Δυο πράγματα κρίθηκαν σημαντικά κατά την δημιουργία ενός στάνταρ πρωτοκόλλου. Το 1° αφορά την πλήρη διαλυτοποίηση των επιμέρους στοιχείων του κράματος και την ομοιογένεια αυτού. Το 2° αφορά την ορθή πρόβλεψη της εξάχνωσης του Mn.

Όσο αφορά το 1° μετά από δοκιμές είναι απαραίτητα 6 διαδοχικά λιωσίματα στον φούρνο βολταϊκού τόξου, αντί για 4. Αυτό οδήγησε στην πλήρη διαλυτοποίηση όλων των κραματικών στοιχείων και εξαφάνισε την 2^η φάση από εκείνα τα δείγματα που ήταν στα όρια της διαλυτότητας και είχαν ανισοκατανομή αυτής στο σύνολο του δείγματος.

Σχετικά με την εξάχνωση του Mn τρεις παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη. Το πλήθος των λιωσιμάτων, η παραμονή στο φούρνο κατά την θερμική επεξεργασία και οι συνθήκες τις αμπούλας ανόπτησης. Είναι εύκολα κατανοητό ότι τα περισσότερα λιωσίματα και η μεγαλύτερη παραμονή στο φούρνο θερμικής κατεργασίας αυξάνουν την εξάχνωση του Mn. Ένας παράγοντας που μπορεί να μετριάσει την εξάχνωση είναι οι συνθήκες της αμπούλας χαλαζία. Είναι δεδομένο ότι πρέπει να περιοριστεί η παρουσία οξυγόνου εντός αυτής για να μην υπάρξει οξείδωση του δείγματος. Από εκεί και πέρα όμως κομβική είναι η τελική πίεση εντός της αμπούλας. Όσο χαμηλότερη είναι η πίεση τόσο πιο έντονη θα είναι η εξάχνωση [82]. Έτσι η αμπούλα σφραγίστηκε με παρουσία αδρανούς αερίου πίεσης 0,6bar για τον περιορισμό της υποπίεσης που θα οδηγούσε σε πιο έντονη εξάχνωση του Mn.

Η παρουσία αδρανούς βοήθησε και σε ένα ακόμα σημείο. Αυτό αφορά το στάδιο του σφραγίσματος της αμπούλας χαλαζία όπου υπάρχει ο κίνδυνος να τρυπήσει, προς το εσωτερικό της, καθώς ο χαλαζίας μαλακώνει από την φλόγα (ασετιλίνης – οξυγόνου) ενώ εντός της (χωρίς την παρουσία του αδρανούς) επικρατεί συνθήκη υψηλού κενού. Έτσι με την παρουσία πίεσης 0.6 bar αδρανούς γίνεται πιο εύκολη η διαδικασία σφραγίσματος. Η πίεση περιορίστηκε στα 0.6 bar καθώς υπάρχει κίνδυνος να σπάσει η αμπούλα κατά την παραμονή της στους 900C° λόγω αύξησης της πίεσης.

Το ποσοστό περίσσειας Mn με το νέο πρωτόκολλο και βάση δοκιμών είναι 6% τις αρχικής ποσότητας Mn. Στο προηγούμενο πρωτόκολλο το ποσοστό ήταν στο 4%. Η τάυτιση που παρατηρείται ποσοτικά μεταξύ πλήθους λιωσιμάτων και ποσοστού περίσσειας δεν πρέπει να θεωρηθεί κανόνας. Η αναλογία ισχύει για τα όρια που διερευνήθηκαν και με συγκεκριμένες τις υπόλοιπες συνθήκες παρασκευής.

Αρχικό πρωτόκολλο	2ο πρωτόκολλο
Ζύγιση των επιμέρους στοιχείων 4%	Ζύγιση των επιμέρους στοιχείων 6%
περίσσεια Mn	περίσσεια Mn
4 τήξεις στον φούρνου βολταϊκού	6 τήξεις στον φούρνου βολταϊκού
τόξου	τόξου
Τοποθέτηση του υλικού σε αμπούλα χαλαζία υπό κενό	Τοποθέτηση του υλικού σε αμπούλα χαλαζία σε περιβάλλον αδρανούς αερίου (0.6 bar)
Παραμονή σε φούρνο για 4 μέρες	Παραμονή σε φούρνο για 4 μέρες
στους 900°C	στους 900°C
Βαφή της αμπούλας σε κρύο νερό με	Βαφή της αμπούλας σε κρύο νερό με
άμεση θραύση αυτής	άμεση θραύση αυτής

Πίνακας 4: Συγκριτική παρουσίαση των δυο πρωτοκόλλων παρασκευής.

Τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν αφορούν αποκλειστικά την διάταξη του εργαστηρίου στο INN, με τις συνθήκες και τις δυνατότητες που αυτή έχει. Παρόλα αυτά κατευθυντήριες γραμμές, όσο αφορά την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε αναδείχθηκαν επαρκώς.

Διαλυτότητα Στερεών Διαλυμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και των δυο σειρών, από την παρατήρηση των κραμάτων στο SEM, με στόχο την επιβεβαίωση της στοιχειομετρίας αλλά και την διερεύνηση πιθανής παρουσίας 2^{ης} στοιχειομετρικής φάσης.

Sample	phases		Stoichiometry					
Ni50Mn38Sn12	single	Sample % 2 nd			Seco	ndary ph	nase ±%	
Ni50Mn37Cr1Sn12	single		phase	Ni	Со	Mn	Sn	Cr/Cu
Ni50Mn36Cr2Sn12	single	Ni50Mn35Cr3Sn12	1.85%	4.12		-2.79	-10.36	9.03
Ni50Mn37Cu1Sn12	single	Ni45Co5Mn36Cr2Sn12	5.70%	-4.57	7.92	1.76	-10.45	6.86
Ni50Mn36Cu2Sn12	single	Ni45Co5Mn35Cr3Sn12	13.10%	-3.7	6.91	-0.28	-10.65	7.72
Ni50Mn35Cu3Sn12	single	Ni45Co5Mn35Cu3Sn12	5.34%	0.81	6.01	2.71	-9.51	2.03
Ni45Co5Mn37Cr1Sn12	single	Ni50Mn36Cr3Sn11	8.30%	4.35		-2.47	-9.18	8.29
Ni45Co5Mn37Cu1Sn12	single	Ni45Co5Mn37Cr2Sn11	11.99%	-3.85	6.57	0.83	-9.59	6.04
Ni45Co5Mn36Cu2Sn12	single	Ni45Co5Mn36Cr3Sn11	13.72%	-5.76	5.23	-0.88	-9.02	9.44
Ni45Co5Mn38Sn12	single	Ni45Co5Mn37Cu2Sn11	8.50%	1.94	5.82	-0.73	-8.4	1.4
Ni50Mn39Sn11	single	Ni45Co5Mn36Cu3Sn11	7.12%	1.94	5.08	-1.43	-8.91	2.32
Ni50Mn38Cr1Sn11	single							
Ni50Mn37Cr2Sn11	single							
Ni50Mn38Cu1Sn11	single							
Ni50Mn37Cu2Sn11	single							
Ni50Mn36Cu3Sn11	single							
Ni45Co5Mn39Sn11	single							
Ni45Co5Mn38Cr1Sn11	single							
Ni45Co5Mn38Cu1Sn11	single							

Πίνακας 5: Τα δείγματα των σειρών 38-12 και 39-11 σε σχέση με την ύπαρξη ή όχι 2^{ης} στοιχειομετρικής φάσης. Αριστερά τα δείγματα που δεν παρουσίασαν, δεξιά τα δείγματα που είχαν 2^η φάση και το ποσοστό αυτής.

Τα εργαλεία του SEM που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό ήταν, το EDAX,για την στοιχειομετρική ανάλυση και ο BSED για την παρατήρηση ύπαρξης ή μη 2^{ης} στοιχειομετρικής φάσης. Αναλυτικά τα αποτελέσματα των υλικών με γενική στοιχειομετρία Ni_{50-x}Co_xMn_{39/38-y}(Cr ή Cu)_ySn_{11/12} φαίνονται στον Πίνακας 5.

Παρατηρείται ότι κατά την προσπάθεια προσθήκης στοιχείων αντικατάστασης το υλικό πάνω από κάποια όρια εμφάνισε 2^η φάση. Σε όλα τα δείγματα που παρουσιάζεται 2^η φάση (grey spots, Φωτογραφία 8) ανεξαρτήτως στοιχείων αντικατάστασης, η δεύτερη φάση έχει μειωμένο Sn από 11-12% στο 1-2%. Στα υπόλοιπα στοιχεία δεν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση, πέρα από κάποια περιορισμένα μοτίβα όπως για παράδειγμα στα δείγματα με Co και Cr, το Ni πέφτει ενώ στα αντίστοιχα με Co και Cu μένει σταθερό ή αυξάνεται.

Στα βασικά δείγματα χωρίς καμία προσθήκη ή μόνο με την προσθήκη 5% Co δεν εμφανίστηκε 2^η φάση. Στα δείγματα με μοναδικό στοιχείο αντικατάστασης τον Cu ή το Cr παρουσιάστηκε περιορισμένη 2^η φάση (Φωτογραφία 9). Η διαλυτότητα στα δείγματα με Cu είναι ελαφρώς διευρυμένη.



Φωτογραφία 8: Το δείγμα Ni50Mn36Cr3Sn11 στο SEM με BSED. Διακρίνονται τα γκρι σημεία που αποτελούν την 2η φάση με απουσία Sn. Τα σκούρα μαύρα σημεία είναι ατέλειες κατά την προετοιμασία-λείανση του υλικού.



Φωτογραφία 9, 10: Αριστερά Co5% και Cr2% και δεξιά Co5% και Cr3% (39-11). Σαφής αύξηση της 2ης φάσης.

Με την προσθήκη Co τα όρια διαλυτότητας του κράματος μειώνονται (Φωτογραφία 9), κάτι που δεν επηρεάζει την συμπεριφορά των Cr ή Cu, καθώς για τον Cu τα όρια είναι μεγαλύτερα, όπως παρατηρήθηκε και στα κράματα χωρίς Co. Είναι γεγονός ότι με την αύξηση του ποσοστού (Cr/Cu) αυξάνεται και το ποσοστό της 2^{ης} φάσης.



Φωτογραφία 11: Το δείγμα Ni45Co5Mn36Cu3Sn11.

Με βάση τα δείγματα των δυο σειρών και 4 παραδείγματα, που παρουσιάζονται παρακάτω, θα συζητηθεί η παρουσία της 2^η φάσης.

Παράδειγμα 1:

Το δείγμα $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ παρασκευάστηκε δυο φορές γιατί στην πρώτη έγινε λάθος με το Mn και αντί για 39% προέκυψε 36%. Το κράμα αυτό παρουσίασε 2^η φάση ενώ το αντίστοιχο με Mn 39% δεν παρουσίασε. Επίσης 2^η φάση δεν παρουσίασε ούτε το δείγμα $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Sn_{13}$.

Παράδειγμα 2:

Στο δείγμα με στοιχειομετρία Ni₄₅Co₅Mn₃₇Cu₂Sn₁₁ και με το πρώτο πρωτόκολλο παρασκευής, παρατηρήθηκε 2^{η} φάση, αλλά υπήρχε μεγάλη ανισοκατανομή αυτής. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από μια ανισοκατανομή που παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις EDX στην γενική στοιχειομετρία. Υπήρχαν σημεία που υπήρχε πυκνή δεύτερη φάση και άλλα που η συγκέντρωση της ήταν πιο αραιή (Φωτογραφία 12). Δοκιμαστικά και με γνώση ότι σε επόμενη θέρμανση στου δείγματος θα υπάρξει εκ νέου εξάχνωση Mn, το δείγμα υποβλήθηκε σε δεύτερη θερμική επεξεργασία με στόχο να ομογενοποιηθεί στοιχειομετρικά το υλικό. Πράγματι διαπιστώθηκε, ομοιογένεια στο σύνολο της εξεταζόμενης επιφάνειας καθώς και μείωση του Mn από 35 σε 27%. Αυτό όμως που είχε ενδιαφέρον ήταν ότι διαπιστώθηκε ακραία αύξηση της δεύτερης φάσης του υλικού πάνω από 50% Φωτογραφία 13.



Φωτογραφία 12: Ανισοκατανομή 2^{ης} φάσης στο κράμα Ni45Co5Mn37Cu2Sn11. Οι φωτογραφίες είναι από το ίδιο δείγμα σε άλλες περιοχές αυτού.



Φωτογραφία 13: Τελική εικόνα του δείγματος μετά την 2^η θερμική επεξεργασία. Είναι ξεκάθαρη ή αύξηση της 2^{ης} φάσης. Παράδειγμα 3:

Υπήρξαν περιπτώσεις όπου η αμπούλα χαλαζία έσπασε κατά την παραμονή της στο φούρνο θερμικής επεξεργασίας. Στα δείγματα που συνέβη αυτό παρατηρήθηκε μια επιφανειακή οξείδωση (50μm) και ένας περιμετρικός σχηματισμός με έντονη 2^η φάση που προοδευτικά μειώνεται προς το εσωτερικό του δείγματος (150-200μm) όπως φαίνεται στην Φωτογραφία 14 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Η σκουριά είναι η ακανόνιστη και τραχιά επιφάνεια στο εξωτερικό του δείγματος η οποία είναι ορατή και με γυμνό μάτι. Στην συνέχεια παρατηρείται ένα ανοιχτό γκρι στρώμα το οποίο ακολουθείται από ένα σκούρο γκρι. Αμέσως μετά έρχεται μια σταδιακή ανάμειξη αυτών των δυο με το σκούρο γκρι να φθίνει και μετά από περίπου 200μm εξαφανίζεται τελείως.



Φωτογραφία 14: Η σκούρα τραχιά περιοχή, με πάχος περίπου 50μm, είναι το υλικό οξειδωμένο. Το μη οξειδωμένο υλικό ξεκινάει από την ανοιχτή γκρι περιοχή αμέσως μετά την οξειδωμένη στρώση.

Εφαρμόζοντας την μέθοδο στοιχειομετρικής ανάλυσης EDAX στο SEM σε 4 περιοχές, όπως φαίνεται στην Φωτογραφία 15, παρατηρήθηκε προοδευτική αύξηση του Mn από έξω προς τα μέσα όπως αναμενόταν (Σχήμα 23). Στην ανοιχτή γκρι επιφάνεια μετρείται Mn τις τάξης του 2% και Sn 23%, ενώ η σκούρα γκρι έχει 16% Mn και 9% Sn. Στην ανάμεικτη επιφάνεια διαπιστώνεται σταδιακή αύξηση του Mn μέχρι τα επιθυμητά ποσοστά (39-11) στο κύριο κομμάτι του δείγματος, όπου και δεν διαπιστώνεται 2^η φάση.



Φωτογραφία 15: Διακρίνονται οι περιοχές που εφαρμόστηκε η μέθοδος EDAX. Σημείωση: οι πολύ σκούρες μαύρες περιοχές είναι σπασίματα, αδιάφορα ως προς την στοιχειομετρική ανάλυση.



Σχήμα 23: Παρουσιάζεται η αλλαγή στην στοιχειομετρία των τριών βασικών στοιχειών κρυστάλλωσης στο δείγμα Ni50Mn30Sn11 ακολουθώντας μια πορεία από την επιφάνεια προς το κέντρο του δείγματος.

Αρχικά να επισημανθεί ότι δεν μπορεί να δειχθεί με ακρίβεια στο SEM – BSED τι στοιχειομετρίες και πόσες φάσεις συναντώνται. Για την διερεύνηση αυτή χρειάζεται ένα μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM), όπου πέρα από στοιχειομετρική ανάλυση μπορεί να ληφθεί πληροφορία για την διάταξη των ατόμων στο χώρο (SAED), δεδομένα τα όποια πολύ εύκολα θα ξεκαθάριζαν το τοπίο σε σχέση με τα υλικά και τις φάσεις που παρατηρούνται. Με την βοήθεια του ΤΕΜ θα μπορούσαν να γίνουν δειγματοληπτικές σημειακές

αναλύσεις στοιχειομετρίας και κρυσταλλογραφικής μελέτης, με ορισμένο βήμα γραμμικό ή μη από την εξωτερική επιφάνεια προς το κέντρο του δείγματος.

Δεν είναι κομμάτι της μελέτης η διερεύνηση του κράματος σε οποιαδήποτε στοιχειομετρία, παρόλα αυτά φάνηκε ότι η μείωση του Mn, στο συγκεκριμένο στερεό διάλυμα, οδηγεί στην δημιουργία υλικών με δυο στοιχειομετρικές φάσεις. Στον Πίνακας 6 παρουσιάζονται αριθμητικά η στοιχειομετρίες των περιοχών της Φωτογραφία 15. Οι γκρι σκούρες περιοχές είναι φτωχές σε Sn ενώ οι γκρι ανοιχτές πλησιάζουν την επιθυμητή-κυρίαρχη φάση, με κάθε επιφύλαξη για το τι είναι κυρίαρχο σε αυτή την περιοχή.

	Ni	Mn	Sn
white part outer part of 2 phase	61.93	15.41	22.66
region			
grey part outer part of 2 phase	77.18	16.65	6.16
region			
white part inner part of 2 phase	53.71	33.88	12.41
region			
grey spot inner part of 2 phase	64.42	32.94	2.64
region			

Πίνακας 6: Οι σκούρες γκρι περιοχές δεν έχουν Sn. Οι περιοχή μελέτης που αναφέρεται το διάγραμμα είναι μόνο η περιοχή που οι δυο φάσεις είναι αναμειγμένες.

Το ίδιο παρατηρήθηκε και σε δείγματα που δεν έγινε τέλεια λείανση κατά την προετοιμασία τους για το SEM. Σε αυτά δεν παρατηρήθηκε 2^η φάση παρά μόνο περιμετρικά των περιοχών που είχαν σπάσει σε βάθος και δεν είχαν λειανθεί τελείως (Φωτογραφία 16).



Φωτογραφία 16: Οι σκούρες μαύρες περιοχές είναι τα σημεία που δεν λειάνθηκαν, περιμετρικά αυτών παρατηρείται το ανοιχτόχρωμο γκρι bkg και εντός τους τις σκούρες γκρι γραμμές οι οποίες είναι η 2^η φάση.

Τα σημεία που δεν έχουν λειανθεί καλά, δεν έχουν πρακτικά αποκαλύψει το κυρίως υλικό. Άρα οι περιοχές γύρω από αυτά τα σημεία είναι πολύ κοντά στην επιφάνεια και έχουν επηρεαστεί από την εξάχνωση. Πράγματι οι μετρήσεις EDAX έδειξαν ότι οι περιοχές αυτές είναι φτωχές σε Mn, συγκριτικά με το υπόλοιπο δείγμα το οποίο ακολουθεί την αναμενόμενη στοιχειομετρία. Οι περιοχές αυτές έχουν 32-33% Mn ενώ θα έπρεπε να έχουν 36% στο σύνολο του κράματος.

Παράδειγμα 4:

Το τελευταίο παράδειγμα αφορά ένα δείγμα με στοιχειομετρία $Ni_{47}Co_6Mn_{35}Sn_{12}$ το οποίο παρασκευάστηκε, με την μέθοδο κάθετης ιοντοβολής σε λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου, στα πλαίσια ενός ερευνητικού έργου [83]. Το δείγμα αυτό δεν παρουσίασε 2^{η} φάση και έχει υψηλή ομοιογένεια όσον αφορά την στοιχειομετρία. Για να δοκιμαστεί ακριβώς αυτήν την συνθήκη, δηλαδή το κατά πόσο επηρεάζεται το κράμα ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής, επιλέχθηκε να παρασκευαστεί σε φούρνο βολταϊκού τόξου. Το δείγμα παρουσίασε έντονη 2^{η} φάση παρόλο που διαπιστώθηκε εκτεταμένη στοιχειομετρική ομοιογένεια (Φωτογραφία 17). Άρα θερμοδυναμικά διευρύνθηκαν τα όρια διαλυτότητας του κράματος με την μέθοδο sputtering.

Αυτή η συζήτηση σχετικά με την μέθοδο παρασκευής αναδείχθηκε και στις θεωρητικές ενότητες και δεν αφορά μόνο τα όρια διαλυτότητας αλλά και το σύστημα κρυστάλλωσης καθώς και τις ιδιότητες του κράματος.





Όταν εξετάζεται θερμοδυναμικά η διαλυτότητα ενός κράματος, εξετάζεται ως σύστημα και όχι μεμονωμένα το κάθε συστατικό. Δεν εξετάζεται αν το Cr διαλυτοποιείται στο σύστημα NiMnSn. Αντίθετα εξετάζεται αν το σύστημα Ni_xMn_yCr_zSn_k, στις αναλογίες x,y,z,k, υφίσταται ή όχι. Ένα διάγραμμα φάσης τεσσάρων συστατικών, είναι εξαιρετικά δύσκολο να κατασκευαστεί σε όλο το φάσμα των περιεκτικοτήτων και δεν αποτελεί στόχος του διδακτορικού. Για αυτό το λόγο σε πολλές περιπτώσεις επιχειρείται να προβλεφθεί η ύπαρξη ή όχι ενός κράματος ή να κατανοηθεί και να περιγραφεί ο μηχανισμός που οδηγεί στην δημιουργία ή όχι 2^{ης} φάσης. Σε αυτή την προσπάθεια θα χρησιμοποιηθούν οι εμπειρικοί κανόνες Hume-Rothery (H-R) καθώς και κοντινά παραδείγματα από την βιβλιογραφία.

Από τα μέχρι τώρα παραδείγματα και κράματα μελέτης προκύπτει ότι, κατά την μείωση του Mn είτε αυτό αφορά την προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης, είτε την εξάχνωση του, η διαλυτότητα του κράματος μειώνεται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση 2^{ης} φάσης. Επίσης κατά την προσθήκη Co η διαλυτότητα του κράματος πέφτει σημαντικά, αλλά αυτό δεν επηρεάζει την συμπεριφορά των άλλων στοιχείων αντικατάστασης. Εννοώντας ότι το Cr διαλύεται δυσκολότερα στο κράμα έναντι του Cu είτε υπάρχει Co είτε όχι. Η μόνη περίπτωση που δεν επιβεβαιώνεται η σημαντικότητα του Mn είναι αυτή της σύγκρισης των δυο σειρών μεταξύ τους.

όρια, κάτι που στα δείγματα με Co δεν επιβεβαιώνεται καθώς το δείγμα με Co₅Cu₂ στην σειρά αυτή είχε 2^η φάση ενώ στην 38-12 όχι. Στα δείγματα χωρίς Co δεν παρατηρείται διαφορά.

Η συμπεριφορά του Co σε σχέση με την διαλυτότητα δεν θα διερευνηθεί καθώς ο αρχικός σχεδιασμός περιελάμβανε κράματα μόνο με 5% Co, οπότε η εξέταση του θα απομακρυνόταν πολύ από τις στοιχειομετρίες μελέτης. Αντίθετα για τα Cr/Cu υπάρχουν ήδη αρκετά δείγματα, ενώ βασικότερο είναι να διερευνηθούν αυτά καθώς αντικαθιστούν το Mn το οποίο είναι υπεύθυνο για της αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο πλέγμα, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [47] και που στόχος της μελέτης είναι να ενισχυθούν.

Κατά την παρατήρηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα τέσσερα κριτήρια των Hume – Rothery. Το κριτήριο του συστήματος κρυστάλλωσης δεν θα εξεταστεί καθώς όλα τα στοιχεία έχουν κοινό σύστημα κρυστάλλωσης. Ούτε για την ατομική ακτίνα θα γίνει κάποια αναφορά παρά μόνο για τον Sn του οποίου ο ρόλος θα εξεταστεί χωριστά. Τα κριτήρια που φαίνεται να κάνουν της διαφορά και που επηρεάζουν τον μεταλλικό δεσμό είναι τα ηλεκτρόνια σθένους και η ηλεκτραρνητικότητα.

Η ηλεκτραρνητικότητα είναι παράγοντας που οδηγεί ή όχι σε ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο μεταλλικός δεσμός περιγράφεται από ένα κινούμενο αρνητικά φορτισμένο νέφος (ηλεκτρόνιων) το οποίο περικλείει θετικά φορτισμένα σώματα (πυρήνες) με σταθερές θέσεις στο χώρο [81,82]. Η μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ενδέχεται να δημιουργήσει ενδομεταλλικές ενώσεις ή να δημιουργεί ανισοκατανομή φορτίων στο πλέγμα και αποσταθεροποίηση αυτού. Κατά την εξέταση της διαλυτότητας παρακάτω, αναφορά στην ηλεκτραρνητικότητα θα γίνεται ως "διαφορά ηλεκτραρνητικότητας".

Τα ηλεκτρόνια σθένους είναι πιο περίπλοκα καθώς η αύξηση του πλήθους αυτών μπορεί να ισχυροποιεί το πλέγμα, όπως παρατηρείται μέσω της αναλογίας e/a στο Σχήμα 8, όπου η αύξηση των ηλεκτρονίων σταθεροποιεί το κράμα και αυξάνει την θερμοκρασία μετασχηματισμού. Βέβαια σε αυτό το διάγραμμα φάσης, δεν εξετάζεται η διαλυτότητα αλλά η θερμοκρασία μετάβασης, ωστόσο είναι παράγοντας που δεν μπορεί να αγνοηθεί όπως αναφέρθηκε στην θεωρία ζωνών καθώς η αύξηση των e επηρεάζει το πλέγμα. Όμως σύμφωνα με τους κανόνες H-R το σθένος οφείλει να είναι ίδιο κάτι που στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι εφικτό άρα εξετάζονται βάση της διαφοράς σθένους. Η διαφορά σθένους ενδέχεται ως παράγοντας

91

σταθερότητας να μην συμφωνεί με την αύξηση του σθένους, οπότε δεν είναι πολύ ξεκάθαρο με ποιο τρόπο το σθένος επηρεάζει το πλέγμα για αυτό σε κάθε περίπτωση θα συζητούνται και τα δυο.

Για την αξιολόγηση των παραπάνω υπολογίστηκε η πιθανότητα να είναι διπλανά τα Ni-Mn, Ni-Sn, Mn-Sn κ.τ.λ. και αυτή η πιθανότητα πολλαπλασιάστηκε με την διαφορά είτε της ηλεκτραρνητικότητας είτε του σθένους και στην συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος αυτών.

Στοιχείο	Μέγεθος ατόμου (ακτίνα σε Angstrom)	Ηλεκτρ- αρνητικότητα Pauling	κρυσταλλική δομή	Σθένος
Ті	1.4	1.54	BCC-Hex/nal	4
V	1.35	1.63	BCC	5
Cr	1.4	1.66	BCC	6
Mn	1.4	1.55	BCC	7
Со	1.35	1.88	BCC-Hex/nal	9
Ni	1.35	1.91	BCC-FCC	10
Cu	1.35	1.9	BCC-FCC	1
Sn	1.45	1.96	BCC-BCT	4

Πίνακας 7: Τα ατομικά χαρακτηριστικά των στοιχείων που διερευνώνται.

Με γνώμονα τώρα τους κανόνες και εξετάζοντας τα κράματα των δυο σειρών, κατά την προσθήκη Cu ή Cr, μειώνεται η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας καθώς και τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια, αλλά η διαφορά σθένους ενισχύεται. Η μείωση της ηλεκτραρνητικότητας ευνοεί την διαλυτότητα, ενώ η διαφορά των ηλεκτρόνιων σθένους ενισχύεται, κάτι που αποσταθεροποιεί το κράμα. Επίσης το πλήθος των ηλεκτρονίων σθένους μειώνεται μικρή διαλυτότητα στα Cr/Cu, άρα φαίνεται να επηρεάζονται περισσότερο από το σθένος και το πλήθος των ηλεκτρονίων και όχι από την μείωση της διαφοράς σθένους.

Μεταξύ τώρα των δυο στοιχείων αντικατάστασης κατά την προσθήκη Cu έναντι του Cr φαίνεται να είναι καθοριστικό το στοιχείο της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας καθώς αυτή είναι πιο μικρή στην περίπτωση του Cu. Αντίθετα αναφορικά με το σθένος τόσο σε σχέση με την διαφορά αυτού όσο και σε σχέση με το πλήθος προκύπτει ευνοϊκότερη η περίπτωση του Cr κάτι που όμως δεν επαληθεύεται στην πράξη. Άρα μεταξύ των δυο η ηλεκτραρνητικότητα είναι καθοριστικότερη έναντι του σθένους.

Με την ανάλυση των μέχρι τώρα πειραματικών αποτελεσμάτων αλλά και με βάση την βιβλιογραφία επιχειρήθηκε να δημιουργηθούν κάποια κράματα ώστε να διερευνηθεί περεταίρω η υπόθεση περί Mn.

Πρώτη απόπειρα διερεύνησης έγινε με την αντικατάσταση του Sn. O Sn έχει την μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και την μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από τα υπόλοιπα στοιχεία του κράματος (Πίνακας 7). Αυτή η αντικατάσταση είχε να κάνει αφενός με την παραμονή του Mn στο πλέγμα και πως θα επηρεαστεί η διαλυτότητα και αφετέρου με την διερεύνηση των υποθέσεων σχετικά με ηλεκτραρνητικότητα και το σθένος. Παρήχθησαν κράματα στα οποία αντικαταστάθηκε πλήρως ή μερικώς το Mn με κάποιο άλλο στοιχείο. Στόχος του τελευταίου είναι να διαπιστωθεί αν θα βελτιωθεί ή όχι η διαλυτότητα αντικαθιστώντας το Mn με στοιχεία τα οποία διατηρούν σχετικά ίδιες τιμές ατομικής ακτίνας και ηλεκτραρνητικότητας αλλά με μειωμένο το σθένος. Τα στοιχεία που φαίνονται να ταιριάζουν στον συλλογισμό είναι το Ti και το V (Πίνακας 7). Όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με στόχο την διερεύνηση της διαλυτότητας έγιναν με βάση και σε σύγκριση με την σειρά δειγμάτων 38-12.

Αντικατάσταση Sn

Η αντικατάσταση του Z στοιχείου των κραμάτων Heusler (X₂YZ), στην προκειμένη του Sn, είναι κάτι που έχει δοκιμαστεί και από άλλους ερευνητές [50].Πέραν αυτού όμως είναι το στοιχείο στο πλέγμα με το μεγαλύτερο μέγεθος, την μεγαλύτερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας, αν και όχι την πιο ακραία (την έχει ο Mn) και έχει μόλις 4 ηλεκτρόνια σθένους, τα λιγότερα συγκριτικά με τα κύρια στοιχεία του κράματος (Ni,Mn,Sn). Γενικά αναμένεται η αντικατάσταση Sn έναντι του Mn να διευρύνει τα όρια διαλυτότητας του κράματος κυρίαρχα λόγω μεγέθους.

Συγκριτικά μεταξύ της αντικατάστασης Sn από Cr και Cu, αναμένεται η διαλυτότητα να είναι μεγαλύτερη στα δείγματα με Cu καθώς αυτό συνέβη και στα κράματα με αντικατάσταση Mn. Στην περίπτωση του Cu η ατομική ακτίνα μικραίνει, το ίδιο και η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας. Αντίθετα το σθένος είναι υπέρ τις αντικατάστασης του Cr καθώς η διαφορά μειώνεται και το πλήθος αυξάνεται.

93

Ta δείγματα που παρήχθησαν με αντικατάσταση Sn ήταν τα $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Cr_2Sn_{10}$, $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Cr_3Sn_9$, $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Cu_3Sn_9$, $Ni_{50}Mn_{38}Cr_3Sn_9$ αλλά και το $Ni_{50}Mn_{38}Cr_2Sn_{10}$. Τα κράματα αυτά επιλέχθηκαν είτε γιατί είχαν δεύτερη φάση είτε γιατί ήταν στα όρια της διαλυτότητας.

Το αποτέλεσμα ήταν ότι παρουσιάστηκε 2^η φάση σε όλα τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα στα δείγματα με Cr φαίνεται να μειώθηκε περαιτέρω η διαλυτότητα (Φωτογραφία 18,Φωτογραφία 19). Χαρακτηριστικό είναι το δείγμα με Cr2% το οποίο όταν αντικατέστησε το Mn δεν παρουσίασε 2^η φάση, αλλά όταν αντικατέστησε τον Sn εμφανίστηκε 2^η φάση. Σχετικά με το δείγμα με Co₅Cu₃ δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική διαφορά αν και η παρουσία 2^{ης} φάσης μειώθηκε ελάχιστα (από 7% σε 5%). Η 2^η φάση είχε πάλι μειωμένο Sn.



Φωτογραφία 18: Αριστερά το δείγμα $Ni_{50}Mn_{38}Cr_3Sn_9$ Δεξιά το δείγμα $Ni_{50}Mn_{35}Cr_3Sn_{12}$.



Φωτογραφία 19: Το δείγμα $Ni_{50}Mn_{38}Cr_2Sn_{10}$.

Με αυτό το αποτέλεσμα η σκέψη αντικατάστασης του Sn αντί του Mn, ως στοιχείο "πρόβλημα" στο στερεό διάλυμα, λόγω μεγέθους, ηλεκτραρνητικότητας και σθένους φάνηκε να μην ευσταθεί καθώς η μείωση του Sn, οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της διαλυτότητας (Cr) ή την διατηρεί στα ίδια επίπεδα με ελάχιστη αύξηση (Cu). Το σθένος, είτε αφορά την διαφορά είτε το πλήθος, παρόλο που αναμενόταν να ευνοεί την διαλυτότητα αφαιρώντας Sn έναντι Mn, φαίνεται ότι δεν είναι κρίσιμο σε αυτή την περίπτωση. Αντίθετα η ηλεκτραρνητικότητα φαίνεται να είναι αυτή που επηρεάζει την διαλυτότητα καθώς η μείωση της διαφοράς που παρατηρείται στην αντικατάσταση του Mn οδηγεί σε ελαφρώς αυξημένα ποσοστά διαλυτότητας.

Τα κράματα με αντικατάσταση Sn από Cr έχουν περισσότερη 2^η φάση έναντι του Cu και φαίνεται να ακολουθείται το ίδιο μοτίβο. Δηλαδή πάλι η διαλυτότητα αυξάνεται μαζί με την μείωση της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας και όχι με την μείωση της διαφοράς σθένους. Τα κράματα με Cr έχουν μειωμένη διαφορά σθένους και αυξημένο πλήθος e⁻ έναντι του Cu, ενώ ο Cu έχει μειωμένη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας έναντι του Cr. Αυτή η παρατήρηση συνοδεύει και τις δυο συγκρίσεις είτε είναι Mn και Sn, είτε Cr και Cu αντικαθιστώντας τον Sn.

Σε κάθε περίπτωση οι κανόνες εξετάζονται ως σύνολο και δεν αποτελούν μεμονωμένα αποτελέσματα, παρόλα αυτά παρατηρούνται συγκεκριμένες τάσεις έτσι όπως περιγράφηκαν παραπάνω.

Πλήρης αντικατάσταση Μη

Όσο αφορά την αντικατάσταση Mn από άλλο στοιχείο προς διερεύνηση των μηχανισμών δημιουργίας $2^{\eta\varsigma}$ φάσης παρασκευάστηκαν δείγματα με Ti αντί για Mn με αναλογία Ti-Sn 38-12. Επιλέχθηκε το Ti καθώς έχει ίδιο μέγεθος πυρήνα, ίδια ηλεκτραρνητικότητα, ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης και κοντινό σθένος. Η επιλογή της αναλογίας ήταν τυχαία βάση πρότερης γνώσεις, καθώς στην βιβλιογραφία δεν εντοπίσαμε κάποια μελέτη που να έχει περιγραφεί κάποιο δείγμα σε αυτές τις στοιχειομετρίες. Οι περισσότερες απόπειρες, είχαν την ονομαστική στοιχειομετρία των Heusler alloys $X_{50}Y_{25}Z_{25}$.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ακολουθούν την στοιχειομετρία $Ni_{50-x}Co_xTi_{38-y}Cr_ySn_{12}$, με x=5 και y=2,3. Συνολικά κατασκευάστηκαν 6 δείγματα.

Το αποτέλεσμα ήταν όλα τα δείγματα να έχουν δυο φάσεις και μάλιστα σε συγκρίσιμο ποσοστό μεταξύ τους (54 – 46%). Παρόλα αυτά η τάση απομάκρυνσης του Sn στην 2^η φάση συνέχισε να

ισχύει και σε αυτά τα δείγματα αν και όχι το ίδιο έντονα και με πολύ μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ τους. Στα δείγματα με Mn η 2^η φάση είχε 1-2% Sn ενώ στα δείγματα με Ti 5-10%. Η ανάπτυξη της φάσης με το μεγαλύτερο Z (ανοιχτόχρωμο γκρι) διαφέρει σε σχέση με ότι έχει παρατηρηθεί μέχρι τώρα στα κράματα με Mn (Φωτογραφία 20). Παρόλα αυτά δεν έχει γίνει μέτρηση XRD ή TGM προκειμένου να διαπιστωθεί σε τι φάση είναι στην RT τα κράματα αυτά.



Φωτογραφία 20: Δείγματα με Τi με φανερή την ανάπτυξη 2^{ης} φάσης σε συγκεκριμένους σχηματισμούς.

Παρατηρήθηκε σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και συγκριτικά με ό,τι δείγματα έχουν παρασκευαστεί, χαμηλή αντοχή στην διάτμηση και εύθρυπτη συμπεριφορά. Εικόνες στο SEM έδειξαν ότι η 2^η φάση έχει σπασίματα και τρύπες (Φωτογραφία 21).



Φωτογραφία 21: $Ni_{50}Ti_{36}Cr_2Sn_{12}$, στην 2^η φάση τα μαύρα στίγματα είναι τρύπες και σπασίματα.

Στην συνέχεια έγινε προσπάθεια εντοπισμού των όριων διαλυτότητας του Ni₅₀Ti_{25+x}Sn_{25-x} με στόχο να δημιουργηθούν συνθήκες σύγκρισης των NiMnSn και NiTiSn. Δηλαδή να εντοπιστεί το όριο διαλυτότητας στο βασικό κράμα NiTiSn και στην συνέχεια να προστεθούν στοιχεία αντικατάστασης και να αξιολογηθεί η συμπεριφορά της διαλυτότητας παρουσία Cr ή Cu. Τα δείγματα είχαν 50% Ni και αναλογίες Ti-Sn, 25-25, 27-23, 30-20, 32-18. Τα δείγματα με Ti 27,30,32% παρουσίασαν 2^{η} φάση (Φωτογραφία 22).



Φωτογραφία 22: Αναλογία Ti-Sn: 32-18.



Φωτογραφία 23: Το δείγμα με αναλογία 25 – 25, είναι διακριτό ότι η δεύτερη φάση έχει άλλη στοιχειομετρία.

Το δείγμα με αναλογία 25-25 είχε διαφορετική συμπεριφορά καθώς παρουσίασε 2^η φάση αλλά με διαφορετικό χρώμα (λευκό), λόγω μικρότερου Ζ (Φωτογραφία 23). Πράγματι το EDAX έδειξε ότι η 2^η φάση δεν είχε μειωμένο Sn αλλά μειωμένο Ti. Η εξέλιξη αυτή δεν ήταν κάτι αναμενόμενο, οπότε και το σενάριο της πλήρους αντικατάστασης του Mn από Ti, εγκαταλείφθηκε, καθώς απομακρυνόταν από την υπόθεση εργασίας.

Η συμπεριφορά αυτή ίσως μπορεί να ερμηνευτεί από τα κράματα χάλυβα όπου η παρουσία του Τι σε αυτά εμφανίζει έντονο χημικό διαφορισμό. Ο χημικός διαφορισμός (segregation) είναι η χημική ανομοιογένεια που εντοπίζεται στο χυτό και σχετίζεται με τον διαφορετικό ρυθμό στερεοποίησης των διαλυμένων στοιχείων ή κραμάτων που μπορεί να σχηματιστούν. Η ακαθαρσίες αυτές στο κυρίως τήγμα ονομάζονται συνοδά στοιχεία. [51].

Μερική αντικατάσταση Μη

Στην συνέχεια αντικαταστάθηκε το Mn με Ti σε ποσοστό 1 και 4%, σε κράματα που ήταν κοντά στα όρια διαλυτότητας. Η λογική σε αυτό αφορά κυρίως τα ηλεκτρόνια σθένους καθώς τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά σε σύγκριση με το Mn είναι οριακά ίδια (Πίνακας 7).

Τα αποτελέσματα είναι:

- Τα δείγματα $Ni_{50}Mn_{35}Ti_1Cr_2Sn_{12}$, $Ni_{50}Mn_{32}Ti_4Cr_2Sn_{12}$ δεν παρουσίασαν 2^{η} φάση.
- Τα δείγματα Ni₅₀Mn₃₄Ti₁Cr₃Sn₁₂, Ni₅₀Mn₃₁Ti₄Cr₃Sn₁₂ παρουσίασαν 2^η φάση. Παρόλα αυτά στο δείγμα Ni₅₀Mn₃₄Ti₁Cr₃Sn₁₂ η 2^η φάση θύμισε την 2^η φάση των δειγμάτων που ήταν στα όρια της διαλυτότητας αλλά που παρασκευάστηκαν με το 1^ο πρωτόκολλο. Η 2^η φάση εκεί υπήρχε αλλά δεν είχε συγκεκριμένο μοτίβο, υπήρχαν μικρές νησίδες άτακτα διασκορπισμένες εντός της μήτρας.
- Τα δείγματα με Co₅ παρουσίασαν όλα 2^η φάση με την γνωστή ανάπτυξη στα όρια της κύριας.
- Τέλος παρασκευάστηκε δείγμα με μοναδικό αντικαταστάτη του Mn το Ti σε ποσοστό 1%. Δεν εμφάνισε 2^η φάση.



Φωτογραφία 24: Αριστερά το δείγμα με Cr₃ και δεξιά με Cr₃ και Ti₄. Στην αριστερή φωτογραφία η 2^η φάση έχει σαφώς ένα μοτίβο ενώ δεξιά είναι πιο τυχαία η ανάπτυξη και ο προσανατολισμός της.

Η μερική αντικατάσταση του Mn από Ti 1% δείχνει να διευρύνει ελάχιστα τα όρια διαλυτότητας Φωτογραφία 24, αν και δεν ξεφεύγει ιδιαίτερα από την υπάρχουσα συνθήκη στο ήδη οριακό κράμα Ni₅₀Mn_{38-x}Cr_xSn₁₂. Η μερική αντικατάσταση με Ti θα μπορούσε να είναι μια λύση για κάποια οριακά κράματα παρόλα αυτά φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση ότι η διαφορά ηλεκτρονίων σθένους, τουλάχιστον στα όρια που διερευνάται, δεν είναι ικανή συνθήκη για να βελτιωθεί η διαλυτότητα του κράματος.

Αντικατάσταση με Βανάδιο

Στην λογική αντικατάστασης του Mn με κάποιο στοιχείο κοντινό στα χαρακτηριστικά του Mn, όπως με το Ti, χρησιμοποιήθηκε το V. Επιλέχθηκε για να παρασκευαστούν το βασικό δείγμα 38-12 αλλά και εκείνα με μοναδικό στοιχείο αντικατάστασης το Cr. Ακολουθήθηκε αυτή η λογική αφενός για να περιοριστούν τα δείγματα κι να μην ξεφύγει η μελέτη από την βασική υπόθεση και αφετέρου για να διερευνηθεί το Cr που έχει πιο περιορισμένα όρια έναντι του Cu. Με βάση τα δεδομένα του Πίνακας 7 αναμένεται τα δείγματα με V έναντι του Ti να έχουν αυξημένη διαλυτότητα καθώς σε όλα τα επίπεδα δείχνει να ευνοεί την διαλυτότητα.

Tα δείγματα που παρήχθησαν ήταν τα, $Ni_{50}Mn_{37}V_1Sn_{12}$, $Ni_{50}Mn_{31}V_4Cr_3Sn_{12}$, $Ni_{50}Mn_{32}V_4Cr_2Sn_{12}$, $Ni_{50}Mn_{34}V_1Cr_3Sn_{12}$, $Ni_{50}Mn_{35}V_1Cr_2Sn_{12}$. Τα δείγματα αυτά είχαν όλα 2^{η} φάση, σε πολύ μεγάλο ποσοστό, μεγαλύτερο του Ti. To μόνο δείγμα που δεν εμφάνισε 2^{η} φάση ήταν το Ni₅₀Mn₃₇V₁Sn₁₂. Για αυτόν τον λόγο αλλά και γιατί είχε ήδη διαμορφωθεί μια εικόνα από την συμπεριφορά του Ti, αλλά και γενικότερα σε σχέση με τους πειραματισμούς στην αντικατάσταση του Mn, δεν έγιναν άλλες δοκιμές με V. Επίσης σε σχέση με τα βασικά δείγματα που είχαν δείξει εκτενή εμφάνιση 2^{ης} φάσης η ανάπτυξη της στα δείγματα με V φαίνεται διαφορετική. Αυτό πιθανότατα να έχει να κάνει με το πώς αναπτύσσεται η κύρια φάση του κράματος και ποιες συνθήκες επικρατούν εντός τις δομής στην RT. Σε κανένα από τα δείγματα αυτά δεν έγινε XRD ούτε TGM/DTA, καθώς κρίθηκε ότι η παραπάνω διερεύνηση ξεφεύγει από τα όρια της μελέτης.



Φωτογραφία 25: Το δείγμα με VCr₃. Εμφανίζει σημαντικό κλάσμα 2^{ης} φάσης.

Τέλος να σημειωθεί ότι από την στοιχειομετρία της 2^{ης} φάσης πάλι μειώνεται ο Sn αλλά σε αυτή την περίπτωση είναι στα ποσοστά των αρχικών κραμάτων, δηλαδή 2-4%.

DTA – TG (Διαφορική θερμική ανάλυση – Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση)

Ενδεικτικά παρακάτω παρουσιάζονται κάποια συνδυαστικά διαγράμματα DTA-TG. Η παρουσίαση τους έχει στόχο την ποιοτική απεικόνιση των μετρήσεων. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον

	Heating	Coolii			
sample	Tm °C(TGM)	Tm °C(DTA)	Tm °C(TGM)	Tm °C(DTA)	Tc °C
Ni50Mn38Sn12	77	77	62	55	
Ni50Mn37Cr1Sn12	79	81	59	53	

		1 1				
Ni50Mn36Cr2Sn12	87	94	77	62		
Ni50Mn35Cr3Sn12	120	122	101	97		
Ni50Mn37Cu1Sn12	88	88	72	61		
Ni50Mn36Cu2Sn12	81	84	60	55		
Ni50Mn35Cu3Sn12	89	91	81	70		
Ni50Mn39Sn11	not clear	118	not clear	92		
Ni50Mn38Cr1Sn11	not clear	123	not clear	95		
Ni50Mn37Cr2Sn11	not clear	142	not clear	96		
Ni50Mn36Cr3Sn11	not clear	147	not clear	112		
Ni50Mn38Cu1Sn11	not clear	119	not clear	87		
Ni50Mn37Cu2Sn11	not clear	127	not clear	102		
Ni50Mn36Cu3Sn11	not clear	119	not clear	104		
Ni45Co5Mn38Sn12		Tm under F	RT		98	
Ni45Co5Mn37Cr1Sn12		Tm under RT				
Ni45Co5Mn36Cr2Sn12	Tm under RT					
Ni45Co5Mn35Cr3Sn12	Tm under RT					
Ni45Co5Mn37Cu1Sn12		Tm under RT				
Ni45Co5Mn36Cu2Sn12	already increasing at RT	not clear	Tm under	45 °C	81	
Ni45Co5Mn35Cu3Sn12		Tm under F	RT		75	
Ni45Co5Mn39Sn11	64	86	45	70	107	
Ni45Co5Mn38Cr1Sn11	already increasing at RT	85	Tm under 50 $^{\circ}\mathrm{C}$	73	94	
Ni45Co5Mn37Cr2Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	49 °C	80	
Ni45Co5Mn36Cr3Sn11	Tm under RT					
Ni45Co5Mn38Cu1Sn11	85	92	73	72	101	
Ni45Co5Mn37Cu2Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	53 °C	73	
Ni45Co5Mn36Cu3Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	51 °C	73	
	Ν	/lemorandum				
	None of the non Co allo	ys had clear ferrom	agnetic behavior			
	Im - Austonito starting while	hasting Martanci	to tinich while cooling			

Πίνακας 8.

	Heating	Coolir			
sample	Tm °C(TGM)	Tm °C(DTA)	Tm °C(TGM)	Tm °C(DTA)	Tc °C
Ni50Mn38Sn12	77	77	62	55	
Ni50Mn37Cr1Sn12	79	81	59	53	
Ni50Mn36Cr2Sn12	87	94	77	62	
Ni50Mn35Cr3Sn12	120	122	101	97	
Ni50Mn37Cu1Sn12	88	88	72	61	
Ni50Mn36Cu2Sn12	81	84	60	55	
Ni50Mn35Cu3Sn12	89	91	81	70	
Ni50Mn39Sn11	not clear	118	not clear	92	

Ni50Mn38Cr1Sn11	not clear	123	not clear	95	
Ni50Mn37Cr2Sn11	not clear	142	not clear	96	
Ni50Mn36Cr3Sn11	not clear	147	not clear	112	
Ni50Mn38Cu1Sn11	not clear	119	not clear	87	
Ni50Mn37Cu2Sn11	not clear	127	not clear	102	
Ni50Mn36Cu3Sn11	not clear	119	not clear	104	
Ni45Co5Mn38Sn12		Tm under F	RT		98
Ni45Co5Mn37Cr1Sn12		Tm under F	RT		95
Ni45Co5Mn36Cr2Sn12		Tm under F	RT		87
Ni45Co5Mn35Cr3Sn12		Tm under F	RT		78
Ni45Co5Mn37Cu1Sn12		Tm under F	RT		90
Ni45Co5Mn36Cu2Sn12	already increasing at RT	not clear	Tm under	45 °С	81
Ni45Co5Mn35Cu3Sn12		Tm under F	RT		75
Ni45Co5Mn39Sn11	64	86	45	70	107
Ni45Co5Mn38Cr1Sn11	already increasing at RT	85	Tm under 50 $^{\circ}\mathrm{C}$	73	94
Ni45Co5Mn37Cr2Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	49 °C	80
Ni45Co5Mn36Cr3Sn11		Tm under F	RT		72
Ni45Co5Mn38Cu1Sn11	85	92	73	72	101
Ni45Co5Mn37Cu2Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	53 °C	73
Ni45Co5Mn36Cu3Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	51 °C	73
	N	lemorandum			
	None of the non Co allo Tm = Austenite starting while	ys had clear ferrom heating . Martensi	agnetic behavior te finish while cooling		

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των μετρήσεων DTA, TGM.

Παρατηρείται στον

	Heating	Coolir	ng	-	
sample	Tm °C(TGM)	Tm °C(DTA)	Tm °C(TGM)	Tm °C(DTA)	Tc °C
Ni50Mn38Sn12	77	77	62	55	
Ni50Mn37Cr1Sn12	79	81	59	53	
Ni50Mn36Cr2Sn12	87	94	77	62	
Ni50Mn35Cr3Sn12	120	122	101	97	
Ni50Mn37Cu1Sn12	88	88	72	61	
Ni50Mn36Cu2Sn12	81	84	60	55	
Ni50Mn35Cu3Sn12	89	91	81	70	
Ni50Mn39Sn11	not clear	118	not clear	92	
Ni50Mn38Cr1Sn11	not clear	123	not clear	95	
Ni50Mn37Cr2Sn11	not clear	142	not clear	96	
Ni50Mn36Cr3Sn11	not clear	147	not clear	112	
Ni50Mn38Cu1Sn11	not clear	119	not clear	87	
Ni50Mn37Cu2Sn11	not clear	127	not clear	102	

Ni50Mn36Cu3Sn11	not clear	119	not clear	104			
Ni45Co5Mn38Sn12	Tm under RT						
Ni45Co5Mn37Cr1Sn12		95					
Ni45Co5Mn36Cr2Sn12		Tm under F	RT		87		
Ni45Co5Mn35Cr3Sn12		Tm under F	RT		78		
Ni45Co5Mn37Cu1Sn12		Tm under F	RT		90		
Ni45Co5Mn36Cu2Sn12	already increasing at RT	not clear	Tm under	45 °C	81		
Ni45Co5Mn35Cu3Sn12	Tm under RT				75		
Ni45Co5Mn39Sn11	64	86	45	70	107		
Ni45Co5Mn38Cr1Sn11	already increasing at RT	85	Tm under 50 $^{\circ}\mathrm{C}$	73	94		
Ni45Co5Mn37Cr2Sn11	already increasing at RT	already increasing at RT not clear Tm under 49 °C					
Ni45Co5Mn36Cr3Sn11		Tm under F	RT		72		
Ni45Co5Mn38Cu1Sn11	85	92	73	72	101		
Ni45Co5Mn37Cu2Sn11	already increasing at RT not clear Tm under 53 °C						
Ni45Co5Mn36Cu3Sn11	already increasing at RT	not clear	Tm under	51 °C	73		
	N	lemorandum					
	None of the non Co alloys had clear ferromagnetic behavior						

Πίνακας 8 ότι σε κάποια δείγματα, τα κρίσιμα θερμοκρασιακά σημεία δεν ταυτίζονται από το DTA στο TGM. Διαπιστώνεται ότι υπάρχει μια τάση το Tm να είναι λίγο χαμηλότερο, κατά την θέρμανση, στην TGM μέτρηση από ότι στην DTA μέτρηση. Το αντίθετο διαπιστώνεται κατά την ψύξη. Το γεγονός αυτό αφορά τον τρόπο καταγραφής της θερμοκρασίας των δειγμάτων κατά την μέτρηση DTA από την διάταξη. Αντίθετα η μέτρηση του βάρους είναι πιο άμεση για αυτό και καταγράφεται «νωρίτερα». Στα κράματα με Co, είτε δεν ήταν καθόλου εμφανής η μετάβαση στο θερμοκρασιακό φάσμα της μέτρησης ενώ πολλές φορές η αύξηση της μαγνήτισης που οφείλεται στο μετασχηματισμό πλέγματος φαίνεται να ξεκινά πριν από τα πρώτα δεδομένα της μέτρησης. Σε αυτές τις περιπτώσεις αναφέρεται στο πίνακα ως «already increasing at RT». Σε κάποια από αυτά φαίνεται ολόκληρη η μέτρηση DTA, για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Δείγματα χωρίς Co

Τα δείγματα χωρίς Co παρουσιάζουν πολύ ασθενείς μαγνητικές μετρήσεις με πολύ οριακά διακριτές τις μεταβάσεις. Σε κανένα από τα δείγματα αυτά δεν θα γίνει σχολιασμός για τις μαγνητικές μέτρησης (TGM) καθώς τα αποτελέσματα δεν είναι αξιόπιστα, λόγω του χαμηλού πεδίου. Παρόλα αυτά στο βασικό κράμα 38-12, το οποίο έχει, από τα κράματα χωρίς Co, την μεγαλύτερη μαγνήτιση, η μετάβαση είναι διακριτή και στην TGM μέτρηση (Σχήμα 24). Στους
360Κ παρατηρείται μια απότομη αύξηση της μαγνήτισης η οποία θερμοκρασιακά συμπίπτει με το Tm της καμπύλης DTA. Η αύξηση της μαγνήτισης συνδέεται με τον μετασχηματισμό του πλέγματος. Το υλικό θερμάνθηκε μέχρι τους 600°C δεν προέκυψε άλλη μετάβαση.



Σχήμα 24: Το δείγμα 38-12 χωρίς προσθήκες.

Ένα ακόμα σημείο που έχει ενδιαφέρον είναι ότι τα δείγματα, χωρίς Co της σειράς 38-12 έναντι της 39-11 φαίνεται να έχουν ελαφρώς πιο ισχυρό σήμα και να δίνουν καλύτερης ποιότητας μαγνητικές μετρήσεις πιο ξεκάθαρες και επαναλήψιμες.

Όσο αφορά την προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης η αύξηση του ποσοστού του Cu ως στοιχείο αντικατάστασης του Mn, δεν φαίνεται να έχει κάποιο συγκεκριμένο Trent, όσο αφορά την θερμοκρασία Tm, σε καμία από τις δυο σειρές (38-12, 39-11). Αντίθετα στο Cr και στις δυο σειρές υπάρχει μια αύξηση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού με την αύξηση του ποσοστού από 0 έως 3%. Τέλος φαίνεται να επιβεβαιώνεται η αρχική υπόθεση αλλαγής του Tm προς υψηλότερες θερμοκρασίες είτε με την προσθήκη Cu είτε Cr.

Δείγματα με Co

Το Co είναι από τα στοιχεία, που όπως και στους χάλυβες, μειώνει την θερμοκρασία μετάβασης του ωστενίτη. Στην προκειμένη περίπτωση μειώνει την θερμοκρασία μετάβασης (40-50 °C), με αποτέλεσμα λόγω του θερμοκρασιακού εύρους της διάταξης να μην είναι δυνατή η παρατήρηση του Tm όταν αυτό είναι κάτω της RT.



Σχήμα 25: Μέτρηση TGM του δείγματος $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cr_2Sn_{11}$.



Σχήμα 26: Το δείγμα $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$.

Το Co αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το συνεκτικό πεδίο και την παραμένουσα μαγνήτιση, για αυτό χρησιμοποιείται σε κράματα κατασκευής μόνιμων μαγνητών, υψηλής ποιότητας. Για αυτό το λόγο, παρατηρείται ξεκάθαρη σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα με Co, καθώς είναι σε όλα διακριτό το Tc. Υπάρχουν και περιπτώσεις που ήταν δυνατή η παρατήρηση τόσο του Tm όσο και του Tc, Σχήμα 25Σχήμα 26.

Σχετικά με την προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης του Mn, Cu και Cr, δεν υπάρχει καθαρή εικόνα για το πώς αλλάζει το Tm, καθώς οι μεταβάσεις είναι κάτω από την RT. Σχετικά με το σημείο Currie αυτό φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού των στοιχείων αντικατάστασης του Mn και στις δυο σειρές. Άρα φαίνεται να υπάρχει ένα πλησίασμα του Tm και του Tc. Αυτή η συνθήκη είναι πολύ ενδιαφέρουσα σχετικά με εφαρμογή του MCE.

VSM

Οι μαγνητικές μετρήσεις VSM συναρτήσει της θερμοκρασίας έγιναν σε συνεργασία με το Εργαστήριο Μαγνητισμού και Μαγνητικών Υλικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Στις μετρήσεις που έγιναν εφαρμόστηκε φούρνος αλλά και κρυοστάτης αζώτου. Σχετικά με την σειρά 39-11 δεν θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα (διαγράμματα-πίνακες) για οικονομία χώρου και γιατί δεν διαφοροποιούνται από την σειρά 38-12 παρά μόνο στην ένταση όπου και είναι ασθενέστερα μαγνητικά. Παρόλα αυτά όπου κρίνεται αναγκαίο θα γίνεται σχετική αναφορά.

Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν συναρτήσει της θερμοκρασίας και συναρτήσει του πεδίου (ισόθερμες καμπύλες). Οι μετρήσεις με σταθερό πεδίο στόχο είχαν να μελετηθούν τα κράματα σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα προκειμένου να εντοπιστούν τα κρίσιμα σημεία όπου συντελούνται μεταβάσεις. Σε αυτές τις μετρήσεις δεν αναμένεται να εμφανιστεί μεταμαγνητική μετάβαση στο κράμα καθώς απαιτούνται υψηλότερα των 2T πεδίων που είναι διαθέσιμα στο VSM. Οι M(T) έγιναν και για τον προσδιορισμό της εντροπίας μετάβασης, βάση του πρωτοκόλλου που παρουσιάστηκε παραπάνω. Τα πεδία στις μετρήσεις MvsT ήταν 500, 750, 1000, 5000, 10000 και ένα 15000 Oe. Οι M(H) καμπύλες γίνονταν, πριν και μετά το Tm, για τον προσδιορισμό του είδους της μαγνήτισης αλλά και πάνω σε αυτόν, προκειμένου να γίνει μια αναπαράσταση του MCE σε πραγματικό χρόνο.

Δείγματα χωρίς Co

Όλα τα κράματα των δυο σειρών 38-12 και 39-11 έδωσαν μια πολύ ευκρινή καμπύλη MvsT, στο θερμοκρασιακό φάσμα από την RT μέχρι και τους 430K σε 5 διαφορετικά πεδία. Ενδεικτικά στο Σχήμα 27 παρουσιάζεται το βασικό δείγμα 38-12. Το βασικό 38-12 είναι πιο μαγνητικό από το αντίστοιχο 39-11. Επίσης το 38-12 έχει μεγαλύτερο $\Delta M = \sigma(H,T)m - \sigma(H,T)a$). Με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 873K, δοκιμαστικά για κάποια δείγματα, δεν κατέστη δυνατό να παρατηρηθεί κάποια άλλη μετάβαση.



Σχήμα 27: Παρουσιάζεται η καμπύλη MvsT του $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ με πεδίο 10KOe.



Σχήμα 28: Διάγραμμα μαγνήτισης θερμοκρασίας, του βασικού δείγματος 38-12 κάτω από την θερμοκρασία δωματίου και πριν την μετάβαση φάσης.

Με τον κρυοστάτη (Σχήμα 28), στο βασικό δείγμα, παρατηρήθηκε μια $2^{\eta\varsigma}$ τάξης μετάβαση, που αποτελεί το T^{M}_{C} . Η μετάβαση έχει ξεκινήσει χαμηλότερα του θερμοκρασιακού εύρους της διάταξης (107K), κάτι που επιβεβαιώνεται και από μέτρηση M(H) στους 107K, όπου το δείγμα δεν φτάνει σε κορεσμό. Αρά στο κράμα μπορεί να θεωρηθεί ότι πάνω από τους 250K ο μαρτενσίτης είναι παραμαγνητικός. Σε μετρήσεις M(H) που έγιναν πάνω και κάτω από το Tm και δεν παρατηρήθηκε μαγνητικός κορεσμός (Σχήμα 29), παρόλα αυτά διαπιστώνεται ότι ο

μαρτενσίτης είναι πιο μαγνητικός από τον ωστενίτης του οποίου η μαγνήτιση μετά το Tm πέφτει συνεχώς.



Σχήμα 29: Ισόθερμες καμπύλες πάνω και κάτω από το Tm (353K)

Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πάνω από το Tm λαμβάνει χώρα το T^{A}_{C} . Άρα ο μαρτενσίτης δεν ήταν ακριβώς παραμαγνητικός (PM) αλλά υπήρχαν σιδηρομαγνητικές (FM) αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας. Σύμφωνα με τους Krenke et.al. [47], οι αλληλεπιδράσεις αυτές σκοντάφτουν πάνω στις αντισιδηρομαγνητικές (AF) αλληλεπιδράσεις, που οφείλονται στις αποστάσεις μεταξύ Mn στις θέσεις Mn και Mn στις θέσεις Sn. Αυτό συμβαίνει καθώς οι AF αλληλεπιδράσεις είναι πιο σταθερές έναντι των FM. Με την εφαρμογή πεδίου, οι μαγνητικές ροπές, δυσκολεύονται να προσανατολιστούν καθώς παρεμβάλλονται οι AF αλληλεπιδράσεις. Εν ολίγοις το κράμα είναι ανομοιογενές μαγνητικά για αυτό και δεν εντοπίζονται αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας. Πάνω από το Tm όπου και παρατηρείται το T^{A}_{C} οι εναπομείνασες FM αλληλεπιδράσεις χάνονται και ο ωστενίτης γίνεται PM.

Σχολιάζοντας τις αποστάσεις Mn-Mn βάσει της θεωρίας των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής οι αποστάσεις μεταξύ των γειτονικών ατόμων, άρα ο τρόπος και το πώς επικαλύπτονται τα τροχιακά τους οδηγούν στην δημιουργία παράλληλων ή αντιπαράλληλων σπιν [19]. Για τον λόγο αυτό διαφοροποιείται η μαγνήτιση του 38-12 από το στοιχειομετρικό 25-25 και όποια άλλη αναλογία ή δομή πλέγματος.



Σχήμα 30: Μέτρηση στο VSM (M vs T) του υλικού με στοιχειομετρία $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$, σε διαφορετικά πεδία 500Oe, 750Oe, 1000Oe, 500Oe και 1000Oe.

Με την αλλαγή του πεδίου δεν παρατηρείται αλλαγή στην θερμοκρασία που συντελείται η μετάβαση (Σχήμα 30). Μεταβάσεις που πυροδοτούνται από το πεδίο ή εξαρτώνται από αυτό όπως οι μεταμαγνητικές μεταβάσεις, θα έπρεπε με την αλλαγή του πεδίου να εμφανίζουν μετατόπιση του Tm.



Σχήμα 31: Ισόθερμη καμπύλη του βασικού δείγματος 38-12 στους 107Κ.

Ένα τελευταίο κομμάτι, που έχει ενδιαφέρον, όχι τόσο κρίσιμο για τον μαγνητισμό αλλά περισσότερο για την κρυσταλλογραφία που θα αναφερθεί παρακάτω είναι η διαφορά που παρατηρήθηκε στο δείγμα με στοιχειομετρία 3812 και σε αυτό που είχε την ίδια στοιχειομετρία αλλά που δεν εφαρμόστηκε βαφή κατά την θερμική επεξεργασία. Εκείνο που δεν έχει υποστεί βαφή και το βαμμένο εμφανίζουν κάποιες διαφορές . Οι τιμές μαγνήτισης σ (emu/gr) είναι περίπου ίδιες σε όλα τα πεδία που δοκιμάστηκαν μετά τον μετασχηματισμό, δηλαδή στην ωστενιτική περιοχή και στα δυο υλικά, με την τιμή στο μέγιστο πεδίο να είναι ίδια και για τα δυο. Αντίθετα η μαγνήτιση πριν την μετάβαση, δηλαδή όσο το υλικό είναι στην μαρτενσιτική περιοχή, είναι πάντα μεγαλύτερη για το δείγμα που δεν πέρασε από βαφή. Το αποτέλεσμα είναι ότι το ΔΜ για το δείγμα χωρίς βαφή να είναι μικρότερο από εκείνο που έχει υποστεί βαφή. Αυτά τα δυο επιβεβαιώνουν την άποψη περί σταθεροποίησης μιας φάσης, μέσω της βαφής, στην RT. Δηλαδή το μη βαμμένο, που έχει και μεγαλύτερη μαγνήτιση, έχει μεγαλύτερο ποσοστό ωστενίτη από το βαμμένο κάτω το Tm. Η συνθήκη αυτή δείχνει πόσο δύσκολη είναι η σταθεροποίηση μιας φάσης στην θερμοκρασία δωματίου.

Προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων φάνηκε ότι με την προσθήκη Cr ή Cu δεν αυξάνεται η μαγνήτιση ούτε το ΔM σε καμία από τις δυο σειρές (Σχήμα 32,Σχήμα 34). Πιο συγκεκριμένα στο Cr με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης διαπιστώνεται αντίστοιχη μείωση της μαγνήτισης (Σχήμα 32).



Σχήμα 32: Μέτρηση VSM (M vs T) του $Ni_{50}Mn_{38-x}Cr_xSn_{12}$ με πεδίο 10000Oe.

Το ίδιο ισχύει για τον Cu αλλά δεν εντοπίζεται η ίδια αναλογική σχέση. Στο δείγμα με Cu₁ η μαγνήτιση είναι χαμηλότερη από το βασικό δείγμα, αλλά το δείγμα με Cu₂ έχει μεγαλύτερη μαγνήτιση από το δείγμα με Cu₁. Τέλος ο Cu₃ έχει την χαμηλότερη μαγνήτιση όλων Σχήμα 34.

Αυτό που έχει ενδιαφέρον είναι ότι στα δείγματα με Cu η μαγνήτιση φαίνεται να επηρεάζεται από την προσθήκη και αύξηση του ποσοστού με διαφορετικό τρόπο από ότι στο Cr. Αυτό έρχεται μέσα από την παρατήρηση του Σχήμα 33 όπου οι καμπύλες μαγνήτισης των κραμάτων με Cr είναι σαν φυσική συνέχεια της καμπύλης του βασικού κράματος. Η "γενική" καμπύλη (μαύρη) του Σχήμα 33 είναι μια νοητή γραμμή η οποία ορίζεται από την κλίση της μαγνήτισης του βασικού κράματος και δεν αποτελεί πειραματικό δεδομένο. Είναι μια παρατήρηση που αφορά το πως συμπεριφέρεται η μαγνήτιση και το Tm στα κράματα με αντικαταστάτη το Cr. Παρατηρείται μια μετατόπιση του Tm και παράλληλα μείωση της μαγνήτισης με την προσθήκη και αύξηση του ποσοστού του Cr. Εν ολίγοις με την προσθήκη Cr φαίνεται να αυξάνεται το Tm ενώ η μαγνήτιση φαίνεται να ακολουθεί την κλίση του βασικού κράματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Δηλαδή η προσθήκη Cr και η αύξηση του ποσοστού του αντίστοιχα επηρεάζει το αρχικό κράμα μόνο όσο αφορά την θερμοκρασία μετασχηματισμού.



Σχήμα 33: Διάγραμμα μαγνήτισης κραμάτων με Cr. Σχηματικά τοποθετείται καμπύλη όπου δείχνει την "γενική" κλίση της μαγνήτισης μετά τον μετασχηματισμό πλέγματος.

Στα δείγματα με Cu δεν παρατηρείται το ίδιο μοτίβο, αρχικά οι διαφορές στο Tm είναι μικρότερες μεταξύ τους και όχι σε αύξουσα σειρά ανάλογη της αύξησης του ποσοστού του Cu. Όσο αφορά την μαγνήτιση δεν ακολουθείται κάποιο μοτίβο στην σειρά αύξησης αυτής, με τον Cu₂ να είναι το πιο ισχυρό από τα τρία Σχήμα 34. Στα κράματα με Cu η μαγνήτιση φαίνεται πράγματι να επηρεάζεται από την προσθήκη και αύξηση του ποσοστού του στοιχείου αντικατάστασης σε αντίθεση με το Cr. Είναι ξεκάθαρο ότι ο Cu παρουσιάζει μεγαλύτερο μαγνητικό ενδιαφέρον, ως στοιχείο αντικατάστασης, στα συγκεκριμένα κράματα από ότι το Cr.



Σχήμα 34: Μέτρηση VSM (M vs T) του $Ni_{50}Mn_{38-x}Cu_xSn_{12}$ με πεδίο 10000Oe.

Σχετικά με τον Cu, η αρχική υπόθεση αφορούσε την αλλαγή στο Tm κάτι που παρατηρήθηκε, ενώ διερευνούταν και πιθανή αύξηση της μαγνήτισης συγκριτικά με το βασικό κράμα, κάτι όμως που δεν επιβεβαιώθηκε. Η τρίτη υπόθεση αφορούσε την ολκιμότητα του ως υλικό. Θεωρήθηκε ότι το γεγονός αυτό μπορεί να βοηθήσει στην μείωση της υστέρησης κατά τον μετασχηματισμό. Τελικά κάτι τέτοιο δεν καταγράφηκε καθώς η υστέρηση τόσο στο κύριο κράμα όσο και σε αυτά του Cr και του Cu κινείται στα ίδια επίπεδα κοντά στους 20 °C.

Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση σε σχέση με την αναλογία e/a είναι ότι στα κράματα που παρήχθησαν δεν ισχύει η τάση που θέλει με την αύξηση του Tm va αυξάνεται και το κλάσμα e/a [26]. Με την προσθήκη Cr τα ηλεκτρόνια μειώνονται και η αναλογία μικραίνει συγκριτικά με το βασικό κράμα. Στο Cu ισχύει το ίδιο καθώς μπορεί να αυξάνονται το ηλεκτρόνια αλλά από την στιγμή που συμπληρώνεται η 3d, σθένους θεωρείται το 1 της 4s. Άρα πάλι η αναλογία μικραίνει. Παρεμφερή έχουν διαπιστωθεί και σε άλλες δουλείες π.χ. με το κράμα Ni-Mn-In με την προσθήκη Cr [6], [86].

Δείγματα με Co

Στο θερμοκρασιακό φάσμα 290-450K που έγιναν οι μετρήσεις, δεν είναι δυνατή η παρατήρηση των μαγνητοκρυσταλλικών μεταβάσεων (Tm) καθώς αυτές μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 35: Το κράμα $Ni_{45}Co_5Mn_{36}Cu_2Sn_{12}$ σε τέσσερα διαφορετικά πεδία.



Σχήμα 36: Το κράμα $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cu_2Sn_{11}$ σε τέσσερα διαφορετικά πεδία.

Στις περιπτώσεις που ήταν εντός θερμοκρασιακού φάσματος, ενδεικτικά στα κράματα Ni₄₅Co₅Mn₃₆Cu₂Sn₁₂ και Ni₄₅Co₅Mn₃₇Cu₂Sn₁₁ (Σχήμα 35Σχήμα 36), φαίνεται ότι με την αύξηση του πεδίου η θερμοκρασία μετάβασης μειώνεται ελάχιστα κάτι που αναμένεται σε μεγαλύτερα πεδία να είναι πιο έντονο. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στα κράματα με Co η μετάβαση έχει πιο μαγνητικό χαρακτήρα σε σχέση με τα κράματα χωρίς Co που φαίνεται η μετάβαση να ορίζεται αμιγώς από την αύξηση της θερμοκρασίας. Δηλαδή το πεδίο μειώνει την εντροπία μαγνήτισης και έτσι αυξάνεται η εντροπία πλέγματος κάτι που σημαίνει αύξηση της θερμοκρασίας, για αυτό και η μετάβαση ξεκινάει χαμηλότερα θερμοκρασιακά.

Επόμενη σημαντική παρατήρηση αφορά την προσθήκη ή μη των στοιχείων αντικατάστασης. Με την προσθήκη Cr/Cu το Tm αυξάνει, τουλάχιστον όσο αφορά τον Cu και το Tc μειώνεται, αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι δυο μεταβάσεις να πλησιάζουν θερμοκρασιακά, γεγονός που είναι ενδιαφέρον στα πλαίσια του MCE [86], [87]. Παράλληλα και αντίθετα με τα κράματα χωρίς Co, η μαγνήτιση του ωστενίτη κάτω από το Tc με την προσθήκη Cr/Cu (Σχήμα 37) αυξάνει. Να σημειωθεί ότι Co₅Cr₂ παρουσίασε 2^{η} φάση με αυτή την μέθοδο παρασκευής, η οποία είναι σε ποσοστό 5%.



Σχήμα 37: Συγκριτικό διάγραμμα των Ni45Co5Mn38Sn12, Ni45Co5Mn36Cr2Sn12, Ni45Co5Mn36Cu2Sn12.

Στην γενική εικόνα όλα τα δείγματα με Co έχουν σαφώς μεγαλύτερη μαγνήτιση από τα υλικά χωρίς Co (μια τάξη μεγέθους παραπάνω). Επίσης επιβεβαιώνεται και σε αυτά τα δείγματα ότι η σειρά 38-12 είναι ισχυρότερη μαγνητικά από την 39-11.

Έμμεσος προσδιορισμός εντροπίας μαγνήτισης

Όπως αναφέρθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο, ο προσδιορισμός της αλλαγής της εντροπίας μαγνήτισης προσδιορίζεται από την σχέση:

$$\Delta S_m = S(T,H) - S(T,0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$

Για κάθε κράμα έγιναν μετρήσεις σε τουλάχιστον 4 διαφορετικά πεδία, έως και 1Τ για να προσδιοριστεί η ΔSm. Στα προηγούμενα κεφάλαια φάνηκε ότι το ποιο μαγνητικό από τα

κράματα χωρίς Co είναι το βασικό 38-12. Η ΔSm του οποίου, με $\Delta H = 10$ kOe (0 – 10kOe), είναι 0.4emuT/grK = 0.4J/kgK. Το αντίστοιχο κράμα της σειράς 39-11 είχε Δ Sm = 0.3J/kgK.

Στα κράματα με Co από τις μετρήσεις στο VSM δεν είναι εφικτό να υπολογιστεί η εντροπία καθώς δεν υπάρχει εικόνα για όλα τα κράματα. Παρόλα αυτά το κράμα της σειράς 38-12 με Co_5Cu_2 που προέκυψε να είναι το πιο μαγνητικό από αυτά που είχαν μαρτενσιτικό μετασχηματισμό πάνω από την RT, έχει $\Delta Sm = 26J/kgK$. Το μέγιστό πεδίο 1T και μετρήθηκε σε 4 διαφορετικά πεδία. Το αντίστοιχο κράμα της σειρά 39-11 είχε $\Delta Sm = 11J/kgK$.

Ισόθερμες καμπύλες

Έγινε προσπάθεια προσομοίωσης του θερμοδυναμικού κύκλου (MR) στο VSM κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία και μεταβάλλοντας το πεδίο. Πρακτικά ήταν μια μέτρηση M(H) κοντά στο Tm. Στόχος ήταν να παρατηρηθεί κάποια αλλαγή, μη γραμμική, στην μαγνήτιση του υλικού κατά την αύξηση του πεδίου, που να υποδηλώνει τον μετασχηματισμό m-a.

Επιλέχθηκε το κράμα με Co₅Cu₂ της σειρά 38-12 καθώς είχε το μεγαλύτερο σήμα από όσα μετρήθηκαν στο VSM και είχαν Tm πάνω από την RT. Το υλικό οδηγήθηκε κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης (310K) και στην συνέχεια εφαρμόστηκε πεδίο από 0 έως 2T και αντίστροφα. Πρώτη δοκιμή έγινε στους 301K όπου δεν διαπιστώθηκε κάτι. Στην συνέχεια δοκιμή έγινε στους 303K, όπου παρατηρήθηκε μια αλλοίωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 38.





Στο διάγραμμα των 303K του πεδίου είναι φανερό ότι στα 1.3T αρχίζει να διαφοροποιείται η καμπύλη. Κατά την μείωση του πεδίου το υλικό δεν μετασχηματίζεται ξανά. Διαπιστώνεται ότι υπήρξε μετασχηματισμός φάσης, χωρίς όμως αυτός να ολοκληρωθεί. Αυτό επαληθεύεται από το γεγονός ότι από τις καμπύλες M(T) διαπιστώθηκε ότι η μαγνήτιση του ωστενίτη είναι δυο τάξεις μεγέθους παραπάνω, όταν η μαγνήτιση στην μέτρηση M(H) είναι 0.3emu/gr. Αποφασίστηκε να τρέξει και 2^{ος} κύκλος, στην ίδια θερμοκρασία. Στον 2° κύκλο δεν διαπιστώθηκε αντίστοιχη, του 1^{ου} κύκλου, αύξηση της μαγνήτισης παρόλο που πάλι κοντά στα 15kG η 2^η παράγωγος είχε θετική τιμή κάτι που φαίνεται οριακά και στο γράφημα (πράσινη καμπύλη). Παρόλα αυτά ανάμεσα στους 2 κύκλους υπάρχει σαφής διαφορά στην μαγνήτιση του υλικού με τον 2° κύκλο να είναι φανερά ενισχυμένος. Αυτό οφείλεται στο ότι το υλικό κατά τον 1° κύκλο μετασχηματίστηκε μερικώς χωρίς να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, ενώ κατά των 2° κύκλο πραγματοποίησε απλώς μια αύξηση και μείωση της μαγνήτισης του χωρίς το πεδίο να επαρκεί για να μετασχηματιστεί περεταίρω. Επίσης παρατηρήθηκε μια ελαφριά υστέρηση κατά την μείωση του πεδίου κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι πράγματι είναι μετάβαση 1^{ης} τάξης.



Σχήμα 39: Ισόθερμη καμπύλη στους 32.7°C.

Στην συνέχεια δοκιμή έγινε με καινούριο δείγμα από το ίδιο υλικό με 2 κύκλους στην θερμοκρασία των 305.7K και 2 σε αυτή των 308K. Αυτό που συνέβη ήταν ότι μειώθηκε το απαιτούμενο πεδίο για να εκκινήσει η μετάβαση και ταυτόχρονα αυξήθηκε η μέγιστη μαγνήτιση του υλικού (Σχήμα 39Σχήμα 40).



Σχήμα 40: Ισόθερμη καμπύλη στους 34 °C.

Τα συμπεράσματα είναι αντίστοιχα με την προηγούμενη μέτρηση. Πάλι φαίνεται να μην έχει ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός, αν και φαίνεται να αρκούν για να εκκινήσει η διαδικασία μόλις 1kG. Αυτό ίσως σημαίνει ότι, για γίνει διακριτό όλο το φαινόμενο, θα πρέπει να αυξηθεί και άλλο το πεδίο, κάτι που όμως δεν είναι δυνατό με το VSM.

Σύγκριση μεταπτώσεων 1ης και 2ης τάξης

Σύγκριση έγινε και μεταξύ της απόδοσης των δυο ειδών μετασχηματισμού, 1^{ης} και 2^{ης} τάξης. Σχετικά με την απόδοση του φαινομένου και συγκεκριμένα για το ΔS_m και την υστέρηση, χαρακτηριστικός είναι ο Πίνακας 9, όπου φαίνεται το μειωμένο ΔS_m κατά το T_c, αλλά και η μειωμένη θερμοκρασιακή υστέρηση, (θεωρητικά είναι απούσα) σε σχέση με τον μαγνητοκρυσταλλικό μετασχηματισμό 1^{ης} τάξης. Το υλικό αυτό είναι το Ni₄₅Co₅Mn₃₆Cu₂Sn₁₂ και διέπεται από μαγνητοκρυσταλλικό μετασχηματισμό m-a 1^{ης} τάξης ενώ με την περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας το υλικό μεταβαίνει στην παραμαγνητική του φάση, μετάβαση 2^{ης} τάξης (σημείο Currie).

Field(T)	1st order Hysteresis (°C)	2nd order Hysteresis (°C)		
0.05	12	9		
0.1	10	5		
0.5	11	1		
1	11	1		

Πίνακας 9: Ενδεικτικά παρουσιάζεται η υστέρηση σε βαθμούς Κ ανάλογα το είδος της μετάβασης και ανάλογα το πεδίο στο κράμα με στοιχειομετρία Ni₄₅Co₅Mn₃₇Cu₂Sn₁₁.

Field(T)	ΔS m-a total 1st order (J/kgK) (Heating)	ΔS a-m total 1st order (J/kgK) (Cooling)
0.05	0.163	0.139
0.1	0.501	0.485
0.5	3.764	3.273
1	7.012	6.567
Total	11.442	10.466
Field(T)	ΔS total 2nd order Tc (J/kgK) (Heating)	ΔS total 2nd order Tc (J/kgK) (Cooling)
0.05	-0.08	-0.083
0.1	-0.166	-0.165
0.5	-0.593	-0.549
1	-0.938	-0.89

Πίνακας 10: Ενδεικτικά παρουσιάζεται η διαφορά στο ΔSm ανάλογα με το είδος της μετάβασης στο κράμα με στοιχειομετρία Ni₄₅Co₅Mn₃₇Cu₂Sn₁₁.

Οι μετρήσεις αυτές επαληθεύουν την αρχική υπόθεση ότι για την μεγιστοποίηση του φαινομένου σωστό είναι να βασιστεί κανείς σε μεταβάσεις 1^η τάξης παρά σε 2^{ης}.

PPMS

Στο PPMS πραγματοποιήθηκαν κάποιες ενδεικτικές μετρήσεις σε επιλεγμένα δείγματα. Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοκρασιακό φάσμα 5K έως 300K. Τα δείγματα που μετρήθηκαν ήταν το $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}$, $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cr_1Sn_{12}$ και $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cu_1Sn_{12}$. Οι μετρήσεις είχαν ποιοτικό χαρακτήρα καθώς δεν υπήρχε η δυνατότητα να μετρηθούν σε πολλά πεδία.

Σε όλα τα κράματα εντοπίστηκε το Tm, όχι και το T^A_C, το οποίο όπως αναφέρθηκε είναι σε όλα πάνω από την RT. Στο Σχήμα 41 παρουσιάζεται η μέτρηση του δείγματος με Co 5%. Παρατηρείται ότι με την αύξηση του πεδίου η Tm μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Αυτό είχε παρατηρηθεί σε μικρότερο βαθμό και στις μετρήσεις VSM με μέγιστο πεδίο 1Τ, στα κράματα με Co, που είχαν Tm πάνω από την RT. Το γεγονός αυτό και συγκριτικά με τα κράματα χωρίς Co, υποδηλώνει ότι η μετάβαση είναι πιο μαγνητικά εξαρτώμενη στα έχοντα Co.



Σχήμα 41: Το δείγμα με στοιχειομετρία $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}$ σε 5 διαφορετικά πεδία.



Σχήμα 42: Το δείγμα με στοιχειομετρία $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}$ σε μέτρηση με εφαρμογή AC πεδίο και πεδίο DC = 0.

Για το παραπάνω κράμα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με εφαρμογή AC πεδίου και του DC πεδίου όντος μηδέν. Η μέτρηση παρουσιάζεται στο Σχήμα 42. Παρατηρείται ότι στην θερμοκρασία των 175K υπάρχει μια $2^{\eta\varsigma}$ τάξη μετάβαση (άνευ υστέρησης). Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στο T^{M}_{C} , η οποία στις μετρήσεις με DC πεδίο φαίνεται οριακά μόνο στην μέτρηση των 1000Oe. Σε υψηλότερα πεδία παρατηρείται μια συνεχώς φθίνουσα μαγνήτιση. Στις μετρήσεις με εναλλασσόμενο πεδίο είναι πιο εύκολο να καταγραφούν τέτοια φαινόμενα ειδικά όταν τα υλικά δεν παρουσιάζουν FM αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας. Στου 250K παρατηρείται μια $1^{\eta\varsigma}$ τάξης μετάβαση όπου είναι η μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση Tm.

To δείγμα Ni₄₅Co₅Mn₃₇Cr₁Sn₁₂ μετρήθηκε σε DC πεδίο (1kOe και 5kOe) με H_{AC} = 0 (Σχήμα 43). Επίσης μετρήθηκε και σε AC πεδίο αλλά αυτή την φορά με παρουσία σταθερού μαγνητικού πεδίου. Οι μετρήσεις έγιναν για H_{DC} = 1kOe και 5kOe (Σχήμα 44).



Σχήμα 43: Το κράμα $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cr_1Sn_{12}$ σε πεδίο 1kOe και 5kOe.

Στο Σχήμα 43 παρατηρείται μια μείωση της μαγνήτισης κοντά στους 150K, το οποίο στην μέτρηση με εναλλασσόμενο πεδίο (Σχήμα 44) φαίνεται πιο καθαρά ότι είναι το σημείο Curie του μαρτενσίτη. Στην συνέχεια παρατηρείται η μαρτενσιτική μετάβαση Tm στους 250K, ενώ οριακά θα μπορούσε να παρατηρηθεί και η αρχή της μείωσης της μαγνήτισης που σηματοδοτεί το T^{A}_{C} . Στην μέτρηση με εναλλασσόμενο πεδίο και $H_{DC} = 1$ kOe διακρίνεται καλύτερα το T^{A}_{C} (Σχήμα 44).



Σχήμα 44: Το κράμα $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cr_1Sn_{12}$ σε εναλλασσόμενο AC πεδίο με παρουσία σταθερού DC πεδίου 1kOe.





Κάτι που εξηγήθηκε στην θεωρία και αποτυπώνεται στην πράξη είναι το πώς η παρουσία DC πεδίου οδηγεί σε αλλοιωμένο μαγνητικό σήμα στην μέτρηση του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας χ΄΄. Στην χ΄΄, στο Σχήμα 45, το σήμα είναι κακό και οριακά συγκρίσιμο με τον θόρυβο, παρόλο που λόγω τις χ΄ μπορούν να υποτεθούν οι μεταβάσεις. Άρα για την μέτρηση με AC πεδίο απαιτείται χαμηλό ή και μηδενικό DC πεδίο, τουλάχιστον όσο αφορά τα κράματα της παρούσας μελέτης.

Το τρίτο κράμα που μετρήθηκε ήταν το Ni₄₅Co₅Mn₃₇Cu₁Sn₁₂. Πραγματοποιήθηκε μια μέτρηση σε AC πεδίο και H_{DC} = 0 (Σχήμα 46). Εντοπίζεται το T^{M}_{C} στους 170K περίπου το οποίο ακολουθείται από την Tm στους 270K. Σχετικά με το T^{A}_{C} δεν υπάρχει κάποια ένδειξη στο θερμοκρασιακό φάσμα της μέτρησης, όπως παρατηρήθηκε σε άλλες μετρήσεις. Τέλος η χ΄ έχει αρκετά χαμηλό σήμα και έντονο θόρυβο κάτι που δηλώνει συγκριτικά με τα δυο προηγούμενα δείγματα χαμηλότερη μαγνητική επιδεκτικότητα.



Σχήμα 46: Το κράμα το $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cu_1Sn_{12}$ με Ac πεδίο και $H_{DC} = 0$.

Τέλος θα γίνει σύγκριση των κραμάτων με Co₅ και Co₅Cr₁ στην μέτρηση με H_{DC} = 1kOe στο Σχήμα 47. Σε αντίθεση με τις μετρήσεις στο VSM των κραμάτων με Co₅Cu₂, Co₅Cr₂ τα οποία είχαν αυξημένη μαγνήτιση σε σχέση με το Co₅, εδώ η συνθήκη αντιστρέφεται και το Co₅ φαίνεται να είναι πιο μαγνητικό από το Co₅Cr₁. Βέβαια δεν υπάρχει ολοκληρωμένη εικόνα για το τι συμβαίνει πάνω από τους 300K. Περαιτέρω μετρήσεις πρέπει να γίνουν στα κράματα με Co προκειμένου να διαπιστωθεί η συμπεριφορά αυτών κατά την προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης (Cr/Cu).



Σχήμα 47: Συγκριτικό διάγραμμα των $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}$ και $Ni_{45}Co_5Mn_{37}Cr_1Sn_{12}$ με πεδίο 1kOe.

SQUID

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση με το μαγνητόμετρο SQUID. Το δείγμα που εξετάστηκε ήταν το βασικό Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂, προκειμένου να ληφθεί μια συνολική μέτρηση από τις χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι και πάνω από την Tm.

Η μέτρηση παρουσιάζεται στο Σχήμα 48 και οι παρατηρήσεις είναι ακριβώς ίδιες με εκείνες στο VSM. Παρατηρείται στην θερμοκρασία των 180K το T^{M}_{C} , στην συνέχεια συντελείται η Tm στους 360K, ενώ μετά το Tm το κράμα γίνεται παραμαγνητικό (T^{A}_{C}). Τέλος να επισημανθεί ότι δεν υπήρχε η δυνατότητα μέτρησης σε διάφορα πεδία, αλλά σύμφωνα με το VSM το Tm δεν αλλάζει με την αύξηση του πεδίου. Για πεδία μεγαλύτερα των 5T πιθανότατα να παρατηρούνται αλλαγές στο Tm που θα έστρεφαν τη συζήτηση σε μεταμαγνητικά φαινόμενα και μεταβάσεις [88], [89].

Στο Σχήμα 49 παρουσιάζονται δυο ισόθερμες μετρήσεις του βασικού κράματος 38-12 στους 20K και στους 40K. Παρατηρείται ότι σε καμία από τις δυο δεν εμφανίζεται μαγνητικός κορεσμός, ούτε προσέγγιση αυτού κατά την μείωση τη θερμοκρασίας από 40 σε 20K. Αυτή η μέτρηση, αν και δεν υπάρχουν στοιχεία για πιο χαμηλές θερμοκρασίες, επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό ότι το κράμα είναι ανομοιογενές μαγνητικά για αυτό και δεν εμφανίζονται FM αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας.



Σχήμα 48: Μέτρηση στο SQUID με πεδίο 100Oe και με πεδίο 10kOe.



Σχήμα 49: Ισόθερμες μετρήσεις του Ni50Mn38Sn12 σε δυο θερμοκρασίες 20K και 40K.

Κρυσταλλογραφία

Η δομή ενός υλικού είναι υπεύθυνη για την συμπεριφορά του ως προς μια ιδιότητα. Η κρυσταλλογραφία, η κρυσταλλογραφική ανάλυση και γενικά η κατανόηση της δομής ενός υλικού είναι απαραίτητη στην προσπάθεια ερμηνείας των παρατηρούμενων φαινομένων/ιδιοτήτων. Δυο βασικά εργαλεία υπάρχουν για να αποτυπώσουν την δομή των υλικών, η περίθλαση ακτινών X (XRD) και η μέθοδος κρυσταλλογραφικής ανάλυσης Rietveld.

Διαγράμματα XRD

Η μελέτη αφορά τις δυο σειρές 39-11 και 38-12. Τα κύρια κράματα μελέτης είναι τα Ni₅₀Mn₃₉Sn₁₁ και Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂. Στην προσπάθεια ερμηνείας των κραμάτων που κατασκευάστηκαν, ήταν απαραίτητη η βιβλιογραφική έρευνα και για αυτό το λόγο παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες κομβικές εργασίες κάποιων ερευνητικών ομάδων που ασχολήθηκαν με τα ίδια ή κοντινά συστήματα.

Βασικές Βιβλιογραφικές αναφορές.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εργασία των Ch. Lin et. al (Crystal structure of modulated martensite and crystallographic correlations between martensite variants of $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ alloy) [80]. Τα σημεία ενδιαφέροντος αφορούν κυρίαρχα το διάγραμμα XRD, με την ερμηνεία του και την προσπάθεια προσδιορισμού της δομής μέσω Rietveld.

Κατά την προετοιμασία του δείγματος για XRD, αναφέρουν ότι το λειοτριβούσαν και έκαναν αποτατική ανόπτηση για να αφαιρέσουν το στρες λόγω της λειοτρίβησης. Η ανόπτηση ήταν στους 600 °C για 5 ώρες σε περιβάλλον κενού, η διαδικασία δεν ακολουθήθηκε από βαφή.



Σχήμα 50: Περιθλασίγραμμα XRD μαζί με την προσομοίωση της μεθόδου Rietveld αλλά και φωτογραφία SEM με το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων [80].

Αναφέρουν στην δουλεία τους ότι διαπιστώνουν την 4Ο δομή στον μαρτενσίτη, με μόνο ζήτημα την κορυφή 4 0 0 που συναντάται στις 41.9°, όπου η ένταση διαπιστώνουν ότι είναι πολύ υψηλότερη από αυτό που προτείνεται από το θεωρητικό διάγραμμα που προκύπτει από την μέθοδο Rietveld. Η άποψή που σχηματίζουν σχετικά με αυτό αφορά το ότι κάποιοι κόκκοι δεν είναι σφαιρικοί και είναι πιο πεπλατυσμένοι με αποτέλεσμα να δημιουργείται προτιμητέος προσανατολισμός. Με αυτή την ιδέα προχώρησαν στον εξευγενισμό (refinement) μέσω της προσέγγισης March–Dollase [90]. Μέσω αυτής της διαδικασίας πέτυχαν καλύτερη προσαρμογή μεταξύ του πειραματικού και του θεωρητικού περιθλασιγράμματος XRD.

Ενδιαφέρον έχει και η εργασία των Ε. Muthu et. al. όπου ασχολήθηκαν με την στοιχειομετρία Ni_{50-x}Mn_{37+x}Sn₁₃ [54]. Σε σχέση με την κρυσταλλογραφία αναφέρουν, ότι διαπιστώνεται συνύπαρξη μαρτενσίτη ωστενίτη στην θερμοκρασία δωματίου. Αναφέρουν επίσης ότι ο μαρτενσίτης έχει ορθορομβική δομή την 40, ενώ ο ωστενίτης είναι σε κυβική δομή L2₁.

Είναι φανερή η ποιοτική διαφορά των διαγραμμάτων (Σχήμα 51,Σχήμα 50). Το διάγραμμα των Lin, με την αποτατική ανόπτηση έχει σαφώς πιο ευδιάκριτες κορυφές από αυτό των Muthu. Ισχύει και εδώ ότι η 4 0 0 είναι ενισχυμένη έναντι της 2 2 1. Τέλος το ποσοστό του ωστενίτη είναι αυξημένο καθώς η 2 2 0 (ωστενίτης) έχει αυξημένη ένταση σε σχέση με αυτό των Lin et.al.



Σχήμα 51: Διάγραμμα της στοιχειομετρίας Ni50Mn37Sn13 [54]

Βασικές στοιχειομετρίες

Το XRD για την βασική στοιχειομετρία της σειράς 39-11 παρουσιάζεται στο Σχήμα 52. Διαπιστώνεται ότι υπάρχει πιθανή αλληλοεπικάλυψη κορυφών καθώς το πλάτος αυτών είναι μεγάλο και παραπέμπει σε υλικά με σημαντικές τάσεις και παραμορφώσεις.



Σχήμα 52: XRD του βασικού δείγματος της σειράς 39-11.

Το συμπέρασμα για την αλληλοεπικάλυψη κορυφών – κοντινές ενδοπλεγματικές αποστάσεις, προκύπτει από τον αποκλεισμό άλλων πιθανών λόγων. Ένα τέτοιο υψηλό bkg στην περιοχή που βρίσκονται οι κύριες κορυφές αλλά και στην περιοχή στις 80°, θα παρέπεμπε ακόμα και σε άμορφο υλικό. Παρόλα αυτά στην εργασία των Muthu et. al. η ποιότητα των μετρήσεων είναι αντίστοιχη, ενώ γενικά στην βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί κάποια συγκεκριμένη δυσκολία στον τρόπο κρυστάλλωσης των υλικών αυτών. Παράλληλα τόσο οι μαγνητικές όσο και οι DTA-TGM μετρήσεις περιγράφουν ένα υλικό με συγκεκριμένη μαγνητική συμπεριφορά και μαγνητοκρυσταλλικές μεταβάσεις πλέγματος. Τέλος δεν προέκυψαν μέσα από μετρήσεις EDX και παρακολούθηση του υλικού με BSED άλλες στοιχειομετρικές φάσεις ή στοιχειομετρικές διαφορές και λάθη. Συμπερασματικά φαίνεται ότι το XRD του Σχήμα 52 φαίνεται να παρουσιάζει αλληλοεπικάλυψη κορυφών πιθανότατα λόγω στρες και έντασης στο πλέγμα. Προκειμένου να είναι δυνατή η αξιολόγηση της ποιότητας των διαγραμμάτων θα εξαχθούν συμπεράσματα από την σύγκριση του XRD της αναλογίας 38-12 με την βιβλιογραφία που είναι πιο άμεση, τουλάχιστον όσον αφορά την κρυσταλλογραφία ([80].

Όσο αφορά την αναλογία 38-12 κατασκευάστηκαν 3 κράματα της ίδιας στοιχειομετρίας και από αυτά λειοτριβήθηκαν αρκετά δείγματα για μέτρηση με XRD. Στο σύνολο των δειγμάτων αυτών και με το ίδιο πρωτόκολλο προετοιμασίας, παρατηρήθηκε μεγάλη τυχαιότητα αναφορικά με την σχετική ένταση των δυο κύριων κορυφών καθώς και της έντασης της ενδιάμεσης περιοχής αυτών. Σε πολλές από αυτές η κύρια κορυφή προέκυπτε να είναι η 4 0 0 και όχι η 2 2 1, όπως παρουσίασαν οι Lin et.al., ενώ σε κανένα δείγμα η ενδιάμεση περιοχή δεν φαίνεται να ξεκαθαρίζει, αντίθετα παρατηρείται τυχαία αυξομείωση της έντασης της. Σε κάποιες από αυτές τις μετρήσεις προέκυψε η 2 2 1 ως κύρια Σχήμα 53. Παρόλα αυτά η περιοχή μεταξύ 40 και 50 μοιρών διατηρεί την ίδια υψηλή ένταση.



Σχήμα 53: Η στοιχειομετρία 38-12

Για την τυχαιότητα που διαπιστώθηκε δυο είναι τα σενάρια που ενδέχεται να ευθύνονται για αυτό. Το πρώτο αφορά το συμπέρασμα των Lin et. al. όπου αποδίδουν ένα προτιμητέο προσανατολισμό λόγω της ανισοκατανομής μεγέθους των κόκκων αλλά και της μη σφαιρικότητας αυτών. Το δεύτερο αφορά την διαδικασία της λειοτρίβησης, όπου τοπικά λόγω τριβής ανεβάζει την θερμοκρασία ενώ ασκούνται και μηχανικές τάσεις στο πλέγμα που πιθανότατα επηρεάζουν τις πλεγματικές σταθερές.

Σχετικά με το συμπέρασμα των Lin et.el, αρχικά πρέπει να ειπωθεί ότι ακόμα και να ισχύει οφείλει να είναι επαναλήψιμο και όχι τυχαίο αποτέλεσμα, όπως προκύπτει από την παρούσα

μελέτη. Επιχειρήθηκε παραπάνω λειοτρίβηση χρονικά προκειμένου να μειωθεί το μέσο μέγεθος των κόκκων και να αποκτήσουν όσο το δυνατό πιο σφαιρικό σχήμα, με στόχο να υπάρξει όσο το δυνατό πιο τυχαίος προσανατολισμός των επιπέδων στο χώρο.



Σχήμα 54: Δείγμα 38-12 μέτρηση μετά από μεγαλύτερο χρόνο λειοτρίβησης.

Το αποτέλεσμα, Σχήμα 54, ήταν ότι η 4 0 0 προέκυψε να είναι αυτή με τα περισσότερα counts, ενώ η ένταση στην επίμαχη περιοχή αυξήθηκε σημαντικά. Το δείγμα αυτό μετά την λειοτρίβηση οδηγήθηκε στο SEM προκειμένου να διαπιστωθεί η στοιχειομετρική του ομοιογένεια, πράγμα που επιβεβαιώθηκε, αλλά και να εξεταστεί ως προς το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων. Διαπιστώνεται ναι μεν ανομοιογένεια στο μέγεθος, αλλά δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι οι κόκκοι είναι συστηματικά πεπλατυσμένοι με τρόπο τέτοιο που να χαλάνε την στατιστική της μέτρησης (Φωτογραφία 26).



Φωτογραφία 26: Εικόνα SEM. Εντοπίζονται κόκκοι από 60-70μm έως και πολύ μικρά ακόμα και κάτω από 5μm.

Στην περίπτωση που πράγματι υπάρχουν πεπλατυσμένοι μη σφαιρικοί κόκκοι, θα έπρεπε το αποτέλεσμα να είναι τουλάχιστον επαναλήψιμο, κάτι που όμως δεν συμβαίνει. Θα έπρεπε να διαπιστώνεται ίδιο αποτέλεσμα, λόγω συγκεκριμένου τρόπου θραύσης και εναπόθεσης, που να σχετίζεται με την μικροδομή του υλικού. Πράγματι η μοναδιαία κυψελίδα του μαρτενσίτη είναι ορθορομβική κάτι που σημαίνει ότι έχει τρεις διαφορετικές πλεγματικές σταθερές και άρα στην ιδανική περίπτωση που οι κόκκοι είναι η μοναδιαία κυψελίδα στην μεγάλη διάσταση, θα έπρεπε το αποτέλεσμα, ακόμη και προτιμητέο προσανατολισμό να είχε, να είναι σταθερά το ίδιο, κάτι που δεν συμβαίνει. Βέβαια οι κόκκοι δεν έχουν την συμμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας και δεν αποτελούν μονοκρύσταλλο, κάτι που όμως διευκολύνει τον τυχαίο πρασανατολισμό που επιδιώκεται κατά την μέτρηση XRD. Στον **Error! Reference source not found.** παρουσιάζονται κάποιες από τις μετρήσεις XRD, όπου διαπιστώνεται το τυχαίο αποτέλεσμα σχετικά με τις σχετικές εντάσεις των δυο κορυφών.

Sample # (*) XRD code	Statistics	Intensity Left	Intensity Right	Intensity Difference % Left - Right
1 (1249)	6sec	2463	2811	-12.37
2 (1340)	10sec	3525	4036	-12.66
3 (1329)	10sec	4008	2916	27.24

5 (1591)	10sec	3938	3290	16.45
6 (1611)	5sec	1674	1161	30.64
7 (1579)	6sec	1183	978	17.32
8 (5567)	6sec	1911	1775	7.11

Πίνακας 11: Κάποιες μετρήσεις XRD που έγιναν στο ίδιο υλικό με μόνη διαφορά τα δευτερόλεπτα παραμονής της δέσμης σε κάθε γωνία. Φαίνεται η μη σταθερή διαφορά στην διαφορά έντασης των δυο κύριων κορυφών.

Προς περεταίρω εξέταση του ισχυρισμού περί μεγάλων πεπλατυσμένων κόκκων και για να μην αλλάξει ο χρόνος λειοτρίβησης επιχειρήθηκε να κοσκινιστεί η πούδρα πριν μετρηθεί στο XRD. Το κοσκίνισμα του δείγματος έγινε με 10 φύλλα τούλι, όπου οι οπές του είναι κάτω των 50μm, ώστε να περιοριστούν κάποια πιο μεγάλα κομμάτια (30-50μm). Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ένα ακόμα τυχαίο αποτέλεσμα Σχήμα 55Σχήμα 56.



Σχήμα 55: Διάγραμμα που προέκυψε μετά την κοσκίνηση της λειοτριβιμένης πούδρας.

Με βάση τα παραπάνω δεν προκύπτει ότι η διαφορά στις εντάσεις μεταξύ των δυο κύριων κορυφών είναι αμιγώς αποτέλεσμα μη σφαιρικών και πεπλατυσμένων κόκκων καθώς η σχέση μεταξύ τους παρουσιάζει μεγάλη τυχαιότητα η οποία είναι αναγκαίο να διερευνηθεί πως προκύπτει.

Σχετικά με πιθανή στοιχειομετρική ανομοιογένεια, όλα τα υλικά που παρουσιάζονται ελέγχθηκαν και επαληθεύτηκε η στοιχειομετρία τους μέσω της μεθόδου EDAX. Κατά την μέθοδο EDAX πραγματοποιούνταν 4-5 διαφορετικές μετρήσεις στο σύνολο του κράματος, με τα

επιθυμητά όρια της διαφοράς να είναι <1% και με τελικό στόχο ο μέσος όρος των μετρήσεων να συγκλίνει στην επιθυμητή τιμή.

Η τελευταία πιθανή εξήγηση, αφορά την διαδικασία λειοτρίβησης και την θερμοκρασία μετάβασης των κραμάτων που παρασκευάστηκαν και είχαν Tm πάνω από την RT και κοντά σε αυτήν.

Στα πλαίσια διερεύνησης αυτής της υπόθεσης στο Σχήμα 58 συγκρίνονται δυο διαγράμματα της στοιχειομετρίας 38-12. Το ένα είναι εκείνο που κρίθηκε ως το πιο κοντινό στην βιβλιογραφία και με την χαμηλότερη ένταση στην περιοχή ενδιάμεσα των δυο κύριων κορυφών (Σχήμα 56Σχήμα 57), το άλλο είναι εκείνο που είχε μεγάλη ένταση στην περιοχή ενδιάμεσα των δυο κύριων κορυφών και παράλληλα είχε ως κύρια την 4 0 0 (Σχήμα 54).



Σχήμα 56: 38-12 μέτρηση με στατιστική 10sec/0.03", αντί για 6 sec/0.03" του Σχήμα 53.



Σχήμα 57: Το ίδιο διάγραμμα με το Σχήμα 56 αλλά εντοπισμένο στην περιοχή των κύριων κορυφών.



Σχήμα 58: Συγκριτικό διάγραμμα δυο διαφορετικών διαγραμμάτων XRD της αναλογίας 38-12.

Στο Σχήμα 58 παρατηρείται ότι η 2^η μέτρηση (μαύρη) εμφανίζει και άλλες αλλοιώσεις πέραν της αλλαγής στην ένταση των κύριων κορυφών και της υψηλής έντασης στην περιοχή των 40-50° μοιρών. Επίσης, διαπιστώνεται ότι σε αρκετά σημεία (σημειώνονται με βέλη) υπάρχουν σημαντικές διαφορές τόσο στις εντάσεις όσο και στο αν εμφανίζονται ή όχι συγκεκριμένες κορυφές. Η γενική παρατήρηση αφορά την απουσία - ελάττωση των σημειωμένων κορυφών στην 2^η μέτρηση.

Σε σχέση με την ένταση της ενδιάμεσης των δυο κορυφών περιοχής, αυτή πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη της κορυφής 2 2 0 που ανήκει στο πλέγμα του ωστενίτη και με βάση την βιβλιογραφία [54], [80], τοποθετείται στις συγκεκριμένες μοίρες όπως φαίνεται στο Σχήμα 57. Προς διερεύνηση της συνύπαρξης φάσεων στην θερμοκρασία δωματίου επιχειρήθηκε ένα κομμάτι του δείγματος 38-12 να λειανθεί και προσβληθεί (etching) με [20 ml HCl, 5 g FeCl3-H2O και 96 ml methanol] [91], προκειμένου να εμφανιστούν τα όρια των κρυσταλλιτών στο SEM (Φωτογραφία 27). Πράγματι παρατηρείται συνύπαρξη φάσεων με τα όρια του ωστενίτη να σημειώνονται, ενώ είναι ευδιάκριτη και η χαρακτηριστική ανάπτυξη του μαρτενσίτη με διδυμίες (Φωτογραφία 28).



Φωτογραφία 27: (SEM) παρατηρείται συνύπαρξη φάσεων στην RT. Σημειώνεται με μπλε περίγραμμα ο ωστενίτης. ενδιάμεσα της μαρτενσιτικής δομής.



Φωτογραφία 28: Χαρακτηριστική ανάπτυξη μαρτενσίτη με διδυμίες.

Η συνύπαρξη φάσεων (μαρτενσίτη-ωστενίτη) στην RT, δικαιολογεί την ένταση της περιοχής ενδιάμεσα των δύο κύριων κορυφών καθώς και την αλληλοεπικάλυψη κορυφών, προϊόν στρες και έντασης στο πλέγμα καθώς οι δυο φάσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Αυτό που δεν δικαιολογείται προς το παρόν είναι ο λόγος της διαφοροποίησης της ένταση της επίμαχης περιοχής και γιατί κάποιες περιοχές αλλοιώνονται σημαντικά η εξαφανίζονται από μέτρηση σε μέτρηση. Το πιθανότερο σενάριο σε σχέση με το τελευταίο, αφορά την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την λειοτρίβηση η οποία ενδέχεται να επιφέρει μερικό μετασχηματισμό κόκκων ή περιοχών, παρόλο που η ονομαστική θερμοκρασία μετάβασης είναι αρκετά ψηλότερη.

Η εξήγηση αυτή ενισχύθηκε και από ένα ακόμα πειραματικό δεδομένο. Εξετάζοντας μια άλλη παράμετρο παρασκευάστηκε η στοιχειομετρία 38-12 χωρίς βαφή μετά την ανόπτηση. Σε αυτό το κράμα έγινε αναφορά στις μαγνητικές μετρήσεις (VSM) όπου υποτέθηκε, λόγω αποτελεσμάτων ότι είχε μεγαλύτερο ποσοστό ωστενίτη από το "βαμμένο" στην θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή ακόμα λιγότερος ωστενίτης μετασχηματίστηκε σε μαρτενσίτη κατά την αργή ψύξη του υλικού μετά την ανόπτηση. Αυτό το δείγμα του οποίου το διάγραμμα XRD φαίνεται στο Σχήμα 59 μοιάζει αρκετά με το πολύ λειοτριβημένο δείγμα του Σχήμα 54. Μαζί τα δυο αυτά διαγράμματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 60.

Η ομοιότητα των δύο, σχετικά με την ενίσχυση, της αριστερής κορυφής αλλά κυρίαρχα όσο αφορά την ένταση της ενδιάμεσης των δυο κύριων κορυφών περιοχή, ενισχύει την άποψη ότι οφείλεται σε αυξημένο ποσοστό ωστενίτη στο κράμα.



Σχήμα 59: Η στοιχειομετρική αναλογία 38-12 αλλά χωρίς να έχει περάσει από το στάδιο της βαφής.



Σχήμα 60: Με κόκκινο το υλικό που δεν δέχθηκε βαφή και με μαύρο το υλικό που λειοτριβήθηκε έντονα.

Η θερμοκρασία Tm των κραμάτων, που παρασκευάστηκαν σε αυτήν την μελέτη είναι πολύ κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι μια μικρή αύξηση της

θερμοκρασίας να οδηγεί σε μερικό μετασχηματισμό φάσης και αυτό καταγράφεται στο διάγραμμα XRD με την αύξηση της έντασης στην ενδιάμεση περιοχή των δυο κύριων κορυφών του μαρτενσίτη. Η λειοτρίβηση είναι αποτέλεσμα τριβής, άρα πιθανό είναι έστω και τοπικά να υπάρχει αύξηση της θερμοκρασίας. Παράλληλα ενδέχεται οι μηχανικές τάσεις που αποτελούν προϊόν λειοτρίβησης να αλλοιώνουν τις πλεγματικές σταθερές και για αυτό να παρατηρείται αλληλοεπικάλυψη κορυφών.

XRD σε διάφορες θερμοκρασίες

Προς διερεύνηση της παραπάνω υπόθεσης, επιχειρήθηκε να γίνουν μετρήσεις XRD σε θερμοκρασίες πάνω από την RT. Οι μετρήσεις έγιναν στον Τομέα Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης του Τμήματος Φυσικής του Ε.Κ.Π.Α, όπου διατηρείται διάταξη XRD στην οποία εφαρμόζεται πατέντα ρύθμισης της θερμοκρασίας, από την RT μέχρι τους 400K. Γνωρίζοντας ότι τα χωρίς Co κράματα που παρασκευάστηκαν έχουν Tm κάτω από τους 400K επιχειρήθηκε η λήψη διαγραμμάτων XRD σταδιακά πριν και μετά την Tm, προκειμένου να καταγραφεί η αλλαγή του πλέγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παράχθηκε νέα πούδρα της αναλογίας 38-12, με ελαφριά λειοτρίβηση και μετρήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες δίνοντας τα παρακάτω XRD.



Σχήμα 61: Το κράμα με αναλογία Mn-Sn 38-12 στην θερμοκρασία δωματίου και σε αυτή των 340K ή 67 °C.



Σχήμα 62: Το κράμα με αναλογία Mn-Sn 38-12 σε θερμοκρασία 340K ή 67 $^{\circ}$ C και σε αυτή των 350K ή 77 $^{\circ}$ C.



Σχήμα 63: Το κράμα με αναλογία Mn-Sn 38-12 σε θερμοκρασία 350K και στους 390K.

Στα Σχήμα 61Σχήμα 62 είναι εμφανές το πώς αυξάνεται η ένταση της ενδιάμεσης των δυο κύριων κορυφών περιοχής, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Στο Σχήμα 63, στην θερμοκρασία των 390K, το υλικό φαίνεται να έχει μετασχηματιστεί με την επίμαχη περιοχή να αποτελεί την κορυφή 2 2 0 του ωστενίτη. Παρόλα αυτά το πλάτος αυτής αλλά και το μη συμμετρικό της σχήμα δίνει την αίσθηση ότι ενδέχεται να κρύβονται και άλλες ανακλάσεις καθώς και στρες και ένταση στο πλέγμα. Αυτό θα εξεταστεί με την μέθοδο Rietveld. Αναφορικά με την σχετική ένταση των δυο κορυφών παρατηρήθηκαν από λειοτρίβηση σε λειοτρίβηση στον Πίνακας 11. Άρα η σχετική ένταση των κορυφών δεν φαίνεται να σχετίζεται με την θερμοκρασία και να αποτελεί ξέχωρο ζήτημα από την επικάλυψη κορυφών.

Εξετάζοντας, όπως παρουσιάστηκε και άλλες παραμέτρους, η σχετική ένταση φαίνεται να σχετίζεται με το σχήμα των κόκκων όπως ανέφεραν και οι Lin et.al., αλλά και με την διαδικασία της λειοτρίβησης. Εξηγώντας, η λειοτρίβηση γίνεται χειρονακτικά και όπως τυχαία επηρεάζει την θερμοκρασία, μετασχηματίζοντας μερικώς το κράμα, έτσι τυχαία φαίνεται να επηρεάζει το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων. Κατά την μηχανική επεξεργασία των δειγμάτων (κοπή με κόφτη χειρός και λειοτρίβηση) φάνηκε αυτά να έχουν ανελαστική και εύθρυπτη συμπεριφορά αλλά και πιθανή ανισότροπη αντοχή στην διάτμηση (ορθορομβικό πλέγμα) καθώς ανάλογα τον άξονα κοπής παρουσίασαν και διαφορετική δυσκολία σε αυτήν. Δεν αποτελούν αντικείμενο της μελέτης οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων έτσι δεν θα γίνει περεταίρω ανάλυση σε αυτό το ζήτημα.

Αποτατική Ανόπτηση

Στα πλαίσια της διερεύνησης του προβλήματος διενεργήθηκε αποτατική ανόπτηση που επιχειρείται σε κάποιες περιπτώσεις στην βιβλιογραφία και που στην προκειμένη κρίνεται χρήσιμο, καθώς πιθανότατα υπάρχει επικάλυψη κορυφών. Λειοτριβήθηκε νέα ποσότητα από το δείγμα 38-12 η οποία τοποθετήθηκε σε αμπούλα χαλαζία και σφραγίστηκε με παρουσία αδρανούς αερίου. Στην συνέχεια έγινε αποτατική ανόπτηση στους 600 °C για 5 ώρες και βαφή μαζί με την αμπούλα σε κρύο νερό.

Το αποτέλεσμα δικαίωσε την επιλογή καθώς οι κορυφές ξεχώρισαν, παρόλα αυτά διαπιστώθηκε σημαντική μείωση Mn λόγω εξάχνωσης. Οι μετρήσεις που έγιναν στο SEM, έδειξαν ότι το Mn είναι σε ποσοστό 28% αποτελώντας ένα άλλο κράμα.
Στην συνέχεια απόπειρα έγινε να επιτευχθεί η σωστή στοιχειομετρία και μετά την 2^η ανόπτηση. Το εγχείρημα αυτό αποδείχθηκε δύσκολο καθώς, ενώ είναι δυνατό να προσεγγιστεί η περίσσεια Μη σε υλικό με συγκεκριμένες διαστάσεις, όταν αυτό αποκτά μεγαλύτερη επιφάνεια καθώς γίνεται πούδρα, η διαδικασία αποκτά πολύ μεγάλο βαθμό τυχαιότητας. Η δυσκολία επίτευξης της ορθής στοιχειομετρίας έκανε απαγορευτική την προσπάθεια να περάσουν όλα τα κράματα των δυο σειρών από αποτατική ανόπτηση, τόσο λόγω χρόνου όσο και κόστους.

Στα επόμενα διαγράμματα διακρίνεται η μετάβαση φάσης, συναρτήσει της θερμοκρασίας, στο δείγμα που έγινε αποτατική ανόπτηση και επετεύχθη η σωστή στοιχειομετρία.



Σχήμα 64: Το διάγραμμα του κράματος με αναλογία 38-12 στην θερμοκρασία δωματίου. Σε μεγέθυνση φαίνεται η περιοχή των κύριων κορυφών.



Σχήμα 65: Συγκριτικά τα διαγράμματα στην θερμοκρασία δωματίου (300K) και στους 320K.



Σχήμα 66: Η ενίσχυση της 220 με την αύξηση της θερμοκρασίας συνεχίζεται.



Σχήμα 67: Η ενίσχυση της 220 με την αύξηση της θερμοκρασίας συνεχίζεται, στην θερμοκρασία των 350K είναι πλέον κυρίαρχη φάση.



Σχήμα 68: Η ενίσχυση της 220 με την αύξηση της θερμοκρασίας συνεχίζεται, στην θερμοκρασία των 365K είναι πλέον κυρίαρχη φάση και οριακά μοναδική φάση.



Σχήμα 69: Διάγραμμα καθαρού ωστενίτη σε θερμοκρασία 390Κ.

Στο Σχήμα 64 διακρίνεται το δείγμα 38-12 μετά από αποτατική ανόπτηση και τελική στοιχειομετρία Ni₅₀Mn₃₈Sn₁₂. Είναι διακριτή η κορυφή (220) του παραμένοντος ωστενίτη στις 43 μοίρες.

Είναι διακριτό το πως ενισχύεται η κορυφή (2 2 0) με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20Κ στο Σχήμα 65. Ενώ στο Σχήμα 66 η ενίσχυση της έντασης συνεχίζεται από τους 320Κ στους 340Κ. Αντίστοιχα συμβαίνει στους 350Κ, όπου πλέον είναι κυρίαρχη φάση αλλά ακόμα συγκρίσιμη με αυτή του μαρτενσίτη Σχήμα 67. Στο Σχήμα 68 είναι πλέον καθαρά διακριτή η φάση του ωστενίτη, παρόλο που εντοπίζεται υπολειπόμενος μαρτενσίτης. Στο Σχήμα 69 παρατηρείται καθαρός ωστενίτης.

Αν παρατηρήσει κανείς το Σχήμα 63 και το συγκρίνει με το Σχήμα 69 θα διαπιστώσει ότι ενώ είναι το ίδιο υλικό στοιχειομετρικά προκύπτουν αρκετές διαφορές. Αρχικά το στρες και η ένταση, προϊόν λειοτρίβησης, δεν μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ παράλληλα το υλικό φαίνεται να μην έχει μετασχηματιστεί πλήρως παρόλο που η Tm είναι στους 360K. Αν αυτό το σενάριο ισχύει, κάτι που μένει να επαληθευτεί από την μέθοδο Rietveld, ότι δηλαδή υπάρχει υπολειμματικός μαρτενσίτης στην δομή, σημαίνει ότι η λειοτρίβηση με το στρες που δημιούργησε σταθεροποίησε τον μαρτενσίτη σε υψηλότερη θερμοκρασία, μεταφέροντας το Tm ψηλότερα. Τέτοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί σε χάλυβες και σιδηρούχα κράματα [92]. Παρόλα αυτά οι συζήτηση αυτή δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας μελέτης και δεν χρήζει περεταίρω σχολιασμό.

Στοιχεία αντικατάστασης

Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα περιθλασιγράμματα των δειγμάτων με προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης, Cr,Cu και Co. Θα παρουσιαστούν μόνο τα δεδομένα που αφορούν την σειρά 38-12. Αυτό συμβαίνει καθώς ο κυρίως λόγος που γίνεται αναφορά στην κρυσταλλογραφία είναι πέρα από τον γενικό δομικό χαρακτηρισμό, να γίνει σύγκριση με τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων. Σε αυτές παρατηρήθηκε ότι η σειρά 38-12 έχει μεγαλύτερο μαγνητικό ενδιαφέρον από την 39-11.

Σύμφωνα με τα δεδομένα των μαγνητικών και DTA-TGM μετρήσεων όλα τα κράματα χωρίς Co έχουν μαρτενσιτικό μετασχηματισμό πάνω από την RT. Σε αυτά αναμένεται το διάγραμμα XRD να απεικονίζει, στην RT, την δομή του μαρτενσίτη και οι διαφοροποιήσεις από κράμα σε κράμα να σχετίζονται με τις γωνίες των ανακλάσεων και άρα των πλεγματικών σταθερών. Σε σχέση με τα δείγματα με Co η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη καθώς τα περισσότερα από αυτά έχουν Tm κάτω της RT, οπότε και αναμένεται να έχουν άλλο σύστημα κρυστάλλωσης στην θερμοκρασία δωματίου. Δεν θα είναι σημείο σύγκρισης οι σχετικές εντάσεις των κορυφών μεταξύ των διαφορετικών περιθλασιγραμμάτων καθώς αυτές φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την διαδικασία λειοτρίβησης.

Cr 3812

Μαρτενσίτης (RT)



Σχήμα 70: Τα δείγματα Cr0, Cr1, Cr2, Cr3 της σειράς 38-12 στην θερμοκρασία δωματίου.

	left peak	right peak
Cr1	41.914	43.504
Cr2	41.974	43.594
Cr3	41.944	43.744

Πίνακας 12: Γωνίες εμφάνισης κύριων κορυφών μαρτενσίτη στα κράματα με Cr.

Τα περιθλασιγράμματα των δειγμάτων Ni₅₀Mn₃₇Cr₁Sn₁₂, Ni₅₀Mn₃₆Cr₂Sn₁₂, Ni₅₀Mn₃₅Cr₃Sn₁₂ απεικονίζονται στο Σχήμα 70. Στον Πίνακας 12 απεικονίζονται οι γωνίες των δυο κύριων κορυφών και η μετατόπιση αυτών. Μεγαλύτερη διαφοροποίηση διαπιστώνεται στην δεξιά (2 2 1) από ότι στην αριστερή (4 0 0), αλλά γενικά φαίνεται να υπάρχει μια τάση η γωνία έκφρασης των κορυφών να μεγαλώνει. Αυτό σημαίνει ότι το πλέγμα ακόμα και με αυτή την μικρή αλλαγή στην στοιχειομετρία αλλάζει διαστάσεις και μάλιστα αυτές φαίνεται να έχουν μια αναλογική σχέση μεταξύ τους. Δηλαδή με την αύξηση του Cr φαίνεται να μικραίνει τουλάχιστον μία από τις πλεγματικές σταθερές. Κανένα τέτοιο συμπέρασμα δεν είναι ασφαλές μέχρι να επαληθευτεί από την μέθοδο Rietveld και παράλληλα να δικαιολογεί τις παρατηρήσεις στις μαγνητικές μετρήσεις.

Ωστενίτης(400K)



Σχήμα 71: Τα δείγματα Cr0, Cr1, Cr2, Cr3 της σειράς 38-12 στους 400K.

	main peak
cr1	42.62
cr2	42.71
cr3	42.8

Πίνακας 13: Γωνία εμφάνισης κορυφής ωστενίτη στους 400Κ.

Πρώτη και βασική παρατήρηση είναι ότι σε κανένα από τα κράματα δεν έχει ολοκληρωθεί η μετάβαση, παρόλο που και τα 4 κράματα έχουν Tm<400K. Αυτό επιβεβαιώνει την παρατήρηση που έγινε σχετικά με το βασικό 38-12 σε προηγούμενη ενότητα, σε σχέση με το στρες και την ένταση στο πλέγμα προϊόν λειοτρίβησης.

Επόμενη παρατήρηση αφορά την γωνία σκέδασης της κορυφής 2 2 0 του ωστενίτη η οποία με την αύξηση του ποσοστού του Cr μετακινείται σε μεγαλύτερες γωνίες (Πίνακας 13).

Cu 3812

Μαρτενσίτης (RT)



Σχήμα 72: Τα δείγματα Cu0, Cu1, Cu2, Cu3 της σειράς 38-12 στην θερμοκρασία δωματίου.

	left peak	right peak
Cu1	42.004	43.624
Cu2	41.944	43.324
Cu3	41.944	43.774

Πίνακας 14: Γωνίες εμφάνισης κύριων κορυφών μαρτενσίτη στα κράματα με Cu.

Σε σχέση με την προσθήκη Cu και την αύξηση του ποσοστού του δεν εντοπίζεται η ίδια τάση με αυτή που παρατηρήθηκε στα κράματα με Cr. Οι μετατοπίσεις των κορυφών πάλι είναι εντονότερες στην δεξιά κορυφή, κάτι που ενδέχεται να μην είναι τυχαίο σε σχέση με το ποιες θέσεις καταλαμβάνουν το Cr/Cu στο πλέγμα (Σχήμα 72). Σε κάθε περίπτωση, διακρίνεται μια τάση αλλαγής του πλέγματος με την προσθήκη Cu. Αυτή την φορά δεν ακολουθείται η ίδια τάση όπως στο Cr αντίθετα παρατηρείται μια αυξομείωση με την 2 2 1 στον Cu₂ να έχει την μικρότερη γωνία. Υπενθυμίζεται πάλι ότι οι υποθέσεις αυτές μένει να επιβεβαιωθούν ή όχι από την μέθοδο Rietveld.

Ωστενίτης (400K)



Σχήμα 73: Τα δείγματα Cu1, Cu2, Cu3 της σειράς 38-12 στους 400Κ.

	main peak
cu1	42.68
cu2	42.71
cu3	42.62

Πίνακας 15: Γωνία εμφάνισης ωστενίτη στους 400Κ.

Όπως και στα κράματα με Cr έτσι και σε αυτά του Cu φαίνεται πως ενώ η μέτρηση γίνεται πάνω από την Tm, τα κράματα δεν έχουν ολοκληρώσει τον μετασχηματισμό πλέγματος Σχήμα 73. Επίσης διαπιστώνεται μετατόπιση της 2 2 0 με την σειρά να διαμορφώνεται ως εξής Cu3%<Cu1%<Cu2% (Πίνακας 15).

Δείγματα με Co

Όπως παρατηρήθηκε στις μετρήσεις DTA-TGM η προσθήκη Co 5% μείωσε σε όλα τα υλικά την θερμοκρασία μετάβασης αρκετά, με αποτέλεσμα στην πλειοψηφία αυτών το Tm να είναι κάτω από την θερμοκρασία δωματίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στα υλικά αυτά να παρατηρείται, στην θερμοκρασία δωματίου, η φάση του ωστενίτη.



Σχήμα 74: Συγκριτικό διάγραμμα XRD στην RT, μεταξύ του $Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$ και του $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}$ στην περιοχή σκέδασης των κύριων κορυφών.

Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 74 το βασικό κράμα της σειρά 38-12 με το αντίστοιχο με 5%Co. Είναι φανερό ότι το κράμα με Co έχει σημαντικό ποσοστό ωστενίτη καθώς η κορυφή 2 2 0 είναι η κύρια κορυφή του διαγράμματος. Παρατηρείται και στα κράματα με Co 5%, ότι ενώ το Tm, παράδειγμα στο Ni₄₅Co₅Mn₃₈Sn₁₂ είναι στους 260K, όπως φάνηκε στην μέτρηση στο PPMS, διαπιστώνεται ότι στο Σχήμα 74 υπάρχει παραμένων μαρτενσίτης στην RT.

Προσθήκη Cr και Cu στα δείγματα με Co

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι ίδιες στοιχειομετρίες αλλά με την αντικατάσταση Mn από Cr ή Cu σε ποσοστά από 1 έως 3%. Όλες οι μετρήσεις είναι στην θερμοκρασία δωματίου.

Cr

Στο Σχήμα 75 παρουσιάζονται μαζί τα διαγράμματα των στοιχειομετριών με Co5 και Cr1%, Cr2%, Cr3% καθώς και χωρίς Cr. Παρόλο που λόγω του πλάτους των κορυφών, δηλαδή του στρες και της έντασης είναι δύσκολο να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, παρατηρείται μια

σταδιακή μείωση έως και εξαφάνιση της κορυφής 4 0 0 του μαρτενσίτη με την αύξηση του ποσοστού Cr. Δηλαδή η αύξηση του ποσοστού Cr οδηγεί σε μείωση του Tm. Δεν υπάρχουν δεδομένα σχετικά με το Tm των Co₅Cr₂ και το Co₅Cr₃, παρά μόνο για τα Co₅ και το Co₅Cr₁ (Σχήμα 47), όπου επιβεβαιώνεται η αναλογία που περιγράφηκε (Tm Co₅ = 260K, Tm Co₅Cr₁ = 254K).



Σχήμα 75: Συγκριτικό διάγραμμα των δειγμάτων με Co 5% και Cr 0%, 1%, 2%, 3% της αναλογίας 3812.

Cu

Στο Σχήμα 76 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των κραμάτων με Co5% και Cu1%, Cu2%, Cu3% καθώς και το κράμα με Cu0%. Οι παρατηρήσεις είναι αντίστοιχες με αυτές του Cr. Το κράμα με Cu0% έχει μικρότερο Tm (260K) από το κράμα με Cu1% (280K) για αυτό και η κορυφή 2 2 0 του ωστενίτη να έχει χαμηλότερη ένταση. Αντίστοιχα το κράμα με Cu2% που έχει Tm = 310K έχει ακόμα μικρότερα counts η 2 2 0. Για το Cu3% δεν υπάρχει πληροφορία αλλά βάσει της έντασης της κορυφής του ωστενίτη πιθανότατα είναι κάτω από την RT και ίσως χαμηλότερα και από του 260K που είναι το Tm του Cu0%. Τέλος, να ειπωθεί ότι στα κράματα που υπάρχει 2^η στοιχειομετρικη φάση (Co₅Cr₂, Co₅Cr₃, Co₅Cu₃) είναι άγνωστο πως επηρεάζει τις φυσικές ιδίοτητες αυτών.



Σχήμα 76: Συγκριτικό διάγραμμα των δειγμάτων με Co 5% και Cu 0%, 1%, 2%, 3% της αναλογίας 3812.

Κλείνοντας σε σχέση με τα κράματα με Co 5%, είναι φανερό ότι δεν είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σε σχέση με την δομή και τις φυσικές ιδιότητες (Tm, μαγνήτιση). Τα κράματα έχουν έντονο στρες και ένταση στο πλέγμα τόσο σε σχέση με την διαδικασία της λειοτρίβησης (έγινε εκτενής αναφορά σε αυτό), αλλά και σε σχέση με την αναπόδραστη συνύπαρξη φάσεων που φαίνεται να υπάρχει σε αυτά και που λειτουργούν ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Από την εμπειρία του βασικού κράματος χωρίς προσθήκες πιθανότατα και σε αυτά με Co υπάρχει ανεξάρτητα της λειοτρίβησης συνύπαρξη φάσεων καθώς φάνηκε ότι είναι πολύ δύσκολο να σταθεροποιηθεί μια φάση στην RT όταν πολύ κοντά σε αυτή είναι το Tm του κράματος. Γίνεται λοιπόν καθαρό ότι για να εξαχθούν συμπεράσματα που να συνδέουν την δομή με την μαγνήτιση και την μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση πρέπει να διερευνηθεί ο τρόπος σταθεροποίησης των κραμάτων στην RT και να γίνει αποτατική ανόπτηση στο κράμα προκειμένου να ληφθεί ένα διάγραμμα XRD χωρίς επικάλυψη κορυφών.

Κρυσταλλογραφική ανάλυση Rietveld

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα γράφημα της μεθόδου Rietveld. Τα γραφήματα προέκυψαν από την ανάλυση των κρυσταλλογραφικών δεδομένων, του διαγράμματος ακτινών Χ, πολυκρυσταλλικού δείγματος σε μορφή σκόνης, με την μέθοδο Rietveld (προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων). Στα διαγράμματα οι μικροί κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν το πειραματικό XRD. Η μαύρη συνεχής γραμμή αναπαριστά το θεωρητικό διάγραμμα, που προκύπτει από την μέθοδο Rietveld. Οι πράσινες κατακόρυφες γραμμές αντιστοιχούν στις θέσεις των κορυφών Bragg. Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στην διαφορά πειραματικού και θεωρητικού XRD. Για την μέθοδο Rietveld, με στόχο να προσδιοριστεί η δομή χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Fullprof.

300Κ (Μαρτενσίτης με υπολειπόμενο Ωστενίτη)

Στο Σχήμα 81: Το κράμα 38-12 στην θερμοκρασία 390ΚΣχήμα 77 φαίνεται η ταύτιση του θεωρητικού με το πειραματικό XRD. Στο Σχήμα 78 παρουσιάζεται η ορθορομβική τρισδιάστατη δομή της μοναδιαίας κυψελίδας του μαρτενσίτη. Ενώ στο Σχήμα 79 παρουσιάζεται η τρισδιάστατη δομή FCC του ωστενίτη, ως υπολειπόμενη φάση. Τέλος παρουσιάζονται οι πίνακες αποτελεσμάτων (Πίνακας 16,

PROFILE PARAMETERS									
	Cell paramet	ers :	overall scale factor :						
а	8.628	0	8.488E-05	8.9E-07					
b	5.624	0	Eta(p-v) or	m(p-vii) :					
С	4.385	0	0	0					
Alpha	90	0	Halfwidth parameters :						
Beta	90	0	0	0					
Gamma	90	0	0	0					
Prefe	erred orientatio	on:	0	0					
	0.966 0	0.00937	X and y parameters :						
	0.25	0	0.01	0					
	Asymme	try	0	0					
	paramete	ers :							
	0	0	Size parame	eters (G,L):					
	0	0	0	0					
	0	0	0	0					

	0	0	Add. shape parameters:			
			0	0		
			0	0		
	Genera	lized S_H	KL strain parame	eters:		
S_400	S_040	S_004	S_220	S_202	S_022	
0.080	8.195	4.285	-0.515	65.56	-9.009	

Πίνακας 17, Πίνακας 18

	PRO	TERS		
	Cell parameters	overall sca	ale factor	
а	6.009	0	3.86E-06	1.66E-07
b	6.009	0	Eta(p-v) o	r m(p-vii)
С	6.009	0	0	0
	90	0	Halfwidth p	arameters
	90	0	0	0
	90	0	0	0
Р	referred orienta	ation:	0	0
	1	0	X and y par	ameters :
	0	0	0.694	0
As	ymmetry param	neters :	0	0
	0	0	Size parame	eters (G,L):
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	Add. s param	hape eters:
Ge	neralized S_HKI parameters	L strain	0	0
	S_400	S_220	0	0
	5.194	-4.824		

Πίνακας 19) της διαδικασίας προσομοίωσης τόσο για τον μαρτενσίτη όσο και για τον υπολειπόμενο ωστενίτη.

To space group του μαρτενσίτη είναι το Pmma και οι πλεγματικές σταθερές είναι a= 8.62760Å, b= 5.62543Å, c= 4.38587Å. Η συνολική δομή είναι η 4Ο του τροποποιημένου μαρτενσίτη (modulated martensite) (Σχήμα 78). Σημαντικό είναι να αναφερθεί και παρουσιάζεται παρακάτω ότι στη δομή του μαρτενσίτη εντοπίζεται στρες καθώς και ένταση (strain). To space group του ωστενίτη είναι F-43m, με δομή L21 και πλεγματικές σταθερές a= 6.000981Å. Στην βιβλιογραφία όσο και σε αυτή την έρευνα φάνηκε ότι ο ωστενίτης μπορεί να κρυσταλλωθεί τόσο με το space group F-43m όσο και με το Fm3m. Κατά την προσομοίωση φάνηκε ότι όντως ευσταθούν και οι δυο εκδοχές με ίδια ποσοστά ταύτισης (x^2 =1.88 για το F-43m και x^2 =1.8 για το Fm3m). Συγκεκριμένα για το F-43m τα a,b,c=6.00983Å, ενώ για το Fm3m a,b,c=6.000984Å.



1853812anneal300K.pcr

3

Σχήμα 78: Η τρισδιάστατη δομή 40 με space group Pmma έτσι όπως παρασκευάστηκε κατά την προσομοίωση.



Σχήμα 79: Η τρισδιάστατη δομή L21 με space group F-43m έτσι όπως παρασκευάστηκε κατά την προσομοίωση.

=> Phase No. 1 Ni50Mn38Sn12 P m m a

Atom Parameters											
	Х	SX	у	sy	Z	SZ	В	sВ	occ.	socc.	Mult
Ni1	0	0	0.2564	0	0.5	0	0.3	0	0.5	0	4
Ni2	0.25	0	0.74685	0	0.087	0	0.3	0	0.5	0	4
Mn1	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.25	0	2
Mn2	0.25	0	0.5	0	0.5853	0	0.3	0	0.25	0	2
Sn1	0	0	0.5	0	0	0	0.2	0	0.12	0	2
Sn2	0.25	0	0	0	0.5742	0	0.2	0	0.12	0	2
Mn3	0	0	0.5	0	0	0	0.3	0	0.13	0	2
Mn4	0.25	0	0	0	0.58625	0	0.3	0	0.13	0	2

Current R_Bragg for Pattern# 1: 10.1953

Πίνακας 16: Ατομικοί παράγοντες προσομοίωσης μαρτενσίτη

PROFILE PARAMETERS									
	Cell parame	eters :	overall sca	overall scale factor :					
а	8.628	0	8.488E-05	8.9E-07					
b	5.624	0	Eta(p-v) or	ˈm(p-vii) :					
С	4.385	0	0	0					
Alpha	90	0	Halfwidth parameters :						
Beta	90	0	0	0					
Gamma	90	0	0	0					
Prefe	erred orientat	ion:	0	0					
	0.966	0.00937	X and y par	ameters :					
	0.25	0	0.01	0					
	Asymm	etry	0	0					
	parame	ters :							
	0	0	Size parame	eters (G,L):					
	0 0 0								

		0 (0 0	0						
		0 0	Add. shape	Add. shape parameters:						
			0	0						
			0) 0						
	Generalized S_HKL strain parameters:									
S_4	100 S_04	40 S_004	4 S_220	S_202	S_022					
0.0	8.19	95 4.285	5 -0.515	65.56	-9.009					

Πίνακας 17: Παράγοντες προφίλ της προσομοιωμένης δομής του μαρτενσίτη

=> Phase No. 2 Ni50Mn38Sn12 F -4 3 m

ATOM PARAMETERS:										
	х	SX	у	sy	z	sz	В	sB	occ. socc.	Mult
Ni4a	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.083(0)	4
Ni4c	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.3	0	0.083(0)	4
Mn4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.050(0)	4
Mn4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.030(0)	4
Sn4d	0.75	0	0.75	0	0.75	0	0.3	0	0.083(0)	4

Current R_Bragg for Pattern# 1: 5.9339

Πίνακας 18: Ατομικού παράγοντες προσομοίωσης υπολειπόμενου ωστενίτη

	PROFILE PARAMETERS								
	Cell parameters :		overall sca	ale factor					
а	6.009	0	3.86E-06	1.66E-07					
b	6.009	0	Eta(p-v) o	r m(p-vii)					
С	6.009	0	0	0					
	90	0	Halfwidth p	arameters					
	90	0	0	0					
	90	0	0	0					
	Preferred orientation	0	0						
	1	X and y parameters :							
	0	0	0.694	0					
4	Asymmetry parameter	s :	0	0					
	0	0	Size paramo	eters (G,L):					
	0	0	0	0					
	0	0	0	0					
	0	Add. s param	shape eters:						
	Generalized S_HKL stra parameters	in	0	0					
	S_400	S_220	0	0					
	5.194	-4.824							

Πίνακας 19:Παράγοντες προφίλ της προσομοιωμένης δομής του υπολειπόμενου ωστενίτη

Πριν γίνει αναφορά στο πλέγμα του κράματος στην θερμοκρασία των 390K θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του κράματος 38-12 στην RT χωρίς αποτατική ανόπτηση.



Σχήμα 80: Το κράμα 38-12 χωρίς αποτατική ανόπτηση στην RT.

\Rightarrow Phase No.	1 Ni50Mn38Sn12 P m m a	

				At	om Param	eter	s				
	Х	SX	у	sy	Z	SZ	В	sВ	OCC.	socc.	Mult
Ni1	0	0	0.2564	0	0.5	0	0.3	0	0.5	0	4
Ni2	0.25	0	0.74685	0	0.087	0	0.3	0	0.5	0	4
Mn1	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.25	0	2
Mn2	0.25	0	0.5	0	0.5853	0	0.3	0	0.25	0	2
Sn1	0	0	0.5	0	0	0	0.2	0	0.12	0	2
Sn2	0.25	0	0	0	0.5742	0	0.2	0	0.12	0	2
Mn3	0	0	0.5	0	0	0	0.3	0	0.13	0	2
Mn4	0.25	0	0	0	0.58625	0	0.3	0	0.13	0	2

Current R_Bragg for Pattern#	1:	6.4346
------------------------------	----	--------

Πίνακας 20: Ατομικοί παράγοντες προσομοίωσης μαρτενσίτη

PROFILE PARAMETERS							
	Cell parameters	:	overall scale fact	or:			
а	8.611	0	3.87E-04 4.4	443E-06			
b	5.637	0	Eta(p-v) or m(p-v	/ii) :			
С	4.369	0	0	0			
Alpha	90	0	Halfwidth parame	ters :			
Beta	90	0	0	0			

Gamma	90	0	0	0	
	Preferred or	ientation:	0	0	
	0.801	0.00446	X and y par	ameters :	
	0.25	0	0.01	0	
	Asymm	netry	0	0	
	parame	ters :			
	0	0	Size param	eters (G,L):	
	0	0	0	0	
	0	0	0	0	
	0	0	Add. shape p	parameters:	
			0	0	
			0	0	
	Gene	eralized S_H	IKL strain param	eters:	
S_400	S_040	S_004	S_220	S_202	S_022
1.042	9.996	10.332	8.673	111.188	-3.764

Πίνακας 21: Παράγοντες προφίλ της προσομοιωμένης δομής του μαρτενσίτη

=> Phase No. 2 Ni50Mn38Sn12 F -4 3 m

Current R_Bragg for Pattern# 1: 5.0690

			Α	TON	1 PARA	MET	ERS:			
	Х	SX	у	sy	z	SZ	В	sВ	occ. socc.	Mult
Ni4a	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.083(0)	4
Ni4c	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.3	0	0.083(0)	4
Mn4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.050(0)	4
Mn4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.030(0)	4
Sn4d	0.75	0	0.75	0	0.75	0	0.3	0	0.083(0)	4

Πίνακας 22: Ατομικού παράγοντες προσομοίωσης υπολειπόμενου ωστενίτη

	PROFILE PAR	AME.	TERS	
	Cell parameters :		overall scale factor	
а	6.007	0	1.19E-05 1.04E-06	;
b	6.007	0	Eta(p-v) or m(p-vii)	
С	6.007	0	0 0)
	90	0	Halfwidth parameters	
	90	0	0 0)
	90	0	0 0	1
	Preferred orientation:		0 0)
	1	0	X and y parameters :	
	0	0	0.3 0)
	Asymmetry parameters :		0 0)
	0	0	Size parameters (G,L):	
	0	0	0 0	1
	0	0	0 0)
	0	0	Add. shape parameters:	

Generalized S_HKL parameters	strain	0	0
S_400	S_220	0	0
67.66	66.28		

Πίνακας 23:Παράγοντες προφίλ της προσομοιωμένης δομής του υπολειπόμενου ωστενίτη

Παρατηρείται διαφορά στις δυο προσομοιώσεις αλλά αυτό είναι λογικό από την στιγμή που εντοπίζεται έντονο στρες και ένταση και στις δυο δομές (Πίνακας 24). Αυτό που έχει σημασία είναι ότι οι διαφορές, έτσι όπως προκύπτει από την κρυσταλλογραφική ανάλυση Rietveld, στις πλεγματικές αποστάσεις είναι στο 2° και στο 3° δεκαδικό όσο δηλαδή και το αποδεκτό σφάλμα της μεθόδου. Για τα υπόλοιπα δείγματα για λόγους που περιγράφηκαν παραπάνω δεν ήταν εφικτή η διαδικασία της αποτατικής ανόπτησης. Ο σχολιασμός και η σύγκριση των πλεγματικών σταθερών θα γίνει βάση των διαγραμμάτων χωρίς αποτατική ανόπτηση.

		stress relieve	e annealing	no stress relie	ve annealing
		martensite	austenite	martensite	austenite
а	1	8.628	6.009	8.611	6.007
b)	5.624	6.009	5.637	6.007
c	:	4.385	6.009	4.369	6.007
<u>.</u>	S_400	0.08		1.042	
stra ers	S_040	8.195		9.996	
ite s nete	S_004	4.285		10.332	
ens	S_220	-0.515		8.673	
arte pa	S_202	65.56		111.188	
5	S_022	-9.009		-3.764	
enite ain neters	S_400		5.194		67.66
aust str paran	S_220		-4.824		66.28

Πίνακας 24: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων Rietveld με και χωρίς αποτατική ανόπτηση.

390Κ (Ωστενίτης)

Στο Σχήμα 81: Το κράμα 38-12 στην θερμοκρασία 390ΚΣχήμα 81 φαίνεται η ταύτιση του θεωρητικού με το πειραματικό XRD, ενώ στο Σχήμα 79 παρουσιάζεται η κυβική FCC τρισδιάστατη δομή της μοναδιαίας κυψελίδας από δυο διαφορετικές γωνίες. Η δομή που παρουσιάζεται είναι ίδια και στις δυο θερμοκρασίες καθώς είναι το ίδιο Space group με λίγο διαφορετικές πλεγματικές σταθερές. Τέλος παρουσιάζονται οι πίνακες αποτελεσμάτων (Πίνακας 25Πίνακας 26) της διαδικασίας προσομοίωσης. Ενδεικτικά παρουσιάζονται οι ατομικοί παράγοντες, με τις πληρότητες των στοιχείων εντός της δομής και τις συντεταγμένες του κάθε στοιχείου. Επίσης αναγράφονται οι παράμετροι πλέγματος όπου a=6.00079Å καθώς και το space group F-43m. Τέλος σημαντικό είναι να αναφερθεί και αποτυπώνεται παρακάτω ότι στην δομή δεν εντοπίζεται στρες καθώς ούτε ένταση (strain).



Σχήμα 81: Το κράμα 38-12 στην θερμοκρασία 390Κ.

=> Phase No. 1 Ni50Mn38Sn12 F -4 3 m

Current R_Bragg for Pattern# 1: 6.8946

Chi2: 1.75

				At	om Pa	rame	eters				
Name	Х	SX	у	sy	Z	SZ	В	sB	occ.	socc.	Mult
Ni4a	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.083	0	4
Ni4c	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.3	0	0.083	0	4
Mn4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.05	0	4
Mn4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.03	0	4
Sn4d	0.75	0	0.75	0	0.75	0	0.3	0	0.083	0	4

Πίνακας 25: Ατομικοί παράγοντες προσομοιωμένου ωστενίτη

Profile Parameters

	Cell parameters		X and Y parame	eters
а	6.000	0	0.17658	0

b	6.000	0		0	0
с	6.000	0	Size P	aramete	ers
	90	0		0	0
	90	0		0	0
	90	0	Add. Sha	pe Paran	neters
	overall scale factor			0	0
	2.124E-05	1.46E-07		0	0
	Halfwidth Parameters		Genera	lized S_	HKL
	0	-			
	0	0	strain	paramet	ers
	0	0	strain S_400	paramet	.ers 0.292
	0 0 0	0 0 0	strain S_400 S_220	paramet	0.292 -0.554
	0 0 0 Preferred Orientation	0 0 0	strain S_400 S_220	paramet	0.292 -0.554
	0 0 Preferred Orientation 1	0 0 0	strain S_400 S_220	paramet	0.292 -0.554

Πίνακας 26: Παράγοντες προφίλ προσομοιωμένης δομής ωστενίτη

Στοιχεία Αντικατάστασης

Σε προηγούμενη ενότητα έγινε η σύγκριση του βασικού κράματος με και χωρίς αποτατική ανόπτηση. Επίσης αναφέρθηκε ότι υπήρχε μεγάλη δυσκολία στο να περιοριστεί η εξάχνωση του Μη κατά την αποτατική ανόπτηση. Για τον λόγο αυτό, στα κράματα με προσθήκη στοιχείων αντικατάστασης η μέθοδος κρυσταλλογραφικής ανάλυση Rietveld εφαρμόζεται στα διαγράμματα XRD χωρίς αποτατική ανόπτηση.

Cr – Μαρτενσίτης

Σε παραπάνω ενότητα αναφέρθηκε το πως με την προσθήκη Cr οι ανακλάσεις μετακινούνται σε μεγαλύτερες γωνίες. Στην ενότητα αυτή η αρχική παρατήρηση φαίνεται να επιβεβαιώνεται.

	martensite										
a b c a*b*c d (g/cm3											
Cr1	8.613	5.644	4.371	212.521	7.983						
Cr2	8.606	5.632	4.367	211.685	8.082						
Cr3	8.609	5.590	4.385	211.018	8.106						
			Error < 0	.000							

Πίνακας 27: Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld σχετικά με τον όγκο και την πυκνότητα της μοναδιαίας κυψελίδας Pmma. Αποτελέσματα από αρχείο .sum.

Είναι φανερό (Πίνακας 27) ότι με την αύξηση του ποσοστού του Cr ο όγκος του πλέγματος μειώνεται και αντίστοιχα ο πυκνότητα αυξάνεται. Τα δεδομένα είναι από το αρχείο .sum του Fullprof έτσι όπως προκύπτουν από την μέθοδο Rietveld.

Αν συγκριθεί η τάση αυτή με την τάση που παρατηρήθηκε στις μαγνητικές μετρήσεις και συγκεκριμένα στο Σχήμα 32 όπου με την αύξηση του ποσοστού Cr η Tm μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρείται ότι υπάρχει αναλογική σχέση. Άρα η μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας ισοδυναμεί με αύξηση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού.

Cr – Ωστενίτης

Τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld στα διαγράμματα XRD σε θερμοκρασία 400K παρουσιάζονται στον Πίνακας 28.

	austenite											
	а	b	с	a*b*c	d (g/cm3)							
Cr1	6.005	6.005	6.005	216.5405	8.075							
Cr2	6	6	6	216	8.096							
Cr3	5.972	5.972	5.972	212.9901	8.203							
	Error < 0.000											

Πίνακας 28: Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld σχετικά με τον όγκο και την πυκνότητα της μοναδιαίας κυψελίδας F-43m. Αποτελέσματα από αρχείο .sum.

Στον Πίνακας 28 παρατηρείται μια τάση που αφορά τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας, όσο αυξάνεται Cr να μειώνεται όγκος. Δεν είναι δυνατό να ειπωθεί με ασφάλεια το εάν και κατά πόσο επηρεάζεται η μαγνήτιση από τις ενδοπλεγματικές αποστάσεις και την παρουσία Cr όπως συζητήθηκε σε προηγούμενη ενότητα, παρόλα αυτά εντοπίζεται μια αναλογική σχέση μεταξύ του ποσοστού Cr, του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και της μαγνήτισης (Σχήμα 32).

Cu – Μαρτενσίτης

Σε σχέση με την αντικατάσταση του Mn από Cu παρατηρείται η ίδια αναλογική σχέση μεταξύ μαγνητικών μετρήσεων και μεγέθους μοναδιαίας κυψελίδας. Η σειρά αύξησης της θερμοκρασίας μετασχηματισμού είναι Cu₂<Cu₃<Cu₁ (Σχήμα 34) αντίστοιχη σειρά παρατηρείται και στην μείωση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας Πίνακας 29.

martensite												
	a b c a*b*c d (g/cm3)											
Cu1	8.614	5.612	4.363	210.918	8.112							
Cu2	8.606	5.656	4.360	212.206	8.064							
Cu3	8.616	5.599	4.379	211.236	8.098							
		Error < 0.000										

Πίνακας 29: Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld σχετικά με τον όγκο και την πυκνότητα της μοναδιαίας κυψελίδας Pmma. Αποτελέσματα από αρχείο .sum.

Cu – Ωστενίτης

Όσο αφορά τα αποτελέσματα του Cu στους 400K, όπου επικρατεί η ωστενιτική φάση, η σειρά όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας είναι Cu₂>Cu₁>Cu₃ όπως φαίνεται στον Πίνακας 30. Ενδιαφέρον έχει και εδώ ότι η σειρά μαγνήτισης των κραμάτων είναι αντίστοιχη Cu₂>Cu₁>Cu₃.

austenite										
	a b c a*b*c d(g/cm3)									
Cu1	5.981	5.981	5.981	213.954	8.173					
Cu2	6.03	6.03	6.03	219.256	7.978					
Cu3	5.974	5.974	5.974	213.204	8.202					
			Error < 0.	000						

Πίνακας 30: Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld σχετικά με τον όγκο και την πυκνότητα της μοναδιαίας κυψελίδας F-43m. Αποτελέσματα από αρχείο .sum.

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Δεν αποτελεί τυχαίο γεγονός ότι, τόσο στο Cr όσο και στον Cu, η πυκνότητα της μοναδιαίας κυψελίδας συνδέεται με την θερμοκρασία Tm αλλά και με την μαγνήτιση στην ωστενιτική φάση. Παρόλα αυτά όπως σημειώθηκε στα αποτελέσματα του VSM οι μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων με Cu παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον, σε αντίθεση με αυτά του Cr.

Alloy	e/a	Тm (К)	Max σ (emu/gr) (H=1T)	d of unit sell (g/cm3) martensite	d of unit sell (g/cm3) austenite	Element	valence e
3812	8.14	356	4.37		8.076	Ni	10
Cr1	8.13	360	3,87	7.983	8.075	Mn	7
Cr2	8.12	383	2.03	8.082	8.096	Cr	6
Cr3	8.11	405	1.76	8.106	8.203	Cu	1
Cu1	8.18	371	2.44	8.112	8.173	Sn	4
Cu2	8.22	363	3.66	8.064	7.978		
Cu3	8.26	373	2.32	8.098	8.202		

Πίνακας 31: Τιμές e/a για την σειρά 38-12, αριστερά. Τιμές ηλεκτρονίων σθένους.

Στην προσπάθεια κατανόησης και ερμηνείας των αποτελεσμάτων παρατίθενται τα δεδομένα σε σχέση με την αναλογία e/a όπου στην βιβλιογραφία χρησιμοποιείται κατά κόρον για να προβλεφθούν θερμοκρασίες μετασχηματισμού ή μαγνητικές συμπεριφορές Πίνακας 31. Στο Σχήμα 8 των Felser και Hirohata και στο κράμα Ni₅₀Mn_{25-y}Sn_{25-y} με την σταδιακή αύξηση του Mn και την αντίστοιχη αύξηση του e/a αυξάνεται και το Tm. Στην αντικατάσταση Mn από Cr παρατηρείται μια σχέση αλλά αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη. Διαπιστώνεται πτώση της αναλογίας e/a και αύξηση του Tm. Στα κράματα με Cu δεν υφίσταται κάτι τέτοιο καθώς η αύξηση του ποσοστού και αντίστοιχα του e/a δεν ακολουθεί την αλλαγή του Tm ή της μαγνήτισης. Η παρατήρηση για την αναλογία e/a αλλά και τα σχόλια που έγιναν σε σχέση με την συμπεριφορά της μαγνήτισης με την αύξηση του ποσοστού του Cu, ενισχύει την πεποίθηση ότι ο Cu παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον σε σχέση με το Cr και για αυτό το λόγο αποτελεί πεδίο περαιτέρω διερεύνησης. Επίσης η αναλογία e/a είναι χρήσιμο εργαλείο αλλά φαίνεται να μην περιγράφει/προβλέπει πάντα τις φυσικές ιδιότητες. Διαφορετικά, ίσως χρειάζεται βαθμονόμηση ανάλογα, με το σύστημα παρατήρησης και τα στοιχεία που συμμετέχουν στο στερεό διάλυμα.

Κράματα με Co

Όπως συζητήθηκε και σε προηγούμενες ενότητες τα περιθλασιγράμματα των κραμάτων με Co δεν έχουν την ποιότητα, τόσο λόγω της διαδικασίας λειοτρίβησης όσο και σε σχέση με την έντονη συνύπαρξη φάσεων που διαπιστώθηκε, για να εξαχθούν από αυτά συμπεράσματα για την δομή μέσω της μεθόδου Rietveld. Για αυτό το λόγο θα παρουσιαστεί ενδεικτικά μόνο το βασικό 38-12 με Co5%.

Το δείγμα Ni₄₅Co₅Mn₃₈Sn₁₂, προκύπτει από τις μετρήσεις στο TGM, VSM και PPMS ότι βρίσκεται σε καθαρή ωστενιτική φάση στην RT. Στο διάγραμμα XRD είναι ξεκάθαρο ότι υπάρχει υπολειπόμενος μαρτενσίτης και μάλιστα σε ποσοστό κοντά στο 50% (αποτέλεσμα μεθόδου Rietveld). Το γεγονός αυτό συζητήθηκε και στα κράματα χωρίς Co που δεν είχαν κάνει αποτατική ανόπτηση. Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ένα μοτίβο των κραμάτων χωρίς αποτατική ανόπτηση, όπως και στο Ni₄₅Co₅Mn₃₈Sn₁₂, να εντοπίζεται μαρτενσίτης πάνω από την θερμοκρασία Tm του κράματος. Η εξέλιξη που συζητήθηκε παραπάνω αποδόθηκε στο στρες που δημιουργείται κατά την λειοτρίβηση. Δεν είναι δυνατό να απαντηθεί από τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα, αλλά δεν αποτελεί και στόχος της μελέτης, η αποσαφήνιση αυτού του φαινομένου. Παρόλα αυτά παρατέθηκαν βιβλιογραφικές πηγές που περιγράφουν αντίστοιχες καταστάσεις.



Σχήμα 82: Το κράμα 38-12 με 5% Co στην θερμοκρασία δωματίου.

Στο Σχήμα 82 και στους Πίνακας 32Πίνακας 33Πίνακας 34Πίνακας 35 παρατίθενται τα αποτελέσματα της μεθόδου και για τις δυο κρυσταλλικές φάσεις.

=> Phase No. 1 Ni45Co5Mn38Sn12 F -4 3 m

Current R_Bragg for Pattern# 1: 6.9253

Chi2: 3.14

Atom Parameters											
Name	Х	SX	у	sy	Z	SZ	В	sВ	occ.	socc.	Mult
Ni4a	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.038	0	4
Co4a	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.004	0	4
Mn4c	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.3	0	0.032	0	4
Sn4c	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.3	0	0.010	0	4
Ni4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.038	0	4
Co4b	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.3	0	0.004	0	4
Mn4b	0.75	0	0.75	0	0.75	0	0.3	0	0.032	0	4
Sn4d	0.75	0	0.75	0	0.75	0	0.3	0	0.010	0	4

Πίνακας 32: Ατομικοί παράγοντες προσομοιωμένου ωστενίτη

Profile Parameters

	Cell para	meters	X and Y pa	rameters
а	5.995	0	0.12	0
b	5.995	0	0	0
С	5.995	0	Size Para	meters
	90	0	0	0
	90	0	0	0
	90	0	Add. Shape F	Parameters
	overall sca	le factor	0	0
	1.76E-04	1.5E-06	0	0
	Halfwidth Pa	arameters	Generalize	ed S_HKL
	0	0	strain par	ameters
	0	0	S_400	24.196
	0	0	S_220	-24.179
	Preferred O	rientation		
	1	0		
	0	0		

Πίνακας 33: Παράγοντες προφίλ προσομοιωμένης δομής ωστενίτη

=> Phase No. 1 Ni45Co5Mn38Sn12 P m m a

Atom Parameters											
	х	SX	У	sy	Z	SZ	В	sВ	occ.	socc.	Mult
Ni1	0	0	0.2564	0	0.5	0	0.3	0	0.45	0	4
Co1	0	0	0.2564	0	0.5	0	0.3	0	0.05	0	4
Ni2	0.25	0	0.74685	0	0.087	0	0.3	0	0.45	0	4
Co2	0.25	0	0.74685	0	0.087	0	0.3	0	0.05	0	4
Mn1	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.25	0	2
Mn2	0.25	0	0.5	0	0.5853	0	0.3	0	0.25	0	2
Sn1	0	0	0.5	0	0	0	0.2	0	0.12	0	2
Sn2	0.25	0	0	0	0.5742	0	0.2	0	0.12	0	2
Mn3	0	0	0.5	0	0	0	0.3	0	0.13	0	2
Mn4	0.25	0	0	0	0.58625	0	0.3	0	0.13	0	2

Current R_Bragg for Pattern# 1: 5.5103

Πίνακας 34: Ατομικοί παράγοντες προσομοίωσης μαρτενσίτη

	PROFILE PARAMETERS									
	Cell param	neters :	overall sc	ale factor :						
а	8.632	0	2.764E-04	1.975E-06						
b	5.59	0	Eta(p-v) o	or m(p-vii) :						
С	4.392	0	0	0						
Alpha	90	0	Halfwidth p	parameters :						
Beta	90	0	0	0						
Gamma	90	0	0	0						

	Preferred orientation:		0	0	
	0.727	0.003	X and y pa	rameters :	
	0.25	0	0.01	0	
	Asymmetry parameters :		0	0	
	0	0	Size paran	neters (G,L):	
	0	0	0	0	
	0	0	0	0	
	0	0	Add. shape	parameters:	
			0	0	
			0	0	
	Ger	neralized S_H	IKL strain para	neters:	
S_400	S_040	S_004	S_220	S_202	S_022
1.962	9.577	57.805	26.184	2917.673	-49.730
Πίνα	κας 35: Παράγ	οντες προφίλ τι	ις προσομοιωμένι	ις δομής του μαρτε	νσίτη

Παρατηρείται αδυναμία προσέγγισης του πειραματικού XRD, οι τιμές των strain parameters είναι αρκετά ψηλές ενώ ούτε οι γωνίες των κορυφών έχουν πλήρη ταύτιση τόσο στην περιοχή των 43-47 μοιρών όσο και στην περιοχή των 73-83 μοιρών.

Κεφάλαιο 5: Συζήτηση - Συμπεράσματα

Στην μελέτη αυτή επιδιώχθηκε να παρασκευαστούν με τήξη τόξου και να μελετηθούν τα κράματα Heusler στις γενικές στοιχειομετρίες $Ni_{50-x}Co_xMn_{38-y}(Cr/Cu)_ySn_{12}$ και $Ni_{50-x}Co_xMn_{39-}y$ - $(Cr/Cu)_ySn_{11}$ (x = 0,5 και y = 0,1,2,3). Όσον αφορά την διαδικασία παρασκευής των κραμάτων αυτών πρόκληση αποτέλεσε ο καθορισμός του πρωτοκόλλου παρασκευής κυρίαρχα λόγω των πολλών στοιχείων που συμμετέχουν στο στερεό διάλυμα αλλά και λόγω των ιδιαιτεροτήτων που παρουσιάζουν κάποια από αυτά όπως το Mn (εξάχνωση).

Όσον αφορά την διαλυτότητα και στις δυο σειρές κραμάτων, με και χωρίς Co, φάνηκε na είναι εξαιρετικά χαμηλή. Ελαφρώς καλύτερη διαλυτότητα φάνηκε να έχει η σειρά 38-12. Το Cr φάνηκε αρκετά δυσδιάλυτο, στα κράματα χωρίς Co, το κράμα με 3% βρίσκεται στα όρια της διαλυτότητας, ενώ σε αυτά με Co μόνο το 1% είναι μονοφασικό. Η διαλυτότητα του Cu είναι καλύτερη έναντι του Cr δεν εντοπίστηκαν τα όρια στα χωρίς Co κράματα στις στοιχειομετρίες που αυτό δοκιμάστηκε. Αντίθετα στα κράματα με Co τα όρια είναι περιορισμένα στο 2%. Κατά την προσπάθεια διερεύνησης του μηχανισμού δημιουργίας 2^{ης} στοιχειομετρικής φάσης χρησιμοποιήθηκαν οι εμπειρικοί κανόνες Hume-Rothery, ώστε να προβλεφθεί η διαλυτότητα ή να βελτιωθεί αντικαθιστώντας με μικρά ποσοστά άλλων στοιχείων (Ti,V). Η διαδικασία αυτή μετακίνησε την συζήτηση στο ποια κριτήρια είναι κομβικά και ποια όχι κατά την διερεύνηση των στερεών διαλυμάτων. Τουλάχιστον σε σχέση με τα συγκεκριμένα κράματα η ηλεκτραρνητικότητα φάνηκε να έχουν την λιγότερη βαρύτητα.

Τα κράματα αυτά παρουσίασαν όλα μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (Tm) κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Τα κράματα με Co έχουν όλα Tm περίπου 50 βαθμός κάτω από τα αντίστοιχα χωρίς Co, αυτό σημαίνει ότι πολλά από αυτά είχαν σημείο μαρτενσιτικού μετασχηματισμού κάτω από την RT και σε πολλές περιπτώσεις εκτός του εύρους των διατάξεων που υπήρχε πρόσβαση. Για τα δείγματα που είχαν Tm πάνω από την RT αποτέλεσε πρόκληση η σταθεροποίηση του μαρτενσίτη στην θερμοκρασία δωματίου με την μέθοδο arc-melting. Παρουσιάστηκε εκτενώς το βασικό δείγμα 38-12, χωρίς προσθήκες, όπου επισημάνθηκε η παρουσία υπολειμματικού ωστενίτη στην θερμοκρασία δωματίου και κάτω από την Tm. Προτείνεται στα πλαίσια αυτά η διερεύνηση άλλων μεθόδων παρασκευής (spin-melting, sputtering) ή η βαφή σε υγρό άζωτο.

Σχετικά με τις μαγνητικές ιδιότητες τα κράματα χωρίς Co παρουσίασαν έντονη σιδηρομαγνητική συμπεριφορά στην μαρτενσιτική περιοχή και κοντά στο απόλυτο μηδέν. Η μαγνήτιση τους στην συνέχεια πέφτει όπου και εντοπίζεται η θερμοκρασία Curie του μαρτενσίτη κοντά στους 250Κ. Πάνω από αυτήν την θερμοκρασία ο μαρτενσίτης δεν παρουσιάζει αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας, έχοντας παραμαγνητική συμπεριφορά. Συζητήθηκε και συγκρίθηκαν οι μετρήσεις με την βιβλιογραφία όπου σε αντίστοιχα κράματα και στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό παράθυρο του μαρτενσίτη υποστηρίζεται ότι το κράμα είναι ανομοιογενές μαγνητικά, έχοντας συνύπαρξη σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Αποτέλεσμα αυτού είναι το πολύ χαμηλό μαγνητικό σήμα του μαρτενσίτη που παραπέμπει σε παραμαγνητισμό. Στην συνέχεια και πάνω από την RT λαμβάνει χώρα ο μαγνητοκρυσταλλικός μετασχηματισμός όπου το κράμα κρυσταλλώνεται στην δομή του ωστενίτη. Η μαγνήτιση του αυξάνει απότομα αλλά στην συνέχεια πέφτει με μορφή 2^{ης} τάξης μετάβαση που παραπέμπει στο T^{A}_{C} του ωστενίτη. Η ύπαρξη του T^{A}_{C} οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπήρχαν στο κράμα σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες όμως ήταν μικρής εμβέλειας λόγω μαγνητικής ανομοιογένειας (FM-AF). Η ανομοιογένεια αυτή πιθανότατα λόγω αλλαγής πλέγματος και άρα αλλαγής των αποστάσεων Mn-Mn, που κρίνονται καθοριστικές για τις AF αλληλεπιδράσεις, παύει να υφίσταται. Τα πορίσματα αυτά είναι προϊόν των πειραματικών δεδομένων αλλά και σύγκρισης με την βιβλιογραφία καθώς δεν υπήρχε η δυνατότητα παραπάνω πειραματικής διερεύνησης των μαγνητικών ιδιοτήτων.

Τα κράματα με Co επίσης παρουσίασαν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ όσο αυτή ανεβαίνει η μαγνήτιση έπεφτε και κοντά στους 150-170K εντοπίζεται το T^{M}_{C} . Πάνω από τους 250K λαμβάνει χώρα η μαγνητοκρυσταλλική μετάβαση Tm. Με την μετάβαση σε ωστενίτη η μαγνήτιση ενισχύεται σημαντικά, μια τάξη μεγέθους πάνω από τον σιδηρομαγνητικό μαρτενσίτη (T=10K). Το T^{A}_{C} παρατηρείται πάνω από την RT και κοντά στις θερμοκρασίες που εντοπίστηκε και στα χωρίς Co κράματα. Δεν υπάρχουν πολλά πειραματικά δεδομένα σε σχέση με αυτά τα δείγματα προκειμένου να αναφερθούν περισσότερα δεδομένα σχετικά με τις μαγνητικές φάσεις αυτών. Παρόλα αυτά παρατηρείται αυτή που θέλει, με την αντικατάσταση του Mn από Cr/Cu, στα δείγματα με Co, τις δυο μεταβάσεις (Tm – T^{A}_{C}) να πλησιάζουν μεταξύ τους. Αυτό έχει πολύ ενδιαφέρον στα πλαίσια εφαρμογής του MCE. Στα πλαίσια περαιτέρω διερεύνησης των μαγνητικών ιδιοτήτων προτείνεται η μελέτη των υλικών στο θερμοκρασιακό φάσμα 4-400K τόσο σε υψηλά πεδία έως και 9T όσο και με εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Επίσης κρίσιμη για την κατανόηση της μαγνητικής δομής είναι η εξέταση των δειγμάτων με σκέδαση νετρονίων.

Από τις δυο σειρές που παρήχθησαν η 38-12 απέδωσε μεγαλύτερο μαγνητικό σήμα σε όλα τα κράματα. Σχετικά με τις προσθήκες Cr/Cu διαπιστώθηκε ότι μέσω αυτών μπορεί να μετατοπιστεί το Tm και άρα το παράθυρο έκφρασης του MCE, συνθήκη πολύ σημαντική για πρακτικές εφαρμογές. Η μαγνήτιση μειώνεται με τις προσθήκες Cr/Cu στα κράματα χωρίς Co ενώ σε αυτά με Co φαίνεται να ενισχύεται. Το πιο μαγνητικό κράμα από τα μη έχοντα Co είναι το βασικό χωρίς προσθήκες 38-12. Για αυτό το κράμα η Δ Sm = 0.4J/kgK με μέγιστο πεδίο Hmax=1T. Ενώ από τα κράματα με Co, το δείγμα Ni₄₅Co₅Mn₃₆Cu₂Sn₁₂, που ήταν από τα λίγα με Tm στο εύρος της διάταξης που υπήρχε πρόσβαση είχε Δ Sm = 26J/kgK (Hmax = 1T).

Τα κράματα στην μαρτενσιτική φάση έχουν δομή 40 και ομάδα χώρου πλέγματος Pmma και αντίστοιχα L21 με F-43m στην ωστενιτική φάση. Από τα διαγράμματα XRD και την μέθοδο κρυσταλλογραφικής ανάλυσης Rietveld, διαπιστώθηκε αρχικά η παρουσία τάσεων και παραμορφώσεων συνύπαρξης κρυσταλλικών φάσεων, που λειτουργούν ανταγωνιστικά μεταξύ τους, αλλά κυρίαρχα λόγω των μηχανικών τάσεων αποτέλεσμα της λειοτρίβησης. Παρόλα αυτά και όσο αφορά τα κράματα χωρίς Co που έχουν Tm πάνω από την RT, διαπιστώθηκε άμεση σχέση μεταξύ του όγκου τις μοναδιαίας κυψελίδας και α) της θερμοκρασίας Tm και β) της έντασης της μαγνήτισης του ωστενίτη. Το εύρημα αυτό τεκμηριώνει τη σημαντικότητα του ρόλου των ενδοπλεγματικών αποστάσεων στις μαγνητικές και φυσικές ιδιότητες.

Θεωρείται απαραίτητη η αποτατική ανόπτηση στα κράματα αυτά προκειμένου να εξαχθούν καλύτερες πληροφορίες σχετικά με τις ενδοπλεγματικές αποστάσεις και πιο ξεκάθαρα δεδομένα σε σχέση με τον μετασχηματισμό του πλέγματος καθώς αυτός παρατηρήθηκε ότι επηρεάζεται σημαντικά από την λειοτρίβηση. Σημαντικό θα ήταν για τα δείγματα χωρίς Co va ληφθούν δεδομένα περίθλασης και κάτω από την RT τόσο για την αναλογία 38-12 όσο και για τις 37-13 και 36-14. Τα διαγράμματα XRD κάτω της RT θα πρόσφεραν ακριβέστερες πληροφορίες για τις ενδολεγματικές αποστάσεις. Η πληροφορία αυτή σε συνδυασμό με την τιμή της μαγνήτισης του κάθε ενός από τα παραπάνω κράματα θα οδηγούσε σε καλύτερα συμπεράσματα σχετικά με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων Mn που θεωρούνται υπεύθυνες για τις AF αλληλεπιδράσεις.

Βιβλιογραφία

- J. Romero Gómez, R. Ferreiro Garcia, A. De Miguel Catoira, and M. Romero Gómez, "Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, pp. 74–82, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.09.027.
- [2] J. U. Ahamed, R. Saidur, and H. H. Masjuki, "A review on exergy analysis of vapor compression refrigeration system," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1593– 1600, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.039.
- [3] T. Krenke *et al.*, "Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 450–454, Jun. 2005, doi: 10.1038/nmat1395.
- [4] X. Moya *et al.*, "Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni50Mn34In16 magnetic shape-memory alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 18, p. 184412, May 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.184412.
- [5] Navigant Consulting, Inc, William Goetzler, Robert Zogg, Jim Young, and Caitlin Johnson, "Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies," U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Building Technologies Office, USA, Mar. 2014. [Online]. Available: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/Non-Vapor%20Compression%20HVAC%20Report.pdf
- [6] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, J. Chapelon, and J. A. Rodriguez-Velamazán, "Structural and magnetic properties of Cr-doped Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys," J. Phys. Appl. Phys., vol. 44, p. 395001, Sep. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/39/395001.
- [7] E. Warburg, "Magnetische Untersuchungen," Ann. Phys., vol. 249, no. 5, pp. 141–164, 1881, doi: 10.1002/andp.18812490510.
- [8] A. Smith, "Who discovered the magnetocaloric effect?," *Eur. Phys. J. H*, vol. 38, no. 4, pp. 507–517, 2013, doi: 10.1140/epjh/e2013-40001-9.
- [9] Τονοζλής, Γεώργιος Δημήτριος, "Μαγνητοθερμιδικά υλικά για εφαρμογές ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος," Μηχανική & Τεχνολογία Επιστήμες Ηλεκτρολόγου Μηχανικού, Ηλεκτρονικού Μηχανικού & Μηχανικού Η/Υ Μηχανική Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών. Τομέας Ηλεκτρικής Ενέργειας. Εργαστήριο Ηλεκτροτεχνικών Υλικών, Θεσσαλονική, 2018. [Online]. Available: http://hdl.handle.net/10442/hedi/43794
- [10] P. Langevin, "Magnetisme et theorie des electrons.," Ann Chim Phys, vol. 8, p. 203, 1908.
- [11] P. Weiss and A. Piccard, "Le phénomène magnétocalorique," *J Phys Theor Appl*, vol. 7, no. 1, pp. 103–109, 1917, doi: 10.1051/jphystap:019170070010300.
- [12] P. Debye, "Production of very low temperatures by the magnetic method: supraconductivity of cadmium," *Ann Phys*, vol. 81, 1926.
- [13] W. F. Giauque, "A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute," J. Am. Chem. Soc., vol. 49, no. 8, pp. 1864–1870, 1927, doi: 10.1021/ja01407a003.
- [14] W. F. Giauque and D. P. MacDougall, "Attainment of temperatures below 1°absolute by demagnetization of Gd2(SO4)38H2O [12]," *Phys. Rev.*, vol. 43, no. 9, p. 768, 1933, doi: 10.1103/PhysRev.43.768.

- [15] G. V. Brown, "Magnetic heat pumping near room temperature," J. Appl. Phys., vol. 47, no. 8, pp. 3673–3680, 1976, doi: 10.1063/1.323176.
- [16] J. A. Barclay and W. A. Steyert, "Active magnetic regenerator," Jan. 27, 1981 [Online]. Available: https://www.osti.gov/servlets/purl/5740115
- [17] V. K. Pecharsky and Jr. Gschneidner K. A., "Giant Magnetocaloric Effect in Gd5Si2Ge2," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 4494–4497, Jun. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.4494.
- [18] J. P. Casquilho and P. I. C. Teixeira, Introduction to Statistical Physics. Cambridge University Press, 2014. [Online]. Available: https://books.google.gr/books?id=Hp-TBQAAQBAJ
- [19] ΚΟΕΥ ΤΖ. Μ. ΝΤ., *ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ*. Αγγλία: COPY CITY PUBLISH, 2014.
- [20] admin@rre.in, "Curie Temperature," Magnetic Reed Switches and Reed Sensors, From RRE! Accessed: Oct. 07, 2021. [Online]. Available: https://www.reedsensor.com/glossary/curie-temperature/
- [21] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions," *Nat. Mater.*, vol. 11, p. 620, May 2012.
- [22] V. Franco, "the Importance of the Measurement Protocol," p. 20.
- [23] L. Caron, N. B. Doan, and L. Ranno, "On entropy change measurements around first order phase transitions in caloric materials," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 7, p. 075401, Dec. 2016, doi: 10.1088/1361-648X/aa50d1.
- [24] K. Rudolph, A. K. Pathak, Y. Mudryk, and V. K. Pecharsky, "Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in (Gd5-xScx)Si1.8Ge2.2," *Acta Mater.*, vol. 145, pp. 369–376, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.024.
- [25] K. Oikawa et al., "Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni46Mn41In13 Heusler alloy," Appl. Phys. Lett., vol. 88, pp. 122507–122507, 2006, doi: 10.1063/1.2187414.
- [26] C. Felser and A. Hirohata, Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications, vol. 222. 2016. doi: 10.1007/978-3-319-21449-8.
- [27] P. J. Webster, "Heusler alloys," Contemp. Phys., vol. 10, no. 6, pp. 559–577, Nov. 1969, doi: 10.1080/00107516908204800.
- [28] E. Persson, "Röntgenanalyse der Heuslerschen Legierungen," Naturwissenschaften, vol. 16, no. 31, pp. 613–613, Aug. 1928, doi: 10.1007/BF01494087.
- [29] University of Babylon, "The structure of metals," University of Babylon, Babylon. [Online]. Available: https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_10291_983.pdf
- [30] S. S. Mishra et al., "Rapidly Quenched Ni45Fe5Mn40Sn10 Heusler Alloys," Mater. Res., vol. 18, no. suppl 1, pp. 101–105, Oct. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.320814.
- [31] H. H. Potter, "The X-ray structure and magnetic properties of single crystals of Heusler alloy," Proc. Phys. Soc., vol. 41, no. 1, pp. 135–142, 1928, doi: 10.1088/0959-5309/41/1/314.
- [32] C. Felser and G. Fecher, *Spintronics: From materials to devices*. 2013. doi: 10.1007/978-90-481-3832-6.
- [33] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, "Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys \$\mathrmCo_2(\mathrmCr_1\ensuremath-x\mathrmFe_x)\mathrmAl:\$ A first-principles study," *Phys Rev B*, vol. 69, no. 14, p. 144413, Apr. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.144413.

- [34] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, "Role of structural defects on the halfmetallic character of \$\mathrmCo_2\mathrmMnGe\$ and \$\mathrmCo_2\mathrmMnSi\$ Heusler alloys," *Phys Rev B*, vol. 69, no. 9, p. 094423, Mar. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.094423.
- [35] T. Graf, J. Winterlik, L. Müchler, G. H. Fecher, C. Felser, and S. S. P. Parkin, "Chapter One - Magnetic Heusler Compounds," in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 21, K. H. J. Buschow, Ed., Elsevier, 2013, pp. 1–75. doi: 10.1016/B978-0-444-59593-5.00001-5.
- [36] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, "Magnetocaloric effect and its relation to shapememory properties in ferromagnetic Heusler alloys," J. Phys. Condens. Matter, vol. 21, no. 23, p. 233201, May 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/23/233201.
- [37] Χαϊδεμανόπουλος Γρ., Φυσική Μεταλλουργία, vol. 1. in 1, no. 1, vol. 1. Θεσσαλονική: Εκδόσεις Τζίολα, 2007.
- [38] "Magnetic-domains," WENZEL America. Accessed: May 03, 2022. [Online]. Available: https://www.wenzelamerica.com/wp-content/uploads/2021/12/Magnetic-domains.gif
- [39] J.-P. Brog, C.-L. Chanez, A. Crochet, and K. M. Fromm, "Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 38, pp. 16905–16931, Sep. 2013, doi: 10.1039/C3RA41559G.
- [40] R. Kainuma *et al.*, "Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation," *Nature*, vol. 439, no. 7079, Art. no. 7079, Feb. 2006, doi: 10.1038/nature04493.
- [41] J. Kamarád, F. Albertini, Z. Arnold, S. Fabbrici, and J. Kaštil, "Extraordinary magnetic and structural properties of the off-stoichiometric and the Co-doped Ni2MnGa Heusler alloys under high pressure," *Acta Mater.*, vol. 77, pp. 60–67, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.06.011.
- [42] K. Meghana, D. K. Satapathy, I. A. Al-Omari, T. Adhikary, and S. Aich, "Microstructure and magnetic properties of Co-doped rapidly solidified Ni50Mn25-xCoxGa25 Heusler alloys," *Mater. Lett.*, vol. 245, pp. 162–165, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.102.
- [43] Γ.Δ.Παπαδημητρίου, Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα. Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2000.
- [44] V. V. Sokolovskiy, P. Entel, V. D. Buchelnikov, and M. E. Gruner, "Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from firstprinciples and Monte Carlo studies," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 22, p. 220409, Jun. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.220409.
- [45] Y. Liu *et al.*, "Doping effects on structural and magnetic properties of Heusler alloys Fe2Cr1-xCoxSi," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 5, p. 056328, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5007289.
- [46] Y. Feng, X. Xu, W. Cao, and T. Zhou, "Investigation of cobalt and silicon co-doping in quaternary Heusler alloy NiFeMnSn," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 147, pp. 251–257, May 2018, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.02.031.
- [47] Thorsten Krenke, Mehmet Acet, Eberhard F. Wassermann, Xavier Moya, Lluis Manosa, and Antoni Planes, "Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 014412-1–9, 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.014412.
- [48] S. K. Sarkar, Sarita, P. D. Babu, A. Biswas, V. Siruguri, and M. Krishnan, "Giant magnetocaloric effect from reverse martensitic transformation in Ni–Mn–Ga–Cu ferromagnetic shape memory alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 670, pp. 281–288, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.039.

- [49] Z. Guo, H. Qiu, and Z. Liu, "Effects of the substitution of Cu for Sn on structural, magnetic and magnetocaloric properties of half-Heusler CoMnSn alloy," J. Alloys Compd., vol. 777, pp. 472–477, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.017.
- [50] A. G. Varzaneh *et al.*, "Effect of Cu substitution on magnetocaloric and critical behavior in Ni47Mn40Sn13-xCux alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 708, pp. 34–42, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.02.278.
- [51] Χαϊδεμανόπουλος Γρ., Φυσική Μεταλλουργία, vol. 1. in 1, no. 1, vol. 1. Θεσσαλονική: Εκδόσεις Τζίολα, 2007.
- [52] Y. M. Zhang, J. R. G. Evans, and S. Yang, "The prediction of solid solubility of alloys: developments and applications of Hume-Rothery's rules," J. Cryst. Phys. Chem., vol. 1, no. 2, Art. no. 2, Jul. 2010.
- [53] H. K. D. H. Bhadeshia, "Solid Solutions: The Hume-Rothery Rules," University of Cambridge. Accessed: Nov. 04, 2023. [Online]. Available: https://www.phasetrans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/hume.rothery.html
- [54] E. Muthu, N. V. Rama Rao, M. Raja, D. Kumar, Dr. D. Radheep, and S. Arumugam, "Influence of Ni/Mn concentration on the structural, magnetic and magnetocaloric properties in Ni50-xMn37+xSn13 Heusler alloys," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 425002, Oct. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/42/425002.
- [55] Uichiro Mizutani, *Hume-Rothery rule in structurally complex alloy phases*, 1st ed. Japan: CRC, 2010.
- [56] The Editors of Encyclopedia Britannica, "Free-electron model of metal," *Britannica, The Editors of Encyclopaedia.* [Online]. Available: https://www.britannica.com/science/free-electron-model-of-metals.
- [57] R. W. G. Wyckoff, "Page 260 from the second edition of Structure of Crystals by Wyckoff published by The Chemical Catalog Company, INC, New York in 1931 & http://cimesg1.epfl.ch/CIOLS/crystal2.pl." Accessed: Feb. 16, 2023. [Online]. Available: http://www.crystallography.net/cod/5910083.html
- [58] Y. Sutou *et al.*, "Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, p. 4358, 2004, doi: 10.1063/1.1808879.
- [59] J. D. Santos et al., "Microstructure and magnetic properties of Ni50Mn37Sn13 Heusler alloy ribbons," J. Appl. Phys., vol. 103, no. 7, p. 07B326, Apr. 2008, doi: 10.1063/1.2832330.
- [60] P. B., "4 Application of phase change and shape memory materials in medical textiles," in Smart Textiles for Medicine and Healthcare, L. Van Langenhove, Ed., in Woodhead Publishing Series in Textiles., Woodhead Publishing, 2007, pp. 74–87. doi: 10.1533/9781845692933.1.74.
- [61] R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata, and K. Ishida, "Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 16, p. 1837, 2008, doi: 10.1039/b713947k.
- [62] R. Umetsu, "NiMn-based metamagnetic shape memory alloys," *Scr. Mater.*, Jan. 2016, Accessed: Mar. 09, 2023. [Online]. Available: https://www.academia.edu/43634805/NiMn_based_metamagnetic_shape_memory_alloys
- [63] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, and R. M. Nieminen, "Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni 2 MnGa," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 21, p. 212405, Jun. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.212405.

- [64] Y. Mozharivskyj, "History of Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration," 2016. Accessed: Mar. 10, 2023. [Online]. Available: https://www.semanticscholar.org/paper/History-of-Magnetocaloric-Effect-and-Magnetic-Mozharivskyj/8ae692fe184cad0379d01bef096793af230408d0
- [65] I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler, and N. Ali, "Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X=Ga, Sb, In," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 7, pp. 754–757, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.11.043.
- [66] T. Krenke *et al.*, "Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 10, p. 104414, Mar. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.104414.
- [67] Νίκος Μπούκος, "Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας," Αθήνα.
- [68] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, and D. J. Burlett, "ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 86, no. 4, pp. 545–553, Apr. 2014, doi: 10.1515/pac-2012-0609.
- [69] Pyris, *Pyris user manual.* [Online]. Available: https://www.tcd.ie/Physics/research/groups/1d-nanostructures/resources/equipment/DSC-TGA.pdf
- [70] Hitachi, "Principle of Differential Thermal Analysis (DTA): Hitachi High-Tech GLOBAL." Accessed: Jun. 25, 2020. [Online]. Available: https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html
- [71] Hitachi, "Principle of Thermogravimetry (TG): Hitachi High-Tech GLOBAL." Accessed: Jun. 25, 2020. [Online]. Available: https://www.hitachihightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/tg.html
- [72] Παναγιώτης Δάλλας, "Διατριβή: Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες αγώγιμων πολυμερών και νανοσύνθετων υλικών από μαγνητικά νανοσωματίδια και οργανικές πολυμερείς ενώσεις - Κωδικός: 17635," Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμη Χημείας, Αθήνα, 2007. Accessed: Feb. 22, 2022. [Online]. Available: https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/17635?lang=el#page/6/mode/2up
- [73] Q. D. L. America, "Physical Property Measurement System PPMS®," Quantum Design Latin America. Accessed: Jan. 10, 2022. [Online]. Available: https://www.qd-latam.com/site/en/products/company/quantum-design/physical-property-measurement-system-ppms/
- [74] Μιχάλης Πίσσας, Μαγνητικά και υπεραγώγημα υλικά. Αθήνα: Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, 2021.
- [75] Γεωργιάδη Αλέξανδρου, "Μετρήσεις DC και AC Επιδεκτικότητας σε Κεραμικό Υπεραγωγό YBaCuO," ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ TMHMA ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ MHXANIKΩN & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΗΛΕΚΤΡΟΤΕΧΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θεσσαλονική, 2016. [Online]. Available: http://ikee.lib.auth.gr/record/292092/files/thesis_georgiadis_alexandros.pdf
- [76] M. Angelakeris, K. Efthimiadis, and O. Kalogirou, *Magnetism & Magnetic Materials (in Greek)*. 2014.
- [77] Βαμβασάκης Ιωάννης, "Δομική και Χημική Ανάλυση Υλικών," Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα ΕΠιστήμης Υλικών, 2021. [Online]. Available: https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2020/lec06.pdf
- [78] J. Rodríguez-Carvajal, "Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF," p. 11.
- [79] "Fullprof Homepage." Accessed: May 24, 2022. [Online]. Available: https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html
- [80] C. Lin, H. Yan, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, "Crystal structure of modulated martensite and crystallographic correlations between martensite variants of Ni50Mn38Sn12 alloy," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, no. 4, Art. no. 4, Aug. 2016, doi: 10.1107/S1600576716010372.
- [81] M. Khan, J. Brock, and I. Sugerman, "Anomalous transport properties of \$\mathrm{N}{\mathrm{i}}_{2}\mathrm{M}{\mathrm{n}}_{1\ensuremath{-}}x}\mathrm{C}{\mathrm{r}}_{2}\mathrm{Ga}\$ Heusler alloys at the martensite-austenite phase transition," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 5, p. 054419, Feb. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.054419.
- [82] "6.3A: Overview of Sublimation," Chemistry LibreTexts. Accessed: Apr. 15, 2021. [Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistr y_Lab_Techniques_(Nichols)/06%3A_Miscellaneous_Techniques/6.03%3A_Sublimation/ 6.3A%3A_Overview_of_Sublimation
- [83] V. Alexandrakis, I. Rodríguez-Aseguinolaza, D. Anastasakos-Paraskevopoulos, J. M. Barandiarán, V. Chernenko, and J. M. Porro, "Spontaneous Zero-Field Cooling Exchange Bias in Ni–Co–Mn–Sn Metamagnetic Heusler Sputtered Film," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2021, doi: 10.3390/nano11092188.
- [84] "Covalent Bond an overview | ScienceDirect Topics." Accessed: Dec. 22, 2021. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/covalent-bond
- [85] "Metallic Bond an overview | ScienceDirect Topics." Accessed: Dec. 22, 2021. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/metallic-bond
- [86] V. K. Sharma *et al.*, "The effect of substitution of Mn by Fe and Cr on the martensitic transition in the Ni50Mn34In16 alloy," *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.*, vol. 22, no. 48, p. 486007, Dec. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/48/486007.
- [87] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, L. S. S. Chandra, and S. B. Roy, "Elevating the temperature regime of the large magnetocaloric effect in a Ni–Mn–In alloy towards room temperature," J. Phys. Appl. Phys., vol. 44, no. 14, p. 145002, Mar. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/14/145002.
- [88] P. Ari-Gur *et al.*, "The nature of the metamagnetic transition in Heusler alloy Ni44.9Mn43In12.1 studied for magnetic refrigeration application," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 283, p. 115796, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.mseb.2022.115796.
- [89] M. Şaşmaz, "Metamagnetic transition and magnetocaloric properties of Ni45Mn42In13 Heusler alloy," *Phase Transit.*, vol. 94, no. 5, pp. 289–297, May 2021, doi: 10.1080/01411594.2021.1931691.
- [90] W. A. Dollase, "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model," J. Appl. Crystallogr., vol. 19, no. 4, pp. 267–272, 1986, doi: 10.1107/S0021889886089458.
- [91] Y. Aydogdu *et al.*, "The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 339–345, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.108.
- [92] X. Chen, W. B. Rowe, and D. F. McCormack, "Analysis of the transitional temperature for tensile residual stress in grinding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 107, no. 1, pp. 216– 221, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0924-0136(00)00692-0.

 [93] "ΜΕΤΑΒΟΛΗ
 ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
 ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
 ΣΕ
 ΑΝΟΠΤΗΜΕΝΟ

 ΜΙΚΡΟΚΡΑΜΑΤΩΜΕΝΟ ΧΑΛΥΒΑ."
 Accessed:
 Mar. 06, 2023.
 [Online].
 Available:

 https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/42117/%
 CE%94%CE%B9%C
 F%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%2

 0%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CE%AF%CE%B1%20%CE%9D%CE
 %B9%CE%BA%CF%8C%CE%BB%CE%B1%CF%82 %CE%A6%CE%B9%CE%BB%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%BC%CE%B

7% CE% BD% 20% CE% 9A% CE% B1% CE% BD% CE% B5% CE% BB% CE% BB% CF% 8C% CF% 80% CE% BF% CF% 85% CE% BB% CE% BF% CF% 82% 20% 282% 29.pdf