



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**Σύνθεση - Σύγκριση μόνιμων συνδεδεμένων μαγνητών Nd-
Fe-B με μόνιμους 3D εκτυπωμένους μαγνήτες**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΚΟΥΖΙΑ ΓΕΩΡΓΙΑ

Πτυχιούχου Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**Σύνθεση - Σύγκριση μόνιμων συνδεδεμένων μαγνητών Nd-
Fe-B με μόνιμους 3D εκτυπωμένους μαγνήτες**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΚΟΥΖΙΑ ΓΕΩΡΓΙΑ

Πτυχιούχου Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ε. Χριστοφόρου, Καθηγητής ΕΜΠ

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Μ. Μπουρουσιάν, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος αλλά και την AMEN Technologies. Στα πλαίσια της συνεργασίας, ένα μέρος έρευνας χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα INAPEM το οποίο προέβλεπε την συνεργασία με το Γερμανικό Πολυτεχνείο Technical University of Darmstadt και το εργαστήριο του καθηγητή Oliver Gutfleisch, Functional Materials.

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν καθορίστηκα στην εκπόνηση της. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ευάγγελο Χριστοφόρου με την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την κατανόηση και βοήθεια κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος αλλά και της επίβλεψης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεργαζόμενο ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος και COO της εταιρείας AMEN Technologies και ομότιμου ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, Δημήτριο Νιάρχο για την καθοδήγηση και την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στο πρόγραμμα INAPEM. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Πετρούλα Ταραντίλη για την βοήθεια και την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού κατά τη διάρκεια διεκπεραίωσης των πειραμάτων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον καθηγητή Oliver Gutfleisch, που με υποδέχθηκε και με καθοδήγησε κατάλληλα για το διάστημα των δύο μηνών στο εργαστήριο του, καθώς και όλους τους συνεργάτες και μέλη του εργαστηρίου του, για την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού, γνώσης και τεχνογνωσίας στον τομέα των Μαγνητικών Υλικών. Ακόμη ιδιαίτερες ευχαριστίες ανήκουν στους Dr. Semih Ener, Dr. Stefan Riegg και Dr. Konstantin Skokon για την παροχή στήριξης και γνώσης κατά τη διάρκεια της εκπόνησης των πειραμάτων.

Γεωργία Γκούζια

Περίληψη

Ως ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα υλικά, οι συνδεδεμένοι μαγνήτες NdFeB έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά πεδία για την μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική ενέργεια. Τα ελκυστικά χαρακτηριστικά τους, υψηλές μαγνητικές ιδιότητες και εύκολη μορφοποίηση σχήματος τους καθιστά από τους ευρέως μελετημένους μαγνήτες με συνεχείς βελτιώσεις. Η παραγωγή συνδεδεμένων μαγνητών πραγματοποιείται με την ανάμειξη της μαγνητικής σκόνης και του συνδεδετικού παράγοντα, συνήθως πολυμερή και ακολουθεί ψυχρή ή θερμή συμπίεση σε υπερυψηλές πιέσεις.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιείται η σύνθεση και η μελέτη συνδεδεμένων μαγνητών Nd₂Fe₁₄B. Σκοπός της είναι η βελτίωση της πυκνότητας και των μαγνητικών ιδιοτήτων των συνδεδεμένων μαγνητών. Ως συνδεδετικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά πολυμερή, εποξειδική ρητίνη και πολυγαλακτικό οξύ. Οι συνδεδεμένοι μαγνήτες παράχθηκαν με τη μέθοδο της ψυχρής συμπίεση και μελετήθηκαν με τις μεθόδους των Ακτίνων X (XRD), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM) ενώ οι μαγνητικές τους ιδιότητες H_c, M_r και (BH)_{max} προσδιορίστηκαν με Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM). Επιπρόσθετα έγινε η προσπάθεια προσανατολισμού των διπόλων κατά τη διάρκεια θερμής συμπίεσης, με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Τα δείγματα μελετήθηκαν με τη μέθοδο Μαγνητο-οπτικού Μικροσκοπίου Kerr και Μαγνητομετρία παλμικού πεδίου METIS.

Ως σύγκριση των συμπιεσμένων συνδεδεμένων μαγνητών, ακολούθησε η παραγωγή και μελέτη τρισδιάστατων συνδεδεμένων μαγνητών. Η προσθετική διαδικασία ή αλλιώς τρισδιάστατη εκτύπωση βρίσκεται ανάμεσα στις ταχέως αναπτυσσόμενες τεχνικές, έχοντας τα πλεονεκτήματα της κατασκευής προϊόντων στα επιθυμητά σχήματα και γεωμετρίες, απλοποιεί σημαντικά την παραγωγή μόνιμων μαγνητών.

Εν συνεχεία της παραγωγής των συμπιεσμένων συνδεδεμένων μαγνητών, παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της εκβολής, μαγνητικό νήμα Nd₂Fe₁₄B με χρήση πολυγαλακτικού οξέος ως συνδεδετικό παράγοντα και ακολούθησε η τρισδιάστατη εκτύπωσή του. Η δομή των τρισδιάστατων δειγμάτων μελετήθηκε με τις τεχνικές των Ακτίνων X (XRD), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM) ενώ οι μαγνητικές τους ιδιότητες H_c, M_r και (BH)_{max} προσδιορίστηκαν με Μαγνητομετρία παλμικού πεδίου.

Η πυκνότητα των συμπιεσμένων συνδεδεμένων μαγνητών παρουσιάστηκε αυξημένη $\rho=6,2 \text{ g/cm}^3$ έναντι της θεωρητικής $\rho=5,9 \text{ g/cm}^3$. Εμφανώς μειωμένη στους τρισδιάστατους εκτυπωμένους μαγνήτες με $\rho=3,5 \text{ g/cm}^3$ όπως και αναμενόταν. Τέλος η μέγιστη πυκνότητα μαγνήτισης από $(BH)_{\max}=107,2 \text{ kJ/m}^3$ των συμπιεσμένων συνδεδεμένων μαγνητών μειώθηκε στο $(BH)_{\max}=16,3 \text{ kJ/m}^3$ ως αποτέλεσμα της μειωμένης πυκνότητας.

Abstract

As one of the most important functional materials, Nd-Fe-B bonded magnets have been widely used in many fields to convert electricity into mechanical energy. Their attractive features, high magnetic properties and easy shaping make them from the most studied magnets with continuous improvements. To produce bonded magnets, powders are mixed with thermal-set polymers for compression, under ultra-high pressures.

In the frame of the current work, the synthesis and research of bonded Nd-Fe-B magnets developed. Main purpose of this study is to improve the density and the magnetic properties of bonded magnets. Two different polymers, epoxy resin and polylactic acid are used as polymer binders. Bonded magnets were produced by cold compaction method. The structure studied by X-ray Diffraction analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM) while their magnetic properties H_c , M_r and $(BH)_{max}$ were determined by a VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Additionally, attempts were made to improve the texture of the bonded magnets during hot compression applied magnetic field. The samples were studied by the Kerr Microscope Kerr and METIS pulsed magnetometer.

As a comparison of the compressed bonded magnets, the production and research of 3D-printing bonded magnets followed. Additive Manufacturing or 3D-printing is a rapidly growing techniques, having the advantages of manufacturing products in the desired shapes and geometries, lightweight structures and required mechanical properties.

Following the production of the compacted bonded magnets, the Nd-Fe-B filament was prepared by extrusion method using polylactic acid as a polymer, 3D printing of magnetic samples was carried out. The structure of the 3D-printing samples was studied by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), while their magnetic properties H_c , M_r and $(BH)_{max}$ were determined by Pulsed Field Magnetometry.

The density of the compressed bonded magnets was slightly increased $p = 6.2 \text{ g / cm}^3$ versus the theoretical density $p = 5.9 \text{ g / cm}^3$. Slightly reduced the density of 3D-printed magnets $p = 3.4 \text{ g / cm}^3$ as expected. However, the maximum energy product of compressed bonded magnets $(BH)_{max} = 107.2 \text{ kJ / m}^3$ was reduced to the 3D-printed $(BH)_{max} = 16.3 \text{ kJ / m}^3$ as a result of reduced density.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iv
Περίληψη.....	v
Abstract.....	vi
Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 1 ^ο : Βασικές αρχές του Μαγνητισμού.....	3
1.1 Η προέλευση του μαγνητισμού.....	3
1.2 Μαγνητικό πεδίο και Μαγνήτιση.....	6
1.3 Η θεωρία του Διαμαγνητισμού.....	8
1.4 Η θεωρία του Παραμαγνητισμού.....	9
1.5 Η θεωρία του φερρομαγνητισμού.....	10
1.6 Η θεωρία του Αντιφερρομαγνητισμού.....	12
1.7 Η θεωρία του Φερριμαγνητισμού.....	13
1.8 Σύνοψη των μαγνητικών συμπεριφορών.....	14
1.9 Μονάδες μέτρησης του μαγνητισμού.....	15
Κεφάλαιο 2 ^ο Μαγνητικές περιοχές και Υστέρηση.....	16
2.1 Μαγνητικές περιοχές.....	16
2.1.1 Ενέργεια ανταλλαγής.....	18
2.1.2 Μαγνητοστατική ενέργεια.....	19
2.1.3 Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.....	19
2.2 Μαγνητικές Ιδιότητες.....	21
2.2.1 Εγγενείς Ιδιότητες.....	21
2.2.2 Εξωγενείς Ιδιότητες.....	22
2.3 Αντιστροφή Μαγνήτισης.....	25
Κεφάλαιο 3 ^ο Παραγωγή Μόνιμων μαγνητών Nd-Fe-B.....	26
3.1 Η φάση $Nd_2Fe_{14}B$	26
3.2 Η φάση του Νεοδυμίου.....	27
3.3 Εφαρμογές μόνιμων μαγνητών.....	27
3.4 Παραγωγή μόνιμων μαγνητών NdFeB.....	28
3.4.1 Χύτευση Κράματος.....	28
3.4.2 Χύτευση ταινίας.....	28
3.4.3 Μηχανική κραματοποίηση.....	29

3.4.4 Μέθοδος Μεταλλουργίας Κόνεων	29
3.4.5 Πυροσυσσωμάτωση μόνιμων μαγνητών	29
3.4.6 Ταχεία στερεοποίηση Τήγματος.....	30
3.4.7 Διεργασία Υδρογόνου (HDDR-Hydrogenation–Decomposition Desorption-Recombination)	30
3.5 Μόνιμοι συνδεδεμένοι μαγνήτες (Bonded magnets).....	31
3.6 Τρόποι παραγωγής συνδεδεμένων μαγνητών	31
3.6.1 Χύτευση με συμπίεση	32
3.6.2 Εκβολή.....	32
3.6.3 Προσθετική διαδικασία (Additive Manufacturing).....	33
3.7 Εποξειδικές ρητίνες ως συνδετικός παράγοντας	34
3.8 Πολυγαλακτικό οξύ (PLA) ως συνδετικός παράγοντας	34
Κεφάλαιο 4^ο Σύνθεση και χαρακτηρισμός μόνιμων συνδεδεμένων μαγνητών.....	36
4.1 Εισαγωγή.....	36
4.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη.....	37
4.2.1 Μετρήσεις με περίθλαση ακτίνω-Χ (X-Ray Diffraction-XRD).....	39
4.2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	42
4.2.3 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων με Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM) ...	45
4.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός συνδεδεμένων μαγνητών με PLA	49
4.3.1 Μετρήσεις ακτίνων Χ για τους συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA	51
4.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης για τους συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA	52
4.3.3 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητομετρία παλμικού πεδίου	53
4.4 Σύνθεση και προσανατολισμός διπόλων σε ανισοτροπικούς συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA..	55
4.4.1 Μαγνητο-οπτική μικροσκοπία Kerr	57
4.4.2 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων ως προς τους τρεις άξονες με μαγνητομετρία παλμικού πεδίου	60
Κεφάλαιο 5^ο Σύνθεση και χαρακτηρισμός 3D εκτυπωμένων μαγνητών.....	65
5.1 Εισαγωγή	65
5.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μαγνητικού νήματος	66
5.3 Σύγκριση μαγνητικών νημάτων με χρήση Οπτικού Μικροσκοπίου	68
5.4 Εκτύπωση μόνιμων μαγνητών	71
5.5 Περίθλαση ακτίνων Χ των 3D εκτυπωμένων μαγνητών	72
5.7 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων 3D εκτυπωμένων μαγνητών	74
Κεφάλαιο 6^ο Σύγκριση συνδεδεμένων και 3D εκτυπωμένων μαγνητών - Συμπεράσματα.....	77

Κεφάλαιο 7^ο Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	82
Αναφορές.....	83
<i>Curriculum Vitae</i>	89

Εισαγωγή

Η ιστορία του μαγνητισμού συμπίπτει με την ιστορία της επιστήμης. Οι μαγνήτες έχουν την ικανότητα να προσελκύουν σιδηρούχα αντικείμενα ενεργώντας σε απόσταση. Έχουν απασχολήσει αμέτρητους επιστήμονες πάνω από δύο χιλιετίες. Οι μόνιμοι μαγνήτες είναι ευρύτατα διαδεδομένοι στη φύση, σε μορφή ορυκτών, το οξείδιο του σιδήρου Fe_3O_4 - το οποίο μαγνητίστηκε από ηλεκτρικά ρεύματα κεραυνών. Στην αρχαία Ελλάδα και την Κίνα οι άνθρωποι ήταν εξοικειωμένοι με τη φυσική μαγεία των μαγνητών.

Το πρώτο τυπωμένο επιστημονικό βιβλίο ήρθε το 1600 και βασίστηκε στην πειραματική εργασία και την παρατήρηση του μαγνητισμού από τον William Gilbert. Σε αυτή την πραγματεία με τίτλο «*De Magnete*», ο Gilbert ισχυρίζεται ότι η Γη είναι ένας μεγάλος μαγνήτης και παρουσιάζει τον Βόριο πόλο και τον Νότιο πόλο της Γης σαν τους πόλους ενός μαγνήτη. Στη συνέχεια του 17^{ου} και 18^{ου} αιώνα ο μαγνητισμός απασχόλησε το στρατιωτικό κλάδο και κυρίως το Βρετανικό Ναυτικό. Η παρατήρηση της συγγένειας του ηλεκτρισμού και του μαγνητισμού δεν άργησε να ανακαλυφθεί μέσα από τα πειράματα του Luigi Galvani[1].

Στη Δανία το 1820 ο Hans-Christian Oersted παρατήρησε τη σύνδεση του ηλεκτρισμού και του μαγνητισμού από τύχη. Με το πείραμα του έδειξε ότι ένα σύρμα μεταφοράς ρεύματος παράγει ένα περιφερειακό πεδίο ικανό να εκτρέψει τη βελόνα μιας πυξίδας. Μέσα σε μερικές εβδομάδες, ο Andrè-Marie Ampère και ο Dominique-Francois Arago στο Παρίσι έδειξαν ότι το πηνίο μεταφοράς ρεύματος ήταν ισοδύναμο με έναν μαγνήτη τραβώντας σύρμα μέσα σε ένα πηνίο. Έτσι η ηλεκτρομαγνητική επανάσταση ξεκίνησε.

Ο Michael Faraday πίστευε ότι από τη στιγμή που η ηλεκτρική ενέργεια θα μπορούσε να δημιουργήσει μαγνητισμό, θα μπορούσε να συμβεί και το αντίθετο. Το 1831 ο Faraday ανακοίνωσε την ανακάλυψη της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής. Επιπλέον, έδειξε ότι οι γραμμές μαγνητικού πεδίου συγκλίνουν προς το σημείο όπου το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρό και διαχέεται όπου το μαγνητικό πεδίο είναι ασθενές. Αυτή η ανακάλυψη ενέπνευσε τον James Clerk Maxwell στην ανάπτυξη των μαθηματικών εξισώσεων που προέρχονται από μηχανικά μοντέλα και περιγράφουν τη σχέση της ηλεκτρικής ενέργειας, του μαγνητισμού και του φωτός[2]. Η δημοσίευση τους έγινε το 1864 και συνοψίζονται σε τέσσερις εξισώσεις:

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (a)$$

$$\epsilon_0 \nabla \cdot E = \rho \quad (b)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times B = j + E_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad (c)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (d)$$

Οι εξισώσεις Maxwell περιγράφουν τις εξισώσεις των ηλεκτρικών E και μαγνητικών πεδίων B σε διάφορα μέσα όπου ρ η πυκνότητα φορτίου και j η πυκνότητα ρεύματος. Η ηλεκτρική μετατόπιση και η πυκνότητα μαγνητικής ροής συνδέονται με τις εντάσεις μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου με την πόλωση P και την μαγνήτιση M [3]:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (e)$$

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (f)$$

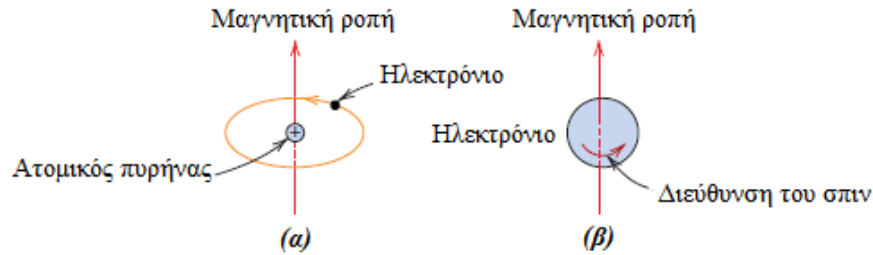
Ο Pierre Weiss το 1907 ανέπτυξε τη θεωρία του μαγνητισμού περιγράφοντας μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε μικροσκοπική και ατομική κλίμακα. Ωστόσο, ο μαγνητισμός όπως τον γνωρίζουμε σήμερα, οφείλεται στην θεωρητικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν από τους Ernest Ising και Werner Heisenberg.

Κεφάλαιο 1^ο : Βασικές αρχές του Μαγνητισμού

1.1 Η προέλευση του μαγνητισμού

Ένα μαγνητικό πεδίο δημιουργείται κάθε φορά που υπάρχει ηλεκτρικό φορτίο σε κίνηση. Ως παράδειγμα χρησιμοποιούμε, ένα σύρμα που διέρχεται ρεύμα διαμέσου αυτού και δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο που αποτελείται από ομόκεντρους κύκλους. Το πεδίο μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το σύρμα. Ένα φορτισμένο σωματίδιο που κινείται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο επηρεάζεται από μια δύναμη που ασκεί επίδραση στην πορεία του. Το μέγεθος και η κατεύθυνση της μαγνητικής δύναμης εξαρτώνται από την ταχύτητα του σωματιδίου και από το μέγεθος και την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου.

Οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες των υλικών είναι συνέπεια των μαγνητικών ροπών που σχετίζονται με μεμονωμένα ηλεκτρόνια. Κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο έχει μαγνητικές ροπές που προέρχονται από δύο πηγές. Η πρώτη σχετίζεται με την τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Επειδή το ηλεκτρόνιο είναι κινούμενο φορτίο, θεωρείται ως ένας μικρός βρόγχος ρεύματος που δημιουργεί ένα πολύ μικρό μαγνητικό πεδίο με μαγνητική ροπή κατά μήκος του άξονα περιστροφής όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1(α). Η δεύτερη πηγή των μαγνητικών ροπών οφείλεται στο σπιν του ηλεκτρονίου η οποία κατευθύνεται κατά μήκος του άξονα περιστροφής όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1(β)[4]:



Σχήμα 1.1. Παρουσίαση της μαγνητικής ροπής που σχετίζεται (α) με τροχιακό ηλεκτρόνιο (β) με ηλεκτρόνιο που εκτελεί ιδιοστροφή[4].

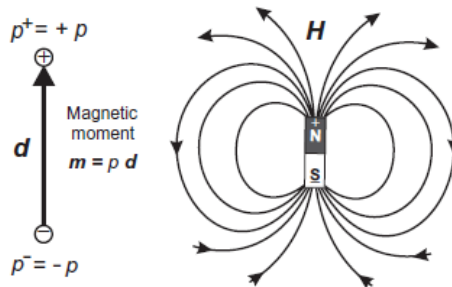
Οι μαγνητικές ροπές έχουν τη δυνατότητα να είναι σε κατεύθυνση μόνο «προς τα επάνω» ή «προς τα κάτω». Κατά αυτόν τον τρόπο κάθε ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένας μικρός μαγνήτης που έχει μόνιμες τροχιακές και λόγω σπιν μαγνητικές ροπές. Σε μια ευρεία γκάμα στοιχείων η μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων ακυρώνεται επειδή περιέχουν ένα ζευγαρωμένο αριθμό ηλεκτρονίων, με αντιπαράλληλα σπιν. Αυτές οι αντίθετες περιστροφές ακυρώνουν η μια την άλλη με αποτέλεσμα τη μηδενική ταχύτητα περιστροφής και επομένως χωρίς μαγνητική ροπή. Ως εκ τούτου, πλήρως γεμάτες

ενεργειακές καταστάσεις δεν συμβάλλουν στη μαγνητική ροπή καθώς η ολική ποσότητα ηλεκτρονίων είναι ομοιόμορφη και η καθαρή μαγνητική ροπή είναι μηδέν. Παρ'όλα αυτά, πολλά στοιχεία έχουν ενεργειακές ζώνες με μη συζευγμένα ηλεκτρόνια[5]. Τα άτομα αυτών των στοιχείων έχουν μαγνητικές ροπές που δεν ακυρώνονται και επομένως εμφανίζουν μαγνητισμό.

Χρησιμοποιώντας το ανάλογο ενός ηλεκτρικού διπόλου, μπορούμε να φανταστούμε ότι ένα μαγνητικό δίπολο σχηματίζεται από ένα πλασματικό θετικό μαγνητικό φορτίο $p^+ = +p$ και ένα αρνητικό μαγνητικό φορτίο $p^- = -p$ ίσου μεγέθους χωρισμένου από απόσταση d , όπως που φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Στο πνεύμα της αναλογίας ως προς το ηλεκτρικό πεδίο ενός σημείου που δίνεται από τη σχέση:

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} r_0 \quad (1.1)$$

τότε υποθέτουμε ότι κάθε πόλος είναι σημείο και παράγει το μαγνητικό πεδίο ισχύος p . Τα μαγνητικά πεδία που παράγονται από ένα δίπολο είναι πεδία των μόνιμων μαγνητών και οι μαγνητικές γραμμές δείχνουν να προέρχονται από ένα σημείο και στη συνέχεια να εξαφανίζονται.

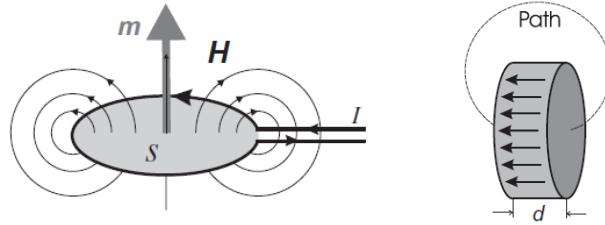


Σχήμα 1.2. Ορισμός της μαγνητικής ροπής m με βάση τα φορτία p^+ και p^- , διαχωρισμένα με απόσταση d . Εξ ορισμού, η τιμή του διπόλου $m = p d$ κατευθύνεται από τον αρνητικό στον θετικό μαγνητικό πόλο. Παρουσιάζεται επίσης η συσχέτιση των "φορτίων" με τους μαγνητικούς πόλους και η κατεύθυνση του πεδίου H [5].

Η μαγνητική διπολική ροπή m κατευθύνεται από τον αρνητικό ή το νότιο μαγνητικό πόλο στο θετικό ή βόρειο μαγνητικό πόλο και έχει μονάδες $Vs\ m$. Το μαγνητικό πεδίο H κατευθύνεται από το θετικό ή βόρειο πόλο στο αρνητικό ή νότιο πόλο. Η μαγνητική διπολική ροπή ενός βρόχου ρεύματος δίνεται από τη σχέση:

$$|m| = \mu_0 I S \quad (1.2)$$

όπου S η περιοχή περικλείεται από τον βρόχο. Στην περίπτωση που έχουμε ένα κλειστό ηλεκτρικό ρεύμα του Σχήματος 1.5(α) το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από τους εισερχόμενους αγωγούς είναι αμελητέο επειδή τα πεδία τους ακυρώνονται αν τα δύο σύρματα είναι κοντά μεταξύ τους[5,6].



Σχήμα 1.3. (α) Μαγνητική ροπή m και μαγνητικό πεδίο H ενός βρόχου κλειστού ρεύματος (I) σε περιοχή S (β) επίπεδος δίσκος μαγνητισμένος κάθετα προς την επιφάνεια του [5].

Για να αποδειχθεί η μαγνητική διπολική ροπή σε έναν μαγνήτη θεωρούμε ότι ένας δίσκος με πολύ μικρό πάχος d μαγνητίζεται μέσα μια κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του δίσκου. Ένας επίπεδος δίσκος μαγνητισμένος κάθετα προς την επιφάνεια του παράγει ένα μαγνητικό πεδίο παρόμοιο με έναν βρόχο ρεύματος. Η ατομική μαγνητική διπολική ροπή δημιουργεί τη μαγνήτιση M και η διακεκομμένη γραμμή του Σχήματος 1.5(β) είναι η πορεία της ολοκλήρωσης. Το πεδίο του δίσκου δίνεται:

$$\oint H \cdot ds = \frac{1}{\mu_0} \oint B \cdot ds - \frac{1}{\mu_0} \int_0^d M \cdot ds = 0 \quad (1.3)$$

$$\oint B \cdot ds = \int_0^d M \cdot ds \rightarrow \frac{1}{\mu_0} \oint B \cdot ds = \frac{1}{\mu_0} M d \quad (1.4)$$

Γνωρίζοντας ότι ο βρόγχος του ηλεκτρικού ρεύματος δίνεται από τη σχέση:

$$I = \oint B \cdot ds / \mu_0 \quad (1.5)$$

Ο ηλεκτρικός βρόχος θα είναι ίδιος με τον μαγνητικό εάν:

$$I = M d / \mu_0 \quad (1.6)$$

Με τα παραπάνω αποτελέσματα και γνωρίζοντας ότι ο όγκος του δίσκου είναι:

$$V = S \cdot d \quad (1.7)$$

Η μακροσκοπική μαγνητική διπολική ροπή θα είναι:

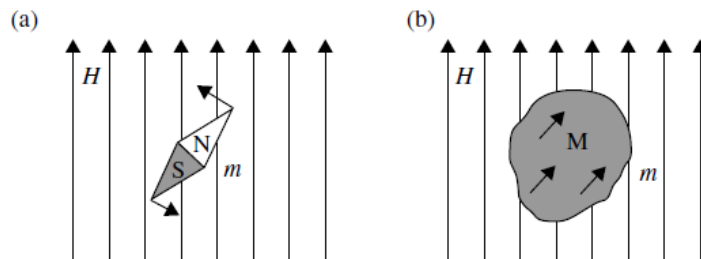
$$|m| = M V = M S d = \mu_0 I S \quad (1.8)$$

1.2 Μαγνητικό πεδίο και Μαγνήτιση

Τα μαγνητισμένα σώματα χαρακτηρίζονται από τη διπολική μαγνητική ροπή m όπου σε έναν μαγνήτη δίνεται από την εξίσωση (1.9) όπου M είναι η (μέση) μαγνήτιση και V είναι ο όγκος του μαγνήτη. Η διπολική ροπή ανιχνεύεται εύκολα με τοποθέτηση του μαγνήτη σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H . Η αλληλεπίδραση της ροπής με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H περιγράφεται από την ενέργεια E όπου μ_0 η μαγνητική επιδεκτικότητα στο κενό[7].

$$E = -\mu_0 m \cdot H \quad (1.9)$$

Το Σχήμα 1.4 παρουσιάζει ένα απλό μοντέλο με την βελόνα μιας πυξίδας ή ενός μικρού μορίου σε ομογενές μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική ενέργεια $E = -\mu_0 m H \cos\theta$, όπου θ είναι η γωνία της βελόνας ης πυξίδας σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο. Η μηχανική ροπή $\Gamma = -dE/d\theta$ είναι ίση με την $-\mu_0 m H$ και έτσι η χαμηλότερη ενέργεια λαμβάνεται για $\theta=0$ ή $m//H$.



Σχήμα 1.4. Μαγνητισμένα σώματα σε μαγνητικό πεδίο (α) βελόνα πυξίδας (β) ομοιογενώς μαγνητισμένο μόριο. Οι τυπικές τιμές του πεδίου είναι 0.05mT(γεωμετρικό πεδίο), 0.1T(μαγνήτης ψυγείου), 2T (ισχυρός ηλεκτρομαγνήτης)[7].

Η εξίσωση (1.9) περιγράφει δύο ειδικές περιπτώσεις μεγάλου πρακτικού ενδιαφέροντος: (i) μικροί μαγνήτες σε ένα ομοιογενές ή ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο και (ii) μαγνήτες αυθαίρετου μέγεθος σε ένα ομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Μεγάλοι μαγνήτες σε ανομοιογενή πεδία περιγράφονται από τη σχέση[7]:

$$E = -\mu_0 \int M(r) \cdot H(r) dV \quad (1.10)$$

ή αν προσθέσουμε τις ατομικές ροπές $m_i = m(r_i)$ θα έχουμε:

$$E = -\mu_0 \sum_i m_i \cdot H(r_i) \quad (1.11)$$

Μια μεγάλη πρόκληση στον μαγνητισμό είναι η εύρεση της μαγνήτισης M και του μαγνητικού πεδίου H . Οι εξισώσεις του Maxwell όπως δόθηκαν στην εισαγωγή συμπεριλαμβάνουν το H και την συσχέτιση της πυκνότητας ροής από τη μαγνήτιση αλλά δεν εξηγούν με σαφήνεια την προέλευση της μαγνήτισης.

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.12)$$

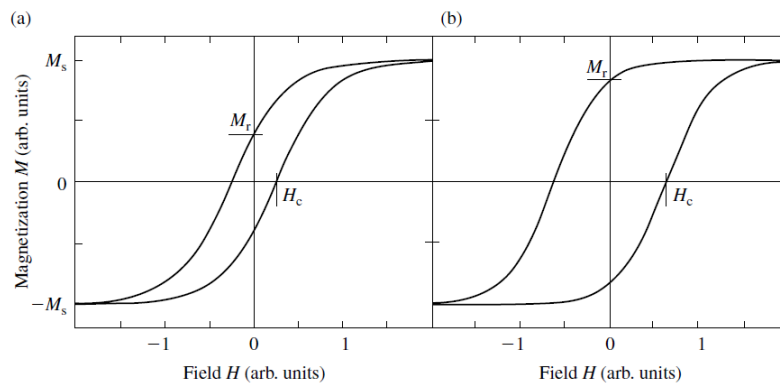
Μια δημοφιλής και τυπικά ορθή εξίσωση είναι αυτή που μας δίνει τη συσχέτιση της μαγνήτισης M με το πεδίο και την επιδεκτικότητα (1.13).

$$M = \chi H \quad (1.13)$$

Για μικρή τιμή της μαγνήτισης η εξίσωση της κατάστασης $M=M(H)$ μπορεί να γραμμικοποιηθεί και να αποδώσει την ταξινόμηση των μαγνητικών υλικών και παραμαγνήτες ($\chi > 0$) και διαμαγνήτες ($\chi < 0$)[7]. Ωστόσο η επιδεκτικότητα χ είναι μια σταθερά που δεν ισχύει για όλα τα υλικά. Αρχικά η σχέση μεταξύ της μαγνήτισης και του πεδίου δεν είναι γραμμική, προσεγγίζοντας έτσι μια πεπερασμένη μαγνήτιση κορεσμού M_s . Ένας πιο ακριβής ορισμός για την επιδεκτικότητα χ είναι η σχέση (1.14) για τιμές $H=0$.

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (1.14)$$

Έπειτα η μαγνήτιση M δεν είναι απαραίτητα μια μοναδική λειτουργία του H . Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 1.5 όπου απεικονίζεται η μαγνητική υστέρηση. Τα σημεία ‘κλειδιά’ που πρέπει να λαμβάνουμε από ένα τέτοιο διάγραμμα είναι η συνεκτικότητα ή συνεκτικό πεδίο H_c , στην οποία η μαγνήτιση είναι μηδέν καθώς και η παραμένουσα μαγνήτιση M_r . Η συνεκτικότητα και η παραμένουσα μαγνήτιση λαμβάνονται από τα σημεία που φαίνονται στο Σχήμα ή/και από τα συμμετρικά τους. Η υστέρηση προκαλείται από μαγνητική ανισοτροπία και αυτό σημαίνει ότι η αποκαλούμενη μικρομαγνητική ευαισθησία $\partial M / \partial H$ εξαρτάται από το ιστορικό της μαγνήτισης του υλικού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι εξισώσεις του Maxwell δεν εξηγούν την υστέρηση[7].



Σχήμα 1.5. Τυπικοί βρόγχοι (α) για μαλακά μαγνητικά υλικά (β) για σκληρά μαγνητικά υλικά. Η κίνηση των βρόγχων είναι αντίθετη από τη φορά του ρολογιού[7].

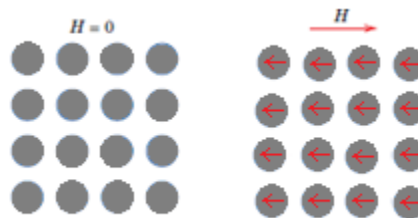
Ατομικά, ο μαγνητισμός των στερεών προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από ηλεκτρόνια. Οι ροπές των πυρήνων συμβάλλουν ελάχιστα στον μαγνητισμό αλλά είναι σημαντικές, για παράδειγμα, στην απεικόνιση συντονισμού. Ο κορεσμός σημαίνει ότι όλες οι διαθέσιμες ατομικές ροπές ευθυγραμμίζονται

παράλληλα με το μαγνητικό πεδίο(μαγνήτιση κορεσμού M_s). Κατά κανόνα, ένα ηλεκτρόνιο ανά άτομο αντιστοιχεί σε μια ατομική ροπή μιας μαγνητόνης Bohr ($1\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$) και σε μαγνητισμό 1 Tesla ($\mu_0 M = 1 \text{ T}$). Για παράδειγμα ο στοιχειακός σίδηρος, σε θερμοκρασία δωματίου έχει μαγνητισμό 2.15T, που αντιστοιχεί σε περίπου δύο ηλεκτρόνια ανά άτομο. Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με τα 26 ηλεκτρόνια ανά άτομο σιδήρου, βλέπουμε ότι μόνο ένα μικρό κλάσμα των ηλεκτρονίων συμβάλει στον μαγνητισμό. Τα περισσότερα υλικά είναι μη μαγνητικά υποδεικνύοντας ότι οι συνεισφορά των ροπών των ηλεκτρονίων στα στερεά τείνουν να ακυρώνουν η μία την άλλη.

1.3 Η θεωρία του Διαμαγνητισμού

Η τελευταία συμβολή της μαγνητικής ροπής είναι η αλλαγή στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων όταν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η αλλαγή στην τροχιακή κίνηση λόγω ενός εφαρμοσμένου πεδίου είναι γνωστή ως διαμαγνητικό αποτέλεσμα, και συμβαίνει σε όλα τα άτομα, ακόμη και εκείνα στα οποία είναι όλες οι στοιβάδες των ηλεκτρονίων γεμάτες. Στην πραγματικότητα, ο διαμαγνητισμός είναι ένα τόσο αδύναμο φαινόμενο που μόνο αυτά τα άτομα τα οποία δεν έχουν καθόλου μαγνητική ροπή ως ορίζονται ως διαμαγνητικά. Σε άλλα υλικά ο διαμαγνητισμός επισκιάζεται πολύ ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις όπως ο σιδηρομαγνητισμός ή ο παραμαγνητισμός[8].

Το μέγεθος της επαγόμενης μαγνητικής ροπής είναι εξαιρετικά μικρό και σε κατεύθυνση αντίθετη με εκείνη του εφαρμοσμένου πεδίου. Έτσι, η σχετική διαπερατότητα μ_r είναι μικρή και η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι αρνητική δηλαδή, το μέγεθος του πεδίου B μέσα σε ένα διαμαγνητικό στερεό είναι μικρότερο από αυτό στο κενό. Η επιδεκτικότητα χ_m για τα διαμαγνητικά υλικά είναι της τάξεως -10^{-5} . Όταν ένα διαμαγνητικό υλικό τοποθετείται μεταξύ των πόλων ενός ισχυρού ηλεκτρομαγνήτη, προσελκύονται οι περιοχές όπου το πεδίο είναι ασθενές. Το Σχήμα 1.6 απεικονίζει σχηματικά τις διαμορφώσεις ατομικού μαγνητικού διπόλου για ένα διαμαγνητικό υλικό με και χωρίς εξωτερικό πεδίο καθώς τα βέλη αντιπροσωπεύουν ατομικές διπολικές ροπές.

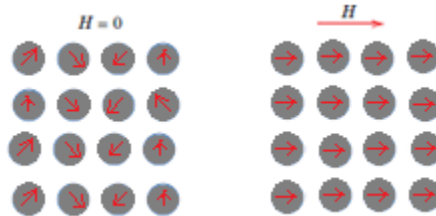


Σχήμα 1.6. Τα ατομικά δίπολα για ένα διαμαγνητικό υλικό, με και χωρίς μαγνητικό πεδίο. Στην απουσία ενός εξωτερικού πεδίου, δεν υπάρχουν δίπολα.

Ο διαμαγνητισμός βρίσκεται σε όλα τα υλικά, αλλά επειδή είναι τόσο αδύναμος, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο όταν άλλοι τύποι μαγνητισμού απουσιάζουν τελείως. Αυτή η μορφή μαγνητισμού δεν είναι τόσο σημαντική[4].

1.4 Η θεωρία του Παραμαγνητισμού

Σε μερικά στερεά υλικά κάθε άτομο έχει μόνιμη διπολική ροπή λόγω της μη ακύρωσης της περιστροφής ηλεκτρονίων και/ή των τροχιακών μαγνητικών ροπών. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ο προσανατολισμός των ατομικών μαγνητικών ροπών είναι τυχαίος, και έτσι το υλικό δεν έχει καθαρή μακροσκοπική μαγνήτιση. Αυτά τα ατομικά δίπολα είναι ελεύθερα να περιστρέφονται. Ο παραμαγνητισμός προκύπτει όταν ευθυγραμμίζονται με την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7. Τα ατομικά δίπολα, με και χωρίς μαγνητικό πεδίο, για ένα παραμαγνητικό υλικό.

Αυτά τα μαγνητικά δίπολα δρουν μεμονωμένα χωρίς αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Εφόσον τα δίπολα ευθυγραμμίζονται με το εξωτερικό πεδίο, το ενισχύουν, προκαλώντας μια σχετική διαπερατότητα μ_r που είναι μεγαλύτερη από τα διαμαγνητικά υλικά και έχουν μια σχετικά μικρή αλλά θετική μαγνητική επιδεκτικότητα. Η επιδεκτικότητα χ για τα παραμαγνητικά υλικά κυμαίνονται από περίπου 10^{-5} έως 10^{-2} και είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται από το νόμο του Curie, όπου C είναι η σταθερά Curie του υλικού και T είναι η θερμοκρασία που εκφράζεται σε Kelvin.

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (1.15)$$

Τα διαμαγνητικά και παραμαγνητικά υλικά θεωρούνται μη μαγνητικά επειδή παρουσιάζουν μαγνητισμό μόνο όταν υπάρχει παρουσία εξωτερικού πεδίου. Επιπρόσθετα και για τα διαμαγνητικά καθώς και για τα παραμαγνητικά υλικά, η πυκνότητα ροής B εντός αυτών είναι σχεδόν η ίδια όπως θα ήταν σε ένα κενό[4].

1.5 Η θεωρία του φερρομαγνητισμού

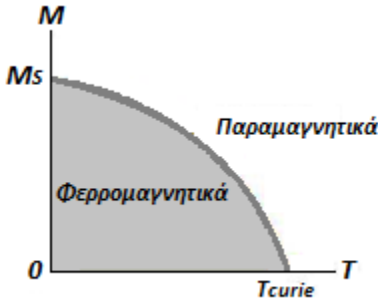
Ο όρος φερρομαγνητισμός ή σιδηρομαγνητισμός χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει μια έντονα μαγνητική συμπεριφορά, όπως η ισχυρή έλξη ενός υλικού από ένα μόνιμο μαγνήτη. Η προέλευση αυτού του ισχυρού μαγνητισμού είναι η παρουσία ενός αυθόρμητου μαγνητισμού που παράγεται από την παράλληλη ευθυγράμμιση των στροφορμών του. Αντί για μια παράλληλη ευθυγράμμιση όλων των στροφορμών, μπορεί να υπάρχει και μια αντι-παράλληλη ευθυγράμμιση των άνισων στροφορμών. Αυτό έχει επίσης ως αποτέλεσμα μια αυθόρμητη μαγνήτιση, που ονομάζουμε φερριμαγνητισμό ή σιδηριμαγνητισμό[8].



Σχήμα 1.8. Σχηματική απεικόνιση της ευθυγράμμισης των ατομικών διπολικών ροπών για ένα φερρομαγνητικό υλικό, στο οποίο θα υπάρχουν ακόμη και με την απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου[4].

Στα φερρομαγνητικά στερεά σε θερμοκρασίες πολύ κάτω από τη θερμοκρασία Curie οι μαγνητικές ροπές εντός των τομέων ευθυγραμμίζονται παράλληλα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί φαινομενολογικά από το πεδίο αλληλεπίδρασης *Weiss* που προτάθηκε αρχικά προκειμένου να εξηγηθεί η εξάρτηση της παραμαγνητικής ευαισθησίας στη θερμοκρασία σε ορισμένα υλικά. Σε θερμοκρασία δωματίου, η κίνηση λόγω της θερμοκρασίας δεν είναι αρκετά υψηλή για να διαταράξει αυτόν τον προσανατολισμό των μαγνητικών διπόλων, αλλά σε μία κρίσιμη τιμή της θερμοκρασίας που είναι διαφορετική για κάθε υλικό, τα δίπολα μπορεί να χάσουν την ευθυγράμμισή τους. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό είναι γνωστή ως θερμοκρασία *Curie Tc*, και σε αυτό το σημείο η θερμική ενέργεια είναι αρκετά υψηλή για να διακόψει την ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών στο υλικό. Ξεπερνώντας το σημείο αυτό οδηγούμαστε σε μηδενικό μαγνητισμό και το υλικό γίνεται παραμαγνητικό. Ωστόσο, η ανάκτηση της ευθυγράμμισης των μαγνητικών ροπών είναι δυνατή εάν το υλικό τοποθετηθεί κάτω από την επίδραση εξωτερικού πεδίου σε θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία *Curie*. Σε μηδενική θερμοκρασία οι μαγνητικές διπολικές ροπές ευθυγραμμίζονται τέλεια και το μαγνητικό πεδίο φθάνει σε μαγνήτιση κορεσμού. Η μαγνήτιση κορεσμού είναι η μέγιστη μαγνητική ροπή που προκαλείται και μπορεί να

ληφθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο. Το Σχήμα 1.9 δείχνει τη μείωση της μαγνήτισης με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την επίτευξη της θερμοκρασίας *Curie*.



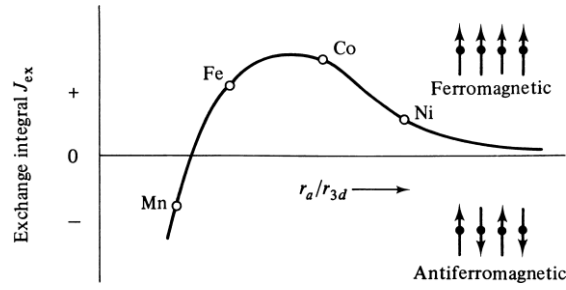
Σχήμα 1.9. Η μείωση της μαγνήτισης κορεσμού M_s με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η σύγχρονη θεωρία του σιδηρομαγνητισμού, λόγω του *Heisenberg* και του *Weiss*, είναι μια επέκταση αυτού που τέθηκε από τον *Ewing*, όπου προϋποθέτει ότι τα σιδηρομαγνητικά υλικά αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μαγνητικών τομέων, οι οποίοι μπορεί να είναι μικρότεροι από τους κόκκους ή τους κρυστάλλους του ίδιου του υλικού[9]. Για να εξηγηθούν οι ισχυρές μαγνητικές ιδιότητες στους σιδηρομαγνήτες, ο *Weiss* πρότεινε μια θεωρία μοριακού πεδίου, γνωστή ως Θεωρία Μέσου Πεδίου. Υποθέτει ότι υπάρχει ένα πεδίο ανάλογο με τη μαγνήτιση, το οποίο τείνει να διατηρεί τις μαγνητικές ροπές των γειτονικών ατόμων παράλληλα. Η θεωρία αυτού του πεδίου μπορεί να εξηγηθεί χρησιμοποιώντας κβαντική μηχανική.

Οι διατομικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων είναι τέτοιες ώστε οι τροχιές των ηλεκτρονίων που είναι υπεύθυνα για τις μαγνητικές ροπές των μεμονωμένων ατόμων μπορούν να αλληλοσυνδέονται μεταξύ τους. Αυτή η αλληλεπίδραση, η οποία προκαλεί το μοριακό πεδίο, περιγράφεται με την έννοια ενός ολοκληρώματος ανταλλαγής, το J_{ex} . Από την κβαντομηχανική εκτίμηση μπορεί να αποδειχθεί ότι η ενέργεια ανταλλαγής αλληλεπίδρασης E_{ex} μεταξύ δύο ατόμων που έχουν περιστροφές S_i και S_j δίνεται από:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j\cos\phi_{ij} \quad (1.16)$$

Όπου S_i και S_j είναι διανύσματα που αντιπροσωπεύουν τις στροφορμές και ϕ_{ij} είναι η γωνία μεταξύ των μαγνητικών ροπών των δύο στροφορμών. Είναι δυνατόν να υπολογίσουμε το τμήμα ανταλλαγής J_{ex} ως συνάρτηση του λόγου του διατομικού διαστήματος r_a προς την μη κατανεμημένη ακτίνα κελύφους r_{3d} . Αυτό φαίνεται από την καμπύλη *Bethe-Slater* στο Σχήμα 1.10[10].



Σχήμα 1.10. Σχηματική απεικόνιση της καμπύλης Bethe-Slater που δείχνει το ολοκλήρωμα ανταλλαγής συναρτήσει του λόγου r_a/r_{3d} [10].

Όταν ο λόγος r_a προς r_{3d} είναι μεγάλος, το ολοκλήρωμα ανταλλαγής είναι θετικό και το υλικό είναι φερρομαγνητικό όπως η αλληλεπίδραση της ενέργειας ανταλλαγής ελαχιστοποιείται και οι στροφορμές των γειτονικών ατόμων ευθυγραμμίζονται παράλληλα. Η κατάσταση του σιδηρομαγνητισμού αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια. Όταν ο J_{ex} είναι αρνητικός, η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι η ελάχιστη όταν οι γωνίες φ_{ij} είναι 180° έτσι ώστε οι στροφορμές S_i και S_j να είναι αντιπαράλληλες, με αποτέλεσμα μια αντιφερρομαγνητική συμπεριφορά.

Παραδείγματα φερρομαγνητικών στοιχείων είναι τα τρία οικεία μεταβατικά φερρομαγνητικά μέταλλα, Σίδηρος $T_c = 770^\circ \text{ C}$, Νικέλιο $T_c = 358^\circ \text{ C}$ και Κοβάλτιο $T_c = 1131^\circ \text{ C}$. Ορισμένα από τα μέταλλα σπανίων γαιών παρουσιάζουν επίσης φερρομαγνητισμό συμπεριλαμβανομένου του Γαδολινίου $T_c = 293 \text{ K}$, Δυσπροσμίου $T_c = 85 \text{ K}$, Τέρβιου $T_c = 219 \text{ K}$ και άλλα[9]. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές επιδεκτικότητες χ της τάξης του 10^6 και αυτό περιγράφεται από τον νόμο *Curie-Weiss*[11]:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.17)$$

Συνεπώς $H \ll M$ και χαρακτηρίζονται από την εξίσωση (1.18) που μπορεί να γραφεί[4]:

$$B \approx \mu_0 M \quad (1.18)$$

1.6 Η θεωρία του Αντιφερρομαγνητισμού

Ο αντιφερρομαγνητισμός προκύπτει μέσω ενός παρόμοιου μηχανισμού με τον φερρομαγνητισμό, επειδή υπάρχει μια ισχυρή σύζευξη μεταξύ γειτονικών μαγνητικών διπολικών στιγμών. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μια αρνητική αλληλεπίδραση και οι διπολικές ροπές είναι αντιπαράλληλες, με αποτέλεσμα τη μηδενική καθαρή μαγνητική ροπή. Όπως και ο φερρομαγνητισμός, τα αντιφερρομαγνητικά υλικά υφίστανται μετάβαση από την τάξη σε διαταραχή πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, που ονομάζεται Θερμοκρασία *Néel*. Αυτή η θερμοκρασία είναι ανάλογη με τη

θερμοκρασία *Curie*[11]. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των αντιφερρομαγνητικών υλικών είναι μεταξύ του 10^{-5} και 10^{-3} .

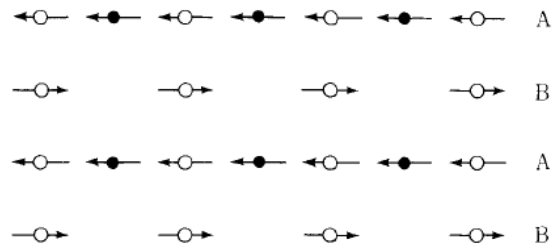
Το οξείδιο του μαγγανίου (MnO) είναι ένα υλικό που εμφανίζει αυτή τη συμπεριφορά. Είναι ένα κεραμικό υλικό που έχει ιοντικό χαρακτήρα και έχει ιόντα Mn_2 και O_2 . Δεν υπάρχει καθόλου μαγνητική ροπή με τα ιόντα O_2 επειδή υπάρχει μια συνολική ακύρωση τόσο των στροφορμών όσο και των τροχιακών ροπών. Ωστόσο, τα ιόντα Mn_2 έχουν καθαρή μαγνητική ροπή που κυριαρχεί της στροφορμής. Αυτά τα Mn_2 ιόντα είναι διατεταγμένα στην κρυσταλλική δομή έτσι ώστε οι ροπές των γειτονικών ιόντων να είναι αντιπαράλληλες. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών για ένα αντιφερρομαγνητικό υλικό παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.11. Οι αντίθετες μαγνητικές ροπές ακυρώνουν η μια την άλλη και, ως εκ τούτου, το στερεό ως σύνολο δεν διαθέτει καθόλου μαγνητική ροπή[4].



Σχήμα 1.11. Σχηματική αναπαράσταση των αντιπαράλληλων ευθυγραμμίσεων της μαγνητικής ροπής για ένα αντιφερρομαγνητικό υλικό.

1.7 Η θεωρία του Φερριμαγνητισμού

Στα φερριμαγνητικά υλικά ή σιδηρίμαγνητικά, οι υποπεριοχές A και B καταλαμβάνονται από διαφορετικά μαγνητικά άτομα και μερικές φορές με διαφορετικούς αριθμούς ατόμων, έτσι ώστε η στροφορμή του αντιφερρομαγνήτη να έχει ως αποτέλεσμα μια διάταξη με μη αντισταθμισμένη αυθόρμητη μαγνήτιση. Αυτός ο μαγνητισμός ονομάζεται φερριμαγνητισμός και αντιμετωπίστηκε από τον Neel[12].

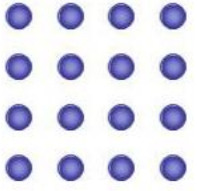
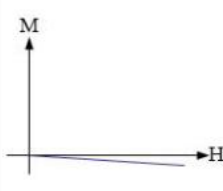
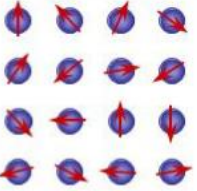
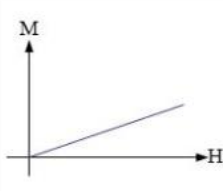
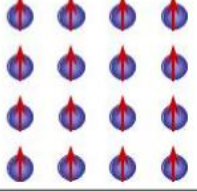
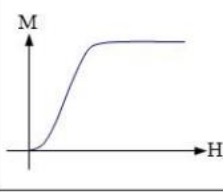
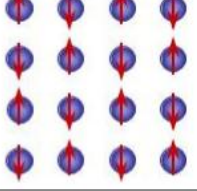
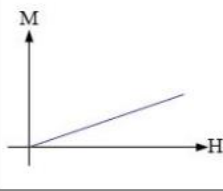
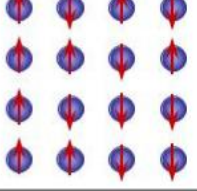
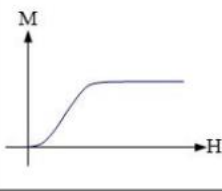


Σχήμα 1.12. Σχηματική αναπαράσταση των μαγνητικών ροπών για ένα φερριμαγνητικό υλικό[13].

Ο φερριμαγνητισμός είναι παρόμοιος με τον αντιφερρομαγνητισμό, διότι οι μαγνητικές διπολικές ροπές διατάσσονται σε μια αντιπαράλληλη αίσθηση. Ωστόσο, το άθροισμα ροπών προς τη μία κατεύθυνση είναι μεγαλύτερη από την αντίθετη κατεύθυνση που οδηγεί σε καθαρή μαγνητική ροπή. Όπως και οι φερρομαγνήτες, τα φερριμαγνητικά υλικά διατηρούν τη μαγνητισμό τους όταν αφαιρεθεί το εξωτερικό εφαρμοζόμενο πεδίο και, επιπλέον, γίνονται παραμαγνητικά πάνω από το Θερμοκρασία Curie. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των φερριμαγνητικών υλικών είναι θετική και της τάξης 10^1 - 10^4 .

1.8 Σύνοψη των μαγνητικών συμπεριφορών

Πίνακας 1.1. Σύνοψη των διάφορων ειδών του μαγνητισμού και η συσχέτιση της μαγνήτισης M με το πεδίο H [14].

ΕΙΔΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ	ΑΤΟΜΙΚΗ/ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ		
ΔΙΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	Αδρανή αέρια, μέταλλα όπως ο Cu, Au, Hg . Μη μεταλλικά στοιχεία όπως B, Si, P, S	Τα άτομα δεν έχουν μαγνητική ροπή. Η επιδεκτικότητα χ είναι της τάξης 10^{-5}		
ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	Μερικά μέταλλα όπως το Al και κάποια διατομικά αέρια	Τα άτομα έχουν τυχαίο προσανατολισμό μαγνητικής ροπής. Η επιδεκτικότητα χ είναι της τάξης 10^{-5} έως 10^{-2}		
ΦΕΡΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	Μεταβατικά μέταλλα όπως ο Fe, Ni, Co . Φερρομαγνητικά κράματα όπως και κάποια κράματα Mn	Τα άτομα έχουν μαγνητική ροπή παράλληλη στο μαγνητικό πεδίο. Η επιδεκτικότητα χ είναι της τάξης 10^6		
ΑΝΤΙΦΕΡΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	Μεταβατικά μέταλλα όπως το Mn, Cr	Τα άτομα είναι αντιπαράλληλα σε σχέση με το πεδίο. Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι της τάξης 10^{-5} και 10^{-3}		
ΦΕΡΡΙΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	$Fe_3O_4, \gamma-Fe_2O_3$ και μίγματα οξειδίων του σιδήρου	Τα άτομα έχουν μια μίξη από παράλληλα και αντιπαράλληλες κατευθύνσεις των μαγνητικών τους ροπών. Η επιδεκτικότητα χ είναι της τάξης 10^1 - 10^4		

1.9 Μονάδες μέτρησης του μαγνητισμού

Σήμερα χρησιμοποιούμε δύο συστήματα ευρέως μαγνητικών μονάδων στον μαγνητισμό. Αυτά είναι τα Gaussian ή c.g.s. και το σύστημα S.I. Στη φυσική, στους περισσότερους τομείς της επιστήμης και της μηχανικής, οι μονάδες S.I. έχουν πλέον υιοθετηθεί πλήρως. Παρ'όλα αυτά, το c.g.s. σύστημα εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία οι μονάδες που χρησιμοποιούνται για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων και τη συζήτησή τους είναι S.I. Ένας πίνακας μονάδων και συντελεστής μετατροπής μεταξύ των συστημάτων δίδεται στο παρακάτω[15]:

Πίνακας 1.2. Μονάδες μέτρησης του μαγνητισμού.

Ποσότητα	Σύμβολο	S.I	c.g.s	Μετατροπή
Μεγ. πυκνότητα ροής	BH	kJ m^{-3}	$\text{MG Oe } 10^2 4^{-1} \pi^{-1}$	$\text{MG Oe } 10^2 4^{-1} \pi^{-1}$
Ένταση πεδίου	H	A m^{-1}	$\text{Oe } 10^3 4^{-1} \pi^{-1}$	$\text{Oe } 10^3 4^{-1} \pi^{-1}$
Μαγνητική ροή	Φ	Wb	$\text{Mx, G cm}^2 10^{-8}$	$\text{Mx, G cm}^2 10^{-8}$
Μαγνητική επαγωγή	B	T, Wb m^{-2}	$\text{G } 10^{-4}$	$\text{G } 10^{-4}$
Μαγνητική ροπή	m	A m^2	$\text{emu, erg G}^{-1} 10^{-3}$	$\text{emu, erg G}^{-1} 10^{-3}$
Μαγνήτιση	M	A m^{-1}	$\text{emu cm}^{-3} 10^3$	$\text{emu cm}^{-3} 10^3$
Διαπερατότητα	μ_0	$\text{Wb A}^{-1} \text{m}^{-1}$	Dimensionless $4 \pi 10^{-7}$	Dimensionless $4 \pi 10^{-7}$
Πολωσιμότητα	J	T, Wb m^{-2}	$\text{emu cm}^{-3} 4 \pi 10^{-4}$	$\text{emu cm}^{-3} 4 \pi 10^{-4}$

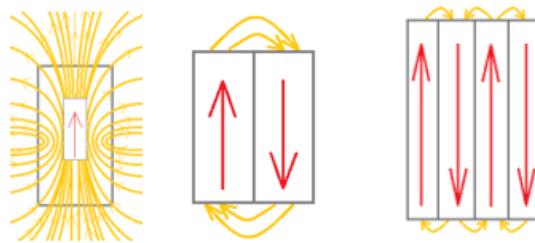
Κεφάλαιο 2ο Μαγνητικές περιοχές και Υστέρηση

Τα φερρομαγνητικά υλικά μας απασχολούν ιδιαίτερα διότι έχουν τις περισσότερες εφαρμογές σε σχέση με τα υπόλοιπα μαγνητικά υλικά. Ο φερρομαγνητισμός είναι στο σύνολό του αρκετά πολύπλοκος σε σχέση με τον παραμαγνητισμό και τον διαμαγνητισμό. Γι' αυτό και στο δεύτερο κεφάλαιο θα περιγραφούν αναλυτικά τα φαινόμενα που διέπουν τα φερρομαγνητικά υλικά και που δεν εμφανίζονται στα άλλα μαγνητικά υλικά.

2.1 Μαγνητικές περιοχές

Μία μαγνητική περιοχή είναι μια περιοχή στην οποία το υλικό έχει ομοιόμορφο μαγνητισμό. Σε έναν τομέα, οι μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται προς την ίδια κατεύθυνση, έτσι ώστε να συμπεριφέρονται σαν μαγνήτης. Η έννοια των μαγνητικών περιοχών προτάθηκε αρχικά από τον Weiss το 1906[16] για να εξηγήσει πώς ένα υλικό με αυθόρμητη μαγνήτιση μπορεί να υπάρξει σε μια απομαγνητισμένη κατάσταση[17,18].

Όταν ένα υλικό είναι ομοιόμορφα μαγνητισμένο, τότε υπάρχουν επιφανειακά φορτία στα άκρα του εξαιτίας της μαγνήτισης που προκαλούν τα πεδία της αυτο-απομαγνήτισης του υλικού[19]. Η ενέργεια που σχετίζεται με αυτά τα πεδία είναι η μαγνητοστατική ενέργεια. Η δημιουργία τομέων μειώνει τα πεδία του αυτο-απομαγνητισμού μειώνοντας τη γενική ενεργειακή κατάσταση του συστήματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Συνεπώς, η ύπαρξη τομέων είναι συνέπεια της ελαχιστοποίησης της ενέργειας[20].

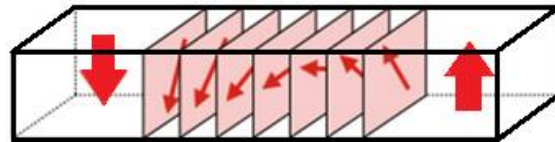


Σχήμα 2.1. Μείωση της μαγνητοστατικής ενέργειας με τη δημιουργία τομέων προσθήκης.

Ένα ομοιόμορφα μαγνητισμένο δείγμα με μία μόνο περιοχή έχει μια υψηλή μαγνητοστατική ενέργεια. Με τη δημιουργία μαγνητικών τομέων στο υλικό, όπου οι στροφορμές ευθυγραμμίζονται προς την ίδια κατεύθυνση, μειώνεται η μαγνητοστατική ενέργεια και εφόσον η μείωση της μαγνητοστατικής ενέργειας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απαιτείται για να σχηματιστούν τα τοιχώματα των περιοχών, δημιουργούνται σωματίδια πολλαπλών μαγνητικών περιοχών. Παρόλο που το η μαγνητοστατική

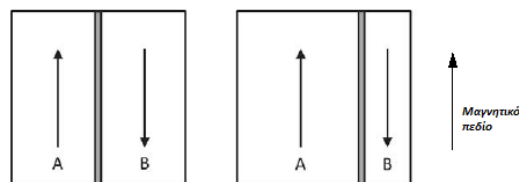
ενέργεια μειώνεται καθώς ο αριθμός των τομέων αυξάνεται, το υλικό δεν θα συνεχίσει να χωρίζεται σε όλο και περισσότερους τομείς, επειδή η εισαγωγή ενός τοίχου περιοχής έχει μια ενέργεια που είναι ανάλογη με την περιοχή του και αυξάνει τη συνολική ενέργεια του συστήματος[21,22]. Συνεπώς, θα υπάρχει ένα σημείο όπου η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός άλλου τομέα είναι ίση με την ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός τοίχου τομέα[23].

Η ελάχιστη ενέργεια του συστήματος μπορεί να επιτευχθεί με έναν συγκεκριμένο αριθμό τομέων. Αυτός ο αριθμός εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του δείγματος που επηρεάζουν τη μαγνητοστατική ενέργεια και τις εγγενείς ιδιότητες του υλικού που επηρεάζουν και τη μαγνητοστατική ενέργεια αλλά και την ενέργεια του τοίχου του τομέα[24]. Τα όρια μεταξύ των περιοχών είναι περιοχές στις οποίες αλλάζουν οι κατευθύνσεις των στροφομών των ηλεκτρονίων[25]. Αυτό το μεταβατικό στρώμα ονομάζεται *Bloch wall*, το οποίο ονομάστηκε από τον φυσικό Felix Bloch[26]. Το Σχήμα 2.2 δείχνει ένα τοίχωμα Bloch μεταξύ δύο γειτονικών περιοχών με αντίθετες κατευθύνσεις μαγνητισμού.



Σχήμα 2.2. Σχηματική αναπαράσταση της αλλαγής της μαγνήτισης μέσα από ένα τοίχωμα Bloch.

Η γωνιακή μετατόπιση των μαγνητικών διπολικών ροπών κατά μήκος του τοιχώματος είναι συνήθως 180° ή 90° και ο προσανατολισμός των περιστροφών των ηλεκτρονίων αλλάζει βαθμιαία μέσω του τοίχου και όχι με ένα απότομο άλμα[27,28]. Το πλάτος του τοίχου οφείλεται στην προσπάθεια της ενέργειας ανταλλαγής να ελαχιστοποιήσει τη γωνία μεταξύ των γειτονικών ροπών κάνοντας τον τοίχο όσο το δυνατόν ευρύτερο και η μαγνητοκρυσταλλική ενέργεια ανισοτροπίας προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει τον αριθμό των στροφομών στους μη εύκολους άξονες μαγνήτισης, κάνοντας τον τοίχο όσο το δυνατόν λεπτότερο. Ο συνδυασμός αυτών των δύο ανταγωνιστικών ενεργειών παρέχει ένα πεπερασμένο πάχος στον τοίχο. Τα τοιχώματα *Bloch* δεν είναι άκαμπτα που σημαίνει ότι ένας τομέας μπορεί να αυξηθεί σε όγκο σε βάρος άλλου κάτω από ένα εφαρμοσμένο πεδίο όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3. Η κίνηση των τοιχωμάτων Bloch κατά την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου.

Σε έναν ομοιογενή, χωρίς ελαττώματα, μονοκρυσταλλικό σιδηρομαγνήτη με κυβική συμμετρία η δομή του τομέα μπορεί να εξηγηθεί από την ισορροπία μεταξύ τεσσάρων ενεργειών: την ενέργεια ανταλλαγής, την μαγνητοστατική, την ανισοτροπία και μαγνητοελαστική ενέργεια[29].

Στην περίπτωση που έχουμε ένα δοκίμιο λεπτού υμενίου τότε οι μαγνητικές περιοχές είναι δυνατόν να εκτείνονται σε όλο το πλάτος του δοκιμίου και τα τοιχώματα Bloch θα είχαν την μαγνήτισή τους κάθετα στο επίπεδο του υλικού. Αυτή η τοποθέτηση των μαγνητικών περιοχών θα δημιουργούσε μεγάλη ενέργεια απομαγνήτισης. Γι' αυτό το λόγο δημιουργούνται τοιχώματα Neel όπου τα δίπολα ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του επιπέδου του δοκιμίου και έτσι έχουν μικρότερη ενέργεια. Τα τοιχώματα Neel δεν σχηματίζονται σε δοκίμια που έχουν μεγάλες και τις τρεις διαστάσεις τους, γιατί παράγουν μεγάλα ποσά ενέργειας απομαγνητοποίησης μέσα στον όγκο του τοιχώματος. Μόνο σε λεπτά υμένια η ενέργεια γίνεται μικρότερη από την ενέργεια απομαγνήτισης του τοιχώματος Bloch.

2.1.1 Ενέργεια ανταλλαγής

Ο Weiss επέκτεινε την υπάρχουσα στατιστική θερμοδυναμική θεωρία για τον παραμαγνητισμό [30], για να περιγράψει την ευθυγράμμιση του ατομικών μαγνητικών ροπών εντός των τομέων. Το μαγνητικό πεδίο κατά τον Weiss δίνεται:

$$H_e = aM \quad (2.1)$$

Όπου M είναι η μαγνήτιση και a η μέση σταθερά του μαγνητικού πεδίου. Η μέση τιμή του πεδίου απαιτεί ότι όλες οι μαγνητικές ροπές αλληλοεπιδρούν ισότιμα μεταξύ τους. Αν και αυτό είναι προφανώς μια απλή προσέγγιση της πραγματικής κατάστασης, είναι όμως μια χρήσιμη ιδέα για την εξέταση των ατόμων εντός των τομέων, που συνήθως εκτείνεται από 10^{12} έως 10^{18} άτομα. Η προέλευση της αλληλεπίδρασης αργότερα αναγνωρίστηκε από τον Heisenberg[18] ως κβαντομηχανική ανταλλαγή εξαιτίας των επικαλυπτόμενων κυματοειδών λειτουργιών των γειτονικών ατόμων. Αν θεωρηθεί ότι μόνο τα πλησιέστερα γειτονικά άτομα αλληλοεπιδρούν, η ενέργεια ανταλλαγής E_{ex} ανά μονάδα όγκου που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση είναι:

$$E_{ex} = -2\beta \sum_i \sum_j m_i m_j \quad (2.2)$$

Όπου β είναι ένας όρος που χαρακτηρίζει τη δύναμη της αλληλεπίδρασης και η άθροιση είναι από όλα τα ζεύγη πλησιέστερων γειτόνων i και j σε μια μονάδα όγκου. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά είναι θετική, δίνοντας μια ελάχιστη ενέργεια ανταλλαγής όταν οι ροπές είναι παράλληλες. Η ολοκλήρωση της ευθυγράμμισης όλων των ατομικών διπολικών ροπών σε ένα δείγμα (μαγνητικός κορεσμός) ευνοείται

από αυτόν τον όρο. Για να εξηγηθεί επομένως ο τρόπος με τον οποίο απομαγνητίζεται ένα υλικό εισάγεται είναι η μαγνητοστατική ενέργεια.

2.1.2 Μαγνητοστατική ενέργεια

Ένα σώμα με μαγνήτιση M σε μαγνητικό πεδίο H έχει μια μαγνητοστατική ενέργεια E_m που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του M και του H :

$$E_m = -\mu_0 \int H \partial M \quad (2.3)$$

Όπου μ_0 είναι η διαπερατότητα στο κενό. Σε μια οποιαδήποτε εσωτερική ή εξωτερική επιφάνεια ενός ομοιόμορφα μαγνητισμένου σώματος, υπάρχει ασυνεχής μεταβολή της M ως προς την επιφάνεια, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή των «ελεύθερων πόλων». Αυτοί είναι μαγνητικοί (βόρειοι ή νότιοι) πόλοι που δεν αντισταθμίζονται με τους πόλους αντίθετους πόλους στο περιβάλλον. Οι πόλοι παράγουν ένα πεδίο απομαγνήτισης, το οποίο ευνοεί μια αλλαγή στην κατάσταση των μαγνητικών ροπών έτσι ώστε οι πόλοι να εξαφανιστούν. Ένα πεπερασμένο σώμα έχει ελεύθερους πόλους στις εξωτερικές του επιφάνειες, καταλήγοντας σε ένα απομαγνητίζον πεδίο H_d αντιπαράλληλο στη μαγνήτιση M και έτσι η μαγνήτιση τείνει να είναι παράλληλη στην επιφάνεια. Αυτό το πεδίο δίνεται από τη σχέση:

$$H_d = N_d M \quad (2.4)$$

Όπου N_d είναι ο παράγοντας απομαγνήτισης και εξαρτάται μόνο από την γεωμετρία του υλικού[31].

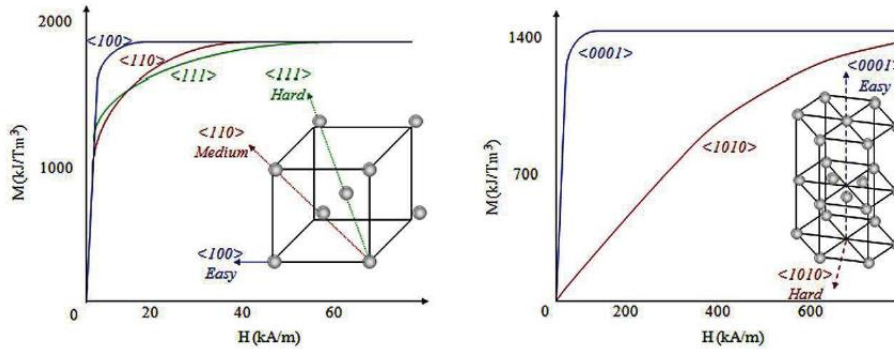
2.1.3 Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία

Η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία είναι η προτίμηση των ατομικών μαγνητικών ροπών να ευθυγραμμιστούν κατά μήκος των εύκολων κρυσταλλικών διευθύνσεων καθώς δεν προτιμούν τους σκληρούς άξονες μαγνήτισης. Αυτό προκύπτει από τη σύζευξη μεταξύ των σπιν και των τροχιακών ροπών[32]. Οι τροχιακές ροπές περιορίζονται στις κατευθύνσεις τους από το κρυσταλλικό πλέγμα, έτσι η συμμετρία των κρυστάλλων επηρεάζει τη συμπεριφορά των σπιν μέσω αυτής της σύζευξης. Η ενέργεια ανισοτροπίας E_a ανά μονάδα όγκου, για ένα υλικό με κυβική συμμετρία δίνεται από:

$$E_a = K_1 (a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2) \quad (2.5)$$

Όπου K_1 είναι ο συντελεστής ανισοτροπίας και a_1, a_2, a_3 είναι τα συνημίτονα των γωνιών των διανυσμάτων της μαγνήτισης με τους κρυσταλλικούς άξονες x, y και z . Στον σίδηρο bcc η σταθερά K_1 είναι θετική και ο εύκολος άξονας μαγνήτισης είναι $\langle 100 \rangle$ [33]. Οι κατευθύνσεις αντίθετης μαγνήτισης κρυσταλλογραφικά είναι ίσες δίνοντας τρεις εύκολους άξονες μαγνήτισης, για υλικά με θετικό K_1 . Αυτό

επιτρέπει τον σχηματισμό τομέων προσανατολισμένους στις 90°. Ορισμένα υλικά θα μαγνητίζονται πιο εύκολα σε μία κατεύθυνση από μία άλλη λόγω της ευθυγράμμισης κατά μήκος των προτιμώμενων αξόνων και των διαφορετικών δυνάμεων αλληλεπιδράσεων κατά μήκος των αξόνων[19]. Για τα κυβικά μέταλλα όπως ο σίδηρος και το νικέλιο οι μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται κατά προτίμηση στις διευθύνσεις (100) και (111)[20]. Οι καμπύλες μαγνήτισης στους διάφορους κρυσταλλικούς άξονες στο νικέλιο φαίνονται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4. Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία στον Σίδηρο και στο Κοβάλτιο[20].

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι μόνο ένα μικρό εφαρμοζόμενο πεδίο απαιτείται για να μαγνητιστεί κατά μήκος των εύκολων διευθύνσεων και ότι πρέπει να εφαρμοστεί ένα υψηλότερο πεδίο για μαγνητισμό κατά μήκος των σκληρών αξόνων[34]. Η αυθόρμητη μαγνήτιση ακολουθεί μία από τις εύκολες κατευθύνσεις όταν δεν εφαρμόζεται κανένα εξωτερικό πεδίο. Τα μαγνητικά υλικά που παρουσιάζουν μονοαξονική ανισοτροπία είναι πολύ δύσκολο να απομαγνητιστούν όπως απαιτούν μεγάλες ποσότητες ενέργειας για την περιστροφή της κατεύθυνσης της μαγνήτισης. Ωστόσο, μερικοί μαγνήτες μπορεί να έχουν περισσότερο από μία εύκολη κατεύθυνση και, ως εκ τούτου, είναι ευκολότερο να απομαγνητιστούν. Ένα μέτρο της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας στην εύκολη κατεύθυνση της μαγνήτισης είναι το πεδίο ανισοτροπίας, H_a το οποίο απαιτείται για την ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών ενός υλικού κάθετου προς το αυθόρμητος άξονας ή επίπεδο μαγνητισμού. Η ανισοτροπία προκαλείται από τη σύζευξη του ηλεκτρονίου τα τροχιακά στο πλέγμα. Στους εύκολους άξονες αυτή η σύζευξη είναι τέτοια ώστε αυτά τα τροχιακά βρίσκονται στην κατάσταση των χαμηλότερων ενέργεια. Το πεδίο που απαιτείται για την αναστροφή όλων των περιστροφών σε έναν απλό κορεσμένο κρύσταλλο είναι το πεδίο ανισοτροπίας, και δίνεται από:

$$H_a = 2 \frac{K_1}{M_s} \quad (2.6)$$

Όπου K_1 είναι ο παράγοντας ανισοτροπίας η οποία αντιπροσωπεύει το έργο που παράγεται στην περιστροφή της κατεύθυνσης της μαγνήτισης από την εύκολη κατεύθυνση σε εκείνη την κάθετη προς αυτή την κατεύθυνση.

2.2 Μαγνητικές Ιδιότητες

Στον μαγνητισμό, υπάρχει μια θεμελιώδης διάκριση μεταξύ των εγγενών και εξωγενών ιδιοτήτων. Οι εγγενείς ιδιότητες πραγματοποιούνται σε ατομικά και κρυσταλλικά επίπεδα και δεν αλλάζουν ανεξάρτητα από την ποσότητα της ουσίας ή το σχήμα της. Αντίθετα, οι εξωγενείς ιδιότητες επηρεάζονται από την επεξεργασία και τη μικροδομή που παρουσιάζεται στο τελικό προϊόν.

2.2.1 Εγγενείς Ιδιότητες

Οι εγγενείς ιδιότητες αναφέρονται στο ίδιο το υλικό και ως εκ τούτου στην ατομική προέλευση του μαγνητισμού και περιλαμβάνουν κβαντικά φαινόμενα. Οι εγγενείς ιδιότητες του μαγνητισμού εισάγονται σε αυτή την ενότητα.

2.2.1.1 Μαγνήτιση Κορεσμού

Η μαγνήτιση κορεσμού M_s ενός μαγνητικού υλικού είναι το μέγιστο πεδίο που μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτό. Αυτή η ιδιότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών, την κρυσταλλική δομή και την παρουσία στοιχείων με μηδενική μαγνητική ροπή εντός του συστήματος[35].

2.2.1.2 Θερμοκρασία Curie

Η θερμοκρασία Curie είναι το σημείο στο οποίο η θερμική ενέργεια είναι αρκετά υψηλή για να διαταράξει την ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών στο υλικό. Η υπέρβαση της θερμοκρασίας Curie οδηγεί το υλικό να γίνει παραμαγνητικό. Σε αυτή τη θερμοκρασία η διαπερατότητα των υλικών πέφτει απότομα και έτσι μηδενίζονται η παραμένουσα μαγνήτιση και το συνεκτικό πεδίο. Αυτό οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό των μαγνητικών περιοχών τους.

2.2.1.3 Ανισοτροπία

Η ανισοτροπία είναι μια ιδιότητα της ύλης που εξαρτάται από την κατεύθυνση και αντιτίθεται στην ισοτροπία, η οποία συνεπάγεται ταυτόσημες ιδιότητες προς όλες τις κατευθύνσεις.

2.2.1.4 Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία

Η διαδικασία μαγνητισμού είναι διαφορετική όταν το πεδίο εφαρμόζεται κατά μήκος διαφορετικών κρυσταλλογραφικών κατευθύνσεων, και η ανισοτροπία αντανακλά την κρυσταλλική συμμετρία. Αυτή η επίδραση είναι γνωστή ως μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και αναλύεται στο 2.1.3 υποκεφάλαιο.

2.2.1.5 Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία σχήματος

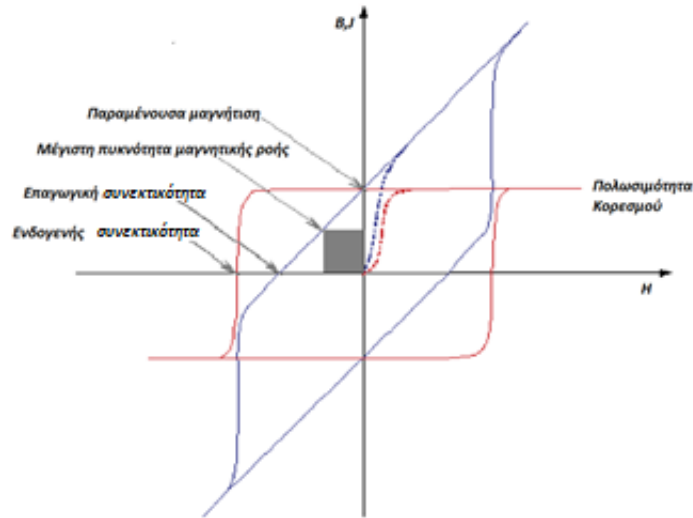
Η ανισοτροπία σχήματος εμφανίζεται όταν ένα μαγνητικό σωματίδιο μιας ουσίας δεν είναι τέλεια σφαιρικό. Προκαλεί διαφορά μαγνητικών ιδιοτήτων σε κάθε κατεύθυνση ανάλογα με τη μορφολογία του σωματιδίου, και κατά αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένας ή περισσότεροι εύκολοι άξονες. Είναι ευκολότερο να μαγνητιστεί κατά μήκος του εύκολου άξονα από τον δύσκολο λόγω της επίδρασης του εσωτερικού τομέα απομαγνητισμού.

2.2.2 Εξωγενείς Ιδιότητες

Οι εξωγενείς ιδιότητες προκύπτουν από το σχήμα, το μέγεθος και τη μικροδομή του τελικού υλικού και αυτές επηρεάζονται από τη διαδικασία επεξεργασίας για την κατασκευή του τελικού μαγνήτη. Η πιο σχετικές εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες προέρχονται από τον βρόχο υστέρησης.

2.2.2.1 Βρόχος Υστέρησης

Η μαγνήτιση που εμφανίζεται από ένα σκληρό σιδηρομαγνητικό υλικό ή μόνιμο μαγνήτη ποικίλλει ανάλογα με το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται σε αυτό και την κατεύθυνση στην οποία βρίσκεται το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται. Η κόκκινη γραμμή περιγράφει τη σχέση μεταξύ του εφαρμοζόμενου πεδίου H και της μαγνήτισης από την άποψη της πόλωσης J . Η μπλε γραμμή δείχνει την επαγωγή B με απόκριση σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο H , όπως παρατηρείται στο σχήμα[36]:



Σχήμα 2.5. Βρόγχος υστέρησης σε ένα σκληρό μαγνητικό υλικό.

Η παραμένουσα μαγνήτιση και η συνεκτικότητα μπορούν να υπολογιστούν και από τις δύο καμπύλες υστέρησης. Παρ' όλα αυτά, το περισσότερο ο πιο χρησιμοποιούμενος βρόγχος είναι ο βρόγχος υστέρησης πόλωσης. Στον βρόγχο υστέρησης η αρχή είναι το σημείο στο οποίο το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση απομαγνητισμού με μαγνητικά πεδία που είναι τυχαία προσανατολισμένα, συνεπώς παρουσιάζουν μηδενική καθαρή μαγνήτιση και ελλείπει εξωτερικού εφαρμοσμένου πεδίου. Στη συνέχεια εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο στον μαγνήτη μέχρι να γίνει μαγνητισμός κορεσμού, που υποδηλώνεται από την M_s , είναι πλήρης τόσο στην επαγωγή όσο και στην πόλωση, ευθυγραμμίζοντας όλες τις μαγνητικές περιοχές στην κατεύθυνση του εφαρμοσμένου πεδίου. Όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο μειωθεί στο μηδέν, ο βρόγχος υστέρησης διασχίζει τον άξονα y . Το σημείο στο οποίο ο βρόγχος υστέρησης και ο εντοπισμός του άξονα είναι η παραμένουσα μαγνήτιση, που υποδηλώνεται από τον B_r ή J_r . Η κατεύθυνση της μαγνήτισης στη συνέχεια αντιστρέφεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας τα μαγνητικά πεδία περιστρέφονται λόγω του εφαρμοζόμενου πεδίου. Σε μια ορισμένη τιμή πεδίου, οι τομείς προσανατολίζονται τυχαία στο σημείο όπου συμβαίνει μηδενισμός και ο βρόγχος υστέρησης υποκλέπτει τον άξονα x . Το σημείο παρεμπόδισης μεταξύ του άξονα x και του βρόχου υστέρησης πόλωσης είναι γνωστό ως η εγγενής συνεκτικότητα, που υποδηλώνεται από το iH_c , ενώ το σημείο στο οποίο ο άξονας x και η υστέρηση διέγερσης συναντιούνται είναι γνωστό ως επαγωγική συνεκτικότητα, που αναφέρεται ως bH_c . Το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο συνεχώς αυξάνεται μέχρις ότου η μαγνήτιση κορεστεί αντίστροφα όπου όλες οι περιοχές θα ευθυγραμμιστούν προς την κατεύθυνση του εφαρμοσμένου πεδίου. Αυτή η διαδικασία είναι και στη συνέχεια επαναλαμβάνεται για να ολοκληρωθεί ο βρόγχος υστέρησης και το εφαρμοζόμενο πεδίο μειώνεται στο μηδέν[37].

2.2.2.2 Συνεκτικότητα

Η εγγενής συνεκτικότητα, iH_c , αντιπροσωπεύει την ικανότητα του μαγνήτη να αντισταθεί στην απομαγνητισμό. Δεν πρέπει να συγχέεται με την επαγωγική συνεκτικότητα, bH_c , και αναφέρεται επίσης ως εξωγενής συνεκτικότητα, η οποία είναι μέτρηση του πεδίου απομαγνητισμού που απαιτείται για τη μείωση της μαγνητικής επαγωγής στο μηδέν. Η ενδογενής συνεκτικότητα μπορεί να μετρηθεί με ανάλυση της τιμής του βρόχου υστέρησης κατά τη διέλευση του άξονα x από το δεύτερο τεταρτημόριο στο τρίτο τεταρτημόριο[38].

2.2.2.3 Παραμένουσα μαγνήτιση

Η παραμένουσα μαγνήτιση ενός μαγνητικού υλικού υποδηλώνεται με B_r ή J_r όπως σημειώθηκε προηγουμένως. Η παραμένουσα μαγνήτιση είναι το μέτρο της μέγιστης υπολειπόμενης μαγνήτισης που βρίσκεται σε ένα μαγνητικό υλικό απουσία του εφαρμοζόμενου πεδίου. Μπορεί να υπολογιστεί με την ανάγνωση του διακένου από το βρόχο υστέρησης και τα όρια μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου τεταρτημορίου.

2.2.2.4 Μέγιστη Πυκνότητα Μαγνητικής Ροής

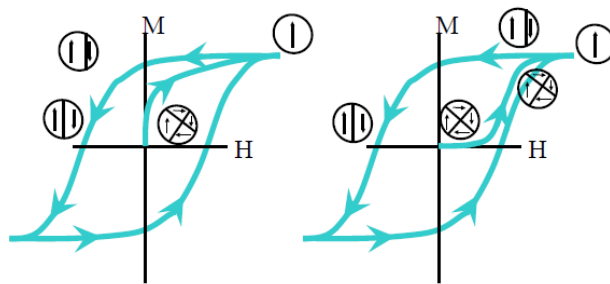
Η μέγιστη πυκνότητα μαγνητικής ροής $(BH)_{max}$. Πρόκειται για το μέτρο της μέγιστης ποσότητας ενέργειας που μπορεί να τροφοδοτηθεί από μαγνήτη πεπερασμένου μεγέθους σε εξωτερικό μαγνητικό κύκλωμα. Η μέγιστη πυκνότητα μαγνητικής ροής που μπορεί να δώσει ένας μαγνήτης υπολογίζεται από:

$$(BH)_{max} = \frac{J_r^2}{4\mu_0} \quad (2.7)$$

Πρόκειται για μια αξία που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση των μαγνητών. Όσο υψηλότερο είναι το $(BH)_{max}$, τόσο πιο χρήσιμος και καλύτερος μπορεί να είναι ένας μαγνήτης. Αυτό μπορεί να μετρηθεί με τον υπολογισμό της μεγαλύτερης τετραγωνικής θέσης στο τεταρτημόριο απομαγνητισμού του βρόχου υστέρησης[39].

2.3 Αντιστροφή Μαγνήτισης

Ένας σιδηρομαγνήτης μπορεί να αντιστρέψει την κατεύθυνσή της μαγνήτισης είτε συλλογικά είτε μη συλλογικά. Το πρώτο συμβαίνει μέσω ομογενών ή μη ομογενών διαδικασιών περιστροφής, ωστόσο η τελευταία συμβαίνει μέσω διαδικασιών τομέα. Ο μηχανισμός της αντιστροφής της μαγνήτισης ενός μαγνήτη εξαρτάται από τον τύπο και τη σύνθεση του. Οι τρεις κύριοι μηχανισμοί είναι ο η πυρήνωση αντίστροφων περιοχών, η κίνηση τοιχωμάτων και η ομογενής στροφή. Κάθε ένας από αυτούς τους μηχανισμούς έχει διαφορετική επίδραση στη μέγιστη δυναμική τιμή της επιδεκτικότητας για έναν μαγνήτη. Ωστόσο, ένας μαγνήτης δεν χρειάζεται να δείξει ένα μόνο μηχανισμό από αυτούς, αλλά τον συνδυασμό αυτών, καθώς δεν αλληλοαναιρούνται. Κάποιες φορές, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο τρόπος με τον οποίο αντιστρέφεται η μαγνήτιση από την αρχική καμπύλη μαγνητισμού, καθώς οι μαγνητικές περιοχές αντιδρούν διαφορετικά προκειμένου να ευθυγραμμιστούν προς την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου[40]. Οι αρχικές καμπύλες μαγνήτισης κατά την πυρήνωση και την κίνηση των τοιχωμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6. Διαφορές στην αρχική καμπύλη κατά την πυρήνωση και την κίνηση τοιχωμάτων[41]

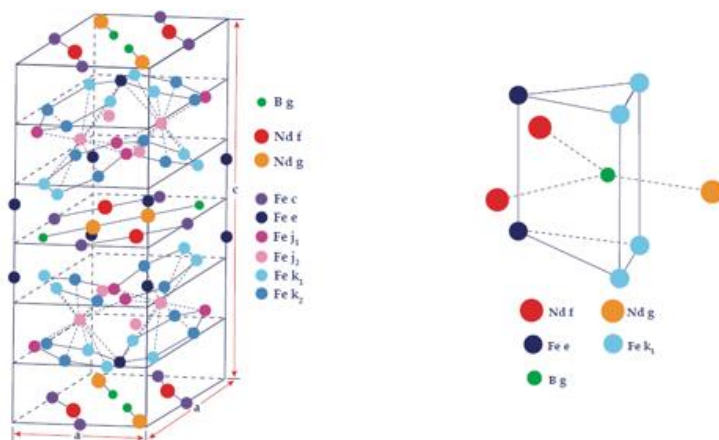
Στην πρώτη περίπτωση το υλικό τείνει να μαγνητίζεται ευκολότερα διότι χρειάζεται λιγότερο πεδίο για να μαγνητιστεί. Αντιθέτως στη δεύτερη περίπτωση το υλικό μαγνητίζεται πολύ πιο δύσκολα αφού το πεδίο που χρειάζεται για να μαγνητιστεί σχεδόν συμπίπτει με το συνεκτικό πεδίο[41].

Κεφάλαιο 3^ο Παραγωγή Μόνιμων μαγνητών Nd-Fe-B

Εως τις αρχές της δεκαετίας του '70 ο πιο ισχυρός μόνιμος μαγνήτης ήταν του κράματος SmCo. Η έλλειψη κοβαλτίου στα τέλη της δεκαετίας οδήγησαν στην αύξηση της τιμής του και κατά συνέπεια αυτό έφερε νέες έρευνες για αντικατάσταση του κοβαλτίου στους μόνιμους μαγνήτες. Το 1983 ο Sagawa ανακοίνωσε την ανακάλυψη ενός νέου μόνιμου μαγνήτη, του NdFeB[42]. Είχαν καταφέρει να παράγουν έναν υψηλής πυκνότητας μαγνήτη με σύσταση $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ και $(\text{BH})_{\text{max}}$ στα 290 kJ m^{-3} χρησιμοποιώντας μαγνητική σκόνη με παρόμοια μεταλλουργική επεξεργασία με αυτής του SmCo.

3.1 Η φάση $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Η φάση $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ είναι η κύρια φάση των κραμάτων Nd-Fe-B και είναι υπεύθυνη για την υψηλή μαγνητική κορεσμού. Η φάση $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ είναι τετραγωνική με την κάθε μοναδιαία κυψελίδα να περιλαμβάνει 68 άτομα και οι πλεγματικές σταθερές είναι $a=0.880 \text{ nm}$ και $c=1.221 \text{ nm}$ [43].



Σχήμα 3.1. (a) Μοναδιαία κυψελίδα του $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$. Ο λόγος c/a στο σχήμα είναι υπερβολικός για να τονίσει τα εξαγωνικά δίκτυα που σχηματίζει ο Fe. (b) Τριγωνικό πρίσμα που περιέχει ένα άτομο βορίου στη δομή $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ [43].

Από το σχήμα είναι προφανές ότι όλα τα άτομα Nd, B αλλά μόνο 4 από τα 56 άτομα Fe βρίσκονται στα επίπεδα $z=0$ και $z=0.5$. Μεταξύ αυτών, τα άλλα άτομα του Fe σχηματίζουν πλήρως συνδεδεμένα εξαγωνικά δίκτυα. Τα γειτονικά άτομα Fe-Fe έχουν απόσταση 2.4 και 2.8 Å. Η κατανομή του βορίου είναι απλή, καταλαμβάνει τα κέντρα των τριγωνικών πρισμάτων που σχηματίζονται από τρία πλησιέστερα άτομα σιδήρου στο πάνω βασικό επίπεδο και στο κάτω. Όπως μπορούμε να δούμε οι προσόψεις των τριγωνικών πρισμάτων συμμετέχουν στην ολοκλήρωση των εξαγωνικών δικτύων Fe.

Επομένως τα τριγωνικά πρίσματα είναι δομικές μονάδες που συνδέουν τα επίπεδα Fe όπου πάνω και κάτω από αυτά περιέχονται άτομα Nd και B[44,45].

3.2 Η φάση του Νεοδυμίου

Η φάση πλούσια σε νεοδύμιο (Nd-rich phase) συνεισφέρει σημαντικά κατά την διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης αλλά και στη συνεκτικότητα του υλικού[46,47]. Έρευνες έδειξαν ότι η φάση του νεοδυμίου και η ποσότητά του παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αύξηση της πυκνότητας του υλικού σε χαμηλές θερμοκρασίες[48].

Η φάση αυτή είναι το κλειδί για την βελτιστοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των μόνιμων μαγνητών NdFeB. Έχει παρατηρηθεί ότι με τη μείωση των ατελειών στην επιφάνεια των κόκκων της φάσης Nd₂Fe₁₄B αυξάνονται οι μαγνητικές ιδιότητες και επομένως αυξάνεται και ο λόγος της φάσης του νεοδυμίου. Η αύξηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μH_c ενώ με τη μείωση του λόγου, αυξάνεται το B_r [49]. Η φάση πλούσια σε νεοδύμιο δεν έχει κατανοηθεί πλήρως ακόμη εξαιτίας της πολύπλοκης δομής της.

3.3 Εφαρμογές μόνιμων μαγνητών

Οι μόνιμοι μαγνήτες νεοδυμίου έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών[50]:

- ❖ Κινητήρες και γεννήτριες
- ❖ Ηλεκτροακουστική
- ❖ Σκληροί δίσκοι
- ❖ Μαγνητικό διαχωρισμό (επεξεργασία λυμάτων)
- ❖ Συστήματα Συγκράτησης
- ❖ Αυτοκινητοβιομηχανία
- ❖ Μηχανήματα μετρήσεων
- ❖ Διακόπτες
- ❖ NMR ανάλυση και MRI τομογραφία
- ❖ Μαγνητικά μικροηλεκτρονικά συστήματα (MEMS)

3.4 Παραγωγή μόνιμων μαγνητών NdFeB

Τα κράματα βορίου σιδήρου και σπανίων γαιών μπορούν να παραχθούν σε πλήρως πυκνούς μόνιμους μαγνήτες χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους, οι σημαντικότερες από τις οποίες αναγράφονται παρακάτω. Οι μαγνητικές ιδιότητες των μαγνητών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες επεξεργασίας τους, έτσι κάθε βήμα μπορεί να επηρεάσει καθοριστικά την ποιότητα και την απόδοση του τελικού μαγνήτη.

Οι δύο βασικές μέθοδοι για την παραγωγή μαγνητών σχετίζονται με τη συμβατική μέθοδο μεταλλουργίας κόνεων, όπου μικρά σωματίδια μεγέθους μερικών μικρών συμπιέζονται, προσανατολίζονται και πυροσυσσωματώνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεταλλουργίας κόνεων είναι ότι είναι μια τεχνική σχεδόν καθαρού σχήματος, που σημαίνει ότι το τελικό σχήμα είναι πολύ κοντά στο αρχικό σχήμα. Ωστόσο, οι σκόνες NdFeB είναι πολύ δραστικές και οξειδώνονται εύκολα, έτσι πρέπει να παράγονται σε ελεγχόμενη αδρανή ατμόσφαιρα. Για την παραγωγή συνδεδεμένων μαγνητών με πολυμερές ως συνδετικό παράγοντα, παράγονται σκόνες ή νιφάδες με ταχεία στερεοποίηση τήγματος, οι οποίες στη συνέχεια αναμειγνύονται με πολυμερές και παράγονται με χύτευση σε καλούπι[50].

3.4.1 Χύτευση Κράματος

Αρχικά τα γίνεται η τήξη των πρώτων υλών, δηλαδή του νεοδυμίου του σιδήρου και του βορίου. Η θέρμανση πραγματοποιείται με επαγωγή σε συνθήκες κενού (arc melting). Κατά τη διεργασία, πρώτα τήκεται ο Fe-B και έπειτα σε ατμόσφαιρα αζώτου το Nd. Ακολουθεί η ψύξη του τήγματος χρησιμοποιώντας κυρίως υδατόψυχα χάλκινα δοχεία. Η ταχεία ψύξη θα επηρεάσει καθοριστικά τη μικροδομή και τις τελικές ιδιότητες του υλικού[51].

3.4.2 Χύτευση ταινίας

Καθίσταται από τα πιο σημαντικά βήματα για την παραγωγή μαγνητών. Το υλικό πλέον σε μορφή λιωμένου μετάλλου, εκχύνεται σε ταχέως περιστρεφόμενο κύλινδρο. Έτσι επιτυγχάνονται κράματα σε σχήματα νιφάδας.

Η τεχνική αυτή παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όσον αφορά την ταχύτητα ψύξης, την βελτιστοποίηση της μικροδομής αλλά και της καλύτερης ομοιογένειας του τελικού προϊόντος. Έπειτα από τη χύτευση του υλικού δεν απαιτείται ανόπτηση ενώ επιτυγχάνεται και η βέλτιστη διασπορά της νεοδυμικής φάσης[52].

3.4.3 Μηχανική κραματοποίηση

Είναι μια πιο πρόσφατη τεχνική στην οποία τα σωματίδια των υλών εισέρχονται σε σφαιρόμυλους υψηλών ενεργειών και αδρανούς ατμόσφαιρας. Τα σωματίδια των πρώτων υλών παραμορφώνονται εξαιτίας των συγκρούσεων με τις σφαίρες και υφίστανται ψυχρή συγκόλληση. Τα αποτελέσματα της διεργασίας αυτής είναι η δημιουργία σκονών με πολύ λεπτή δομή. Ακολουθεί η ανόπτηση των σκονών με αποτέλεσμα την δημιουργία λεπτότερης κοκκομετρίας Nd₂Fe₁₄B μέσω διάχυσης. Οι λεπτόκοκκες αυτές σκόνες χρησιμοποιούνται με τη μέθοδο της μεταλλουργίας κόνεων για τη δημιουργία μόνιμων μαγνητών[52].

3.4.4 Μέθοδος Μεταλλουργίας Κόνεων

Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μόνιμων μαγνητών θα καθορίσει και τις ιδιότητες του τελικού υλικού. Έχει αποδειχθεί πως τα σωματίδια της τάξης των νανομέτρων δεν έχουν καλές μαγνητικές ιδιότητες. Με την μέθοδο μεταλλουργίας κόνεων, πετυχαίνουμε τη δημιουργία σωματιδίων μεγέθους έως και 5μm. Τα βήματα που ακολουθούνται αναλύονται παρακάτω[51,52].

- Θραύση μεταλλικών όγκων σε μεγέθη της τάξης 250μm με τη χρήση υδρογόνου (HD process) για την αποφυγή οξείδωσης του υλικού, μείωση χρόνου θραύσης και κατανάλωσης ενέργειας.
- Το υδρογόνο διαχέεται μέσω των ορίων κόκκων, ενσωματώνεται με την Nd₂Fe₁₄B και αντιδρά με την Nd-rich φάση, προκαλώντας ρηγματώση που προέρχεται από την ρηγματική διαστολή του πλέγματος και έτσι το υλικό γίνεται ψαθυρό.
- Ακολουθεί άλεση του υλικού με jet mill

3.4.5 Πυροσυσσώματωση μόνιμων μαγνητών

Η πυροσυσσώματωση πραγματοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα και υψηλές θερμοκρασίες. Σκοπός είναι η ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων ώστε να επιτευχθεί η συνένωση των κόκκων και η αύξηση της συνολικής πυκνότητας. Στους 660°C η φάση πλούσια σε Nd λιώνει και βοηθά στην πραγματοποίηση μεταφοράς μάζας και την εξέλιξη της πυροσυσσώματωσης. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυτής το που προσροφήθηκε στη διεργασία της άλεσης, το υδρογόνο εκροφάται. Η διεργασία της πυροσυσσώματωσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες των 1040° C -1100° C, η οποίες εξαρτώνται από την στοιχειομετρία του κράματος. Έπειτα το τελικό προϊόν ψύχεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Έπειτα ακολουθεί ανόπτηση για την βελτιστοποίηση του συνεκτικού πεδίου, με την εξομάλυνση των ορίων κόκκων, την μείωση σημείων δημιουργίας πυρήνωσης με περιοχές αντίθετου προσανατολισμού

των μαγνητικών ροπών και τέλος την εκτόνωση των εσωτερικών τάσεων. Η ανόπτηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 550-850°C[48].

3.4.6 Ταχεία στερεοποίηση Τήγματος

Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται κατά κόρων ισοτροπικές μαγνητικές σκόνες. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι παρασκευάζονται εξαιρετικά λεπτόκοκκες σκόνες NdFeB. Οι πρώτες ύλες τήκονται σε χωνευτήριο υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας και εκρέονται σε περιστρεφόμενο υδατόψυκτο χάλκινο δίσκο. Έτσι πραγματοποιείται ταχεία ψύξη. Όπως γνωρίζουμε, από τη ταχύτητα ψύξης και στερεοποίησης εξαρτώνται οι μικροδομή αλλά και οι μαγνητικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Οι μεταλλικές κορδέλες που παράγονται, ιδανικά περιέχουν ισομεγέθεις κόκκους NdFeB με διάμετρο μερικών νανομέτρων. Εάν ο ρυθμός ψύξης είναι χαμηλότερος, παράγονται μεγαλύτερα μεγέθη σκονών με μειωμένες τις μαγνητικές ιδιότητες τους. Με αυτή τη μέθοδο είναι δυνατή η παραγωγή άμορφου υλικού. Για να επιτευχθεί μια συμπαγής δομή στην λεπτόκοκκη αυτή σκόνη, υπάρχουν τρεις τεχνικές. Με τις δύο από αυτές επιτυγχάνεται η δημιουργία ανισοτροπικών σκονών. Με ανόπτηση πετυχαίνουμε τη δημιουργία ισοτροπικών μαγνητικών σκονών. Με θερμή συμπίεση και σφυρηλάτηση (die-up Forging) και θερμή συμπίεση και back extrusion πετυχαίνεται η δημιουργία ανισοτροπικών μαγνητικών σκονών[51,52].

3.4.7 Διεργασία Υδρογόνου (HDDR-Hydrogenation–Decomposition Desorption-Recombination)

Με την τεχνολογία Υδρογόνου είναι δυνατή η επίτευξη κρυσταλλογραφικά διευθετημένων κόκκων σε μεγέθη κάτω των 0.5μm. με την διεργασία αυτή, τα υλικά επεξεργάζονται σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες με τη χρήση υδρογόνου.

Αρχικά γίνεται επεξεργασία ψαθυροποίησης, όπως αναφέρεται παραπάνω και το υλικό διασπάται σε κόκκους. Έπειτα με την απορρόφηση υδρογόνου από το υλικό, διασπάται σε διάφορες φάσεις, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καταλήγουμε στην επιθυμητή φάση Nd₂Fe₁₄B με το υλικό να έχει πλέον μικρούς και προσανατολισμένους κόκκους. Τα υλικά που παράγονται με τη μέθοδο αυτή είναι υψηλής καθαρότητας ενώ δεν παρεμβάλλονται άλλες διεργασίες με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας και χρόνου. Έχει αποδειχθεί πως με αυτή την τεχνική είναι δυνατή η επίτευξη ισοτροπικών και ανισοτροπικών μαγνητικών σκονών με πολύ υψηλά συνεκτικά πεδία[53].

3.5 Μόνιμοι συνδεδεμένοι μαγνήτες (*Bonded magnets*)

Οι μόνιμοι συνδεδεμένοι μαγνήτες Nd₂Fe₁₄B αποτελούν έναν από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς στην τεχνολογία των μόνιμων μαγνητών. Τα ελκυστικά χαρακτηριστικά τους, υψηλές μαγνητικές ιδιότητες, καλές μηχανικές αντοχές αλλά και η εύκολη μορφοποίηση σχήματος τους καθιστά από τους ευρέως μελετημένους μαγνήτες με συνεχείς βελτιώσεις. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε τομείς αυτοματισμού, κινητήρων και αισθητήρων[54].

Οι συνδεδεμένοι μαγνήτες παρασκευάζονται με την ανάμιξη μαγνητική σκόνης και συνδετικού μέσου το οποίο μπορεί να είναι πολυμερές ή κάποιο άλλο μαλακό μέταλλο. Η μαγνητική σκόνη που χρησιμοποιείται, παρασκευάζεται συνήθως με την τεχνική ταχείας στερεοποίησης τήγματος ή με μηχανική κραματοποίηση ή με την τεχνολογία HDDR. Βασική προϋπόθεση στην παρασκευή αυτών των μαγνητών είναι η κοκκομετρία της μαγνητικής σκόνης, ώστε να μπορεί να γίνει καλά η επικάλυψή της με το συνδετικό μέσω.

Για την παρασκευή των συνδεδεμένων μαγνητών, αρχικά γίνεται η ανάμειξη της μαγνητικής σκόνης με τον συνδετικό παράγοντα. Ακολουθεί η χύτευση ή η συμπίεση του υλικού για το τελικό σχήμα. Δίνεται έμφαση στην ακρίβεια των διαστάσεων, τα περίπλοκα σχήματα αλλά και στο κόστος παραγωγής. Τέλος η μαγνητική σκόνη μπορεί να είναι είτε ισοτροπική είτε ανισοτροπική. Εάν το συνδετικό μέσω είναι πολυμερές, μπορεί να χρησιμοποιηθούν: chlorinated polyethylene (CPE), polyvinyl chloride (PVC), polyamide (PA), polypropylene (PP), polylactic acid (PLA) και τέλος ρητίνες[54].

3.6 Τρόποι παραγωγής συνδεδεμένων μαγνητών

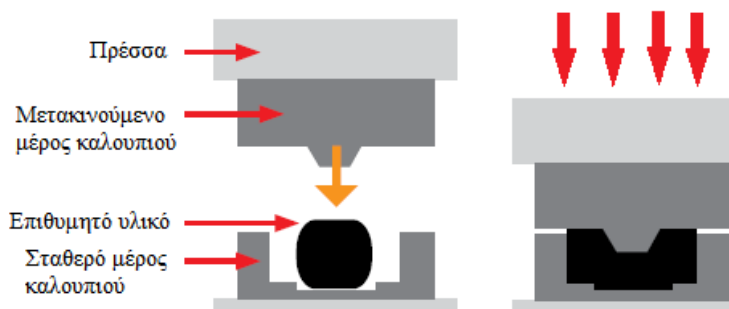
Οι τρόποι παραγωγής των συνδεδεμένων μαγνητών διαφέρουν, ανάλογα με την εφαρμογή, το σχήμα αλλά και τις πρώτες ύλες. Η επιλογή του συνδετικού παράγοντα παίζει καθοριστικό ρόλο στην επιλογή του τρόπου παρασκευής. Κάποιοι από τους τρόπους παραγωγής συνδεδεμένων μαγνητών με πολυμερικό συνδετικό παράγοντα είναι:

- ❖ Χύτευση με έγχυση
- ❖ Εκβολή
- ❖ Χύτευση με συμπίεση
- ❖ Προσθετική διαδικασία (Additive Manufacturing)

Η χύτευση με συμπίεση, η εκβολή και η προσθετική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας και αναλύονται παρακάτω.

3.6.1 Χύτευση με συμπίεση

Η χύτευση με συμπίεση είναι μια διαδικασία κλειστού καλούπιού όπου ασκείτε υψηλή πίεση κατά τη διεργασία. Χρησιμοποιείται κυρίως για μικρά αντικείμενα. Αρχικά οι επιθυμητές ποσότητες μαγνητικής σκόνης και συνδετικού παράγοντα αναμειγνύονται και τοποθετούνται σε καλούπι που αποτελείται από ένα μετακινούμενο και ένα σταθερό τμήμα. Το μετακινούμενο εφαρμόζει από την επάνω πλευρά και συμπιέζεται σε υψηλές πιέσεις (κάποιες φορές και θερμή συμπίεση) ώστε να αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα.



Σχήμα 3.2. Χύτευση με συμπίεση.

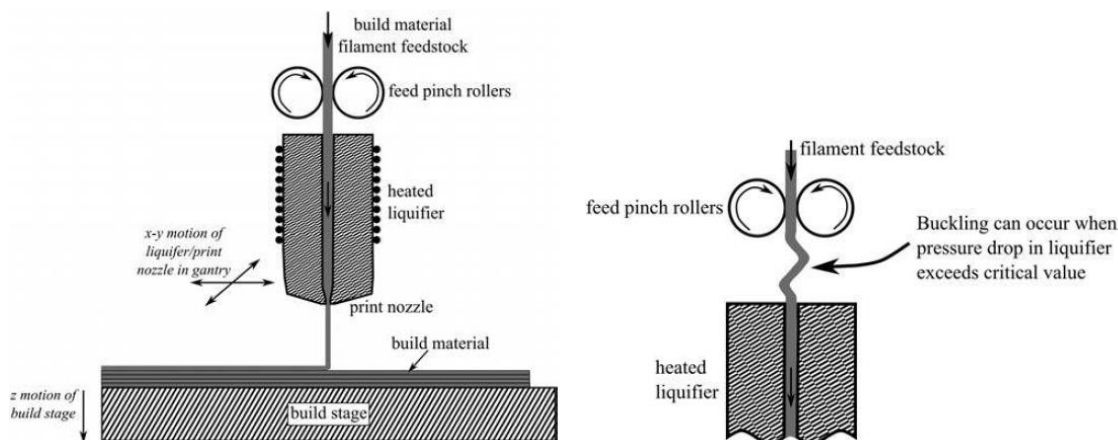
Η χύτευση με συμπίεση, αν και χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή μόνιμων μαγνητών, έχει ένα μειονέκτημα διότι κατά την εφαρμογή πίεσης οι μαγνητικές σκόρες θραύονται. Γεγονός αναπόφευκτο διότι μόνο με υψηλές πιέσεις θα επιτευχθούν υψηλής πυκνότητας συνδεδεμένοι μαγνήτες[54].

3.6.2 Εκβολή

Η εκβολή χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για την παρασκευή συνδεδεμένων μαγνητικών νημάτων με σκοπό την τρισδιάστατη εκτύπωση[55]. Ο εκβολέας είναι η μονάδα παροχής τήγματος στη διαδικασία της εκβολής. Οι περισσότεροι εκβολείς, που είναι σε χρήση, είναι μονοκοχλιοί. Η λειτουργία των περισσότερων εκβολεών γίνεται με την κάθοδο του επιθυμητού υλικού υπό μορφή κόκκων, σκόνης ή σφαιριδίων από τη χοάνη τροφοδοσίας στο άνοιγμα μεταξύ του περιστρεφόμενου κοχλία και του θερμαινόμενου κυλίνδρου. Το υλικό μεταφέρεται προς τα εμπρός, συμπιέζεται και τήκεται και τελικά υπό μορφή τήγματος περνά μέσα από τη μήτρα εκβολής, όπου παίρνει το κατάλληλο σχήμα, προτού εξέλθει και στερεοποιηθεί με ψύξη στην ατμόσφαιρα. Ο κοχλίας περιστρέφεται από το σύστημα μετάδοσης κίνησης, που αποτελείται από ένα κινητήρα και ένα κιβώτιο ταχυτήτων για τον έλεγχο των στρόφων του κοχλία. Το σύστημα μετάδοσης κίνησης εξασφαλίζει τις απαιτήσεις της διάταξης σε μηχανική ενέργεια[56].

3.6.3 Προσθετική διαδικασία (Additive Manufacturing)

Η τεχνική της τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι γνωστή και ως προσθετική διαδικασία (Additive Manufacturing). Μέσω ψηφιακών δεδομένων είναι δυνατή η δημιουργία τρισδιάστατων μοντέλων. Βρίσκεται μεταξύ των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων και ταχέως αναπτυσσόμενων τεχνολογιών ταχείας παραγωγής πρωτοτύπων. Οι διεργασία με την οποία πραγματοποιείται είναι η εναπόθεση με εξώθηση όπου πραγματοποιείται με τις μεθόδους της εναπόθεσης με σύντηξη (Fused deposition method) και κατασκευή εξώθησης τήγματος (MEM). Σε μια τυπική διαδικασία, ένα νήμα (πολυμερούς ή κάποιου άλλου υλικού) τροφοδοτείται σε μια μηχανή μέσω ενός μηχανισμού κυλίνδρων πτύχωσης. Η πρώτη ύλη τήκεται σε θερμαντικό υγροποιητή όπου το στερεό τμήμα του νήματος λειτουργεί ως έμβολο για την ώθηση του τήγματος μέσω ενός ακροφυσίου εκτύπωσης. Μια πλατφόρμα μετακινεί το ακροφύσιο εκτύπωσης στο οριζόντιο επίπεδο x-y καθώς το υλικό εναποτίθεται σε μια επιφάνεια κατασκευής που μπορεί να μετακινηθεί στην κάθετη κατεύθυνση z. Αυτό επιτρέπει την παραγωγή σύνθετων αντικειμένων 3D καθώς το τηγμένο υλικό που εξωθεί το ακροφύσιο στερεοποιείται[55,57].



Σχήμα 3.3. Αναπαράσταση προσθετικής διαδικασίας[55]

Τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον τύπο διεργασίας είναι άμορφα θερμοπλαστικά και σε πιο πρόσφατα πειράματα ,κεραμικά και μεταλλικά υλικά. Το πρόβλημα που χρήζει αντιμετώπισης, είναι η ψαθυρότητα που χαρακτηρίζει τα νήματα αποτελούμενα από κεραμικά ή μεταλλικά υλικά. Δεν έχουν την πλαστικότητα των πολυμερών και γι' αυτό το λόγο θραύονται κατά τη διάρκεια τροφοδοσίας στον εκτυπωτή[58].

3.7 Εποξειδικές ρητίνες ως συνδετικός παράγοντας

Ως συνδετικός παράγοντας των συνδεδεμένων μαγνητών επιλέγονται θερμοπλαστικά πολυμερή όπως είναι το ABS, PLA αλλά και θερμοσκληρυνόμενες εποξειδικές ρητίνες. Η ανάπτυξη των εποξειδικών ρητινών έφερε επανάσταση στη βιομηχανία καθώς αποτέλεσε και αποτελεί την πρώτη ύλη για πολλούς κατασκευαστικούς κλάδους.

Οι εποξειδικές ρητίνες έχουν άριστες μηχανικές και συγκλητικές αντοχές όπως και αντοχές σε οξέα, αλκάλια και αρκετούς οργανικούς διαλύτες χωρίς να προκαλείται οξείδωση. Αυτά τα χαρακτηριστικά τις καθιστούν ως τα πλέον κατάλληλα υλικά για τη βιομηχανία, τη ναυτιλία και τον κατασκευαστικό τομέα. Προκυμμένου να χρησιμοποιηθούν πρέπει να υποστούν σκλήρυνση. Δηλαδή από τα γραμμικά μόρια της εποξειδικής ρητίνης να δημιουργηθούν διασταυρώσεις, να γίνει ένα πολυμερές πλέγματος. Οι σκλήρυνση των εποξειδικών ρητινών μπορεί να γίνει είτε σε θερμοκρασία δωματίου ή με θέρμανση[59]. Αποτελούνται από τον οξυρανικό δακτύλιο και αριθμός των δακτυλίων καθορίζει εάν οι εποξειδική ρητίνη θα είναι διδραστική ή πολυδραστική. Ο οξυρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων. Η ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτεί ένα τρίτο μόριο έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου δικτύου. Ο τρίτος αυτός παράγοντας είναι ο σκληρυντής που συνήθως είναι διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη.

Στο εμπόριο οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να είναι ρευστές ή στερεές. Η αντίδραση του πολυμερισμού γίνεται με την προσθήκη σκληρυντή και την αύξηση της θερμότητας όπου χαρακτηρίζεται ως εξώθερμη αντίδραση[60].

3.8 Πολυγαλακτικό οξύ (PLA) ως συνδετικός παράγοντας

Το πολυγαλακτικό οξύ ή το πολυλακτίδιο (PLA) είναι ένα βιοδιασπώμενο βιοαποικοδομήσιμο, βιοσυμβατό, λιπασματοποιήσιμο και μη τοξικό πολυμερές που το καθιστά ανταγωνιστικό υλικό με χαμηλό κόστος επεξεργασίας και επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί ευνοϊκό για βιοϊατρικές εφαρμογές και ως το πιο ελπιδοφόρο υποκατάστατο πολυμερών με βάση το πετρέλαιο σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Το PLA έχει μερικές σημαντικές αδυναμίες όπως η χαμηλή αντοχή, αργή ταχύτητα κρυστάλλωσης, κακή επεξεργασιμότητα, υψηλή ευθραυστότητα, χαμηλή πυκνότητα και τη θερμοκρασία λειτουργίας, που περιορίζουν τις εφαρμογές του[61]. Απώτερος μελλοντικός στόχος των ερευνών, είναι η βελτίωση της αντοχής του υλικού και η μείωση του κόστους παραγωγής, γεγονός που θα το κάνει ανταγωνίσιμο έναντι των ήδη υπάρχων πετροχημικών πλαστικών.

Η παραγωγή του πολυγαλακτικού οξέος γίνεται είτε με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του γαλακτικού οξέος, είτε με πολυμερισμό του λακτιδίου (κυκλικό παράγωγο του γαλακτικού οξέος). Ο πρώτος τρόπος οδηγεί κυρίως σε πολυμερή μικρού μοριακού βάρους λόγω του γεγονότος ότι κατά την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης παράγεται συνεχώς νερό το οποίο και πρέπει να απομακρύνεται για την μετατόπιση της ισορροπίας προς την παραγωγή πολυμερούς. Αντίθετα με την μέθοδο πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου επιτυγχάνεται η παραγωγή πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε μικρό χρονικό διάστημα. Στην παρούσα εργασία μελετάται αυτό το είδος του πολυμερισμού με τη χρήση τόσο χημικών όσο και ενζυμικών εκκινήτων[62,63].

Στη βιομηχανία της προσθετικής διαδικασίας (Additive manufacturing) το PLA χρησιμοποιείται ευρέως. Πρώτα παράγεται ένα νήμα για να ακολουθήσει η συντηγμένη μέθοδος εναπόθεσης (fused deposition method)[64], όπως πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Κεφάλαιο 4^ο Σύνθεση και χαρακτηρισμός μόνιμων συνδεδεμένων μαγνητών

4.1 Εισαγωγή

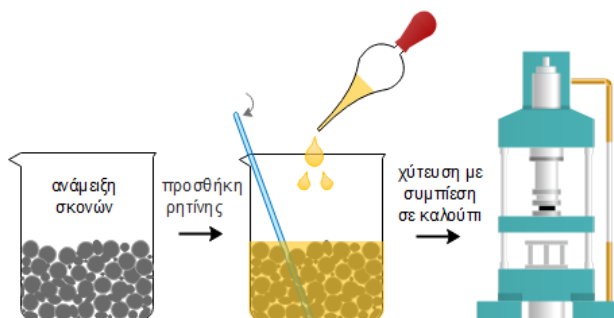
Οι συνδεδεμένοι μαγνήτες με πολυμερές προσφέρουν μία πληθώρα εφαρμογών σε αισθητήρες και την τεχνολογία ηλεκτρικής κίνησης. Με την τροποποίηση θερμοσκληρυνόμενου πλαστικού με σωματίδια σκληρού μαγνητικού πληρωτικού μέσου, είναι δυνατόν να κατασκευαστούν μόνιμοι μαγνήτες συνδεδεμένοι με πολυμερές. Ως σκληρά μαγνητικά σωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν φερρίτες (π.χ. Sr, Ba) καθώς και υλικά σπανίων γαιών (π.χ., NdFeB) με περιεκτικότητα σε όγκο πλήρωσης μεταξύ 45% και 65%. Οι συμβατικοί μαγνήτες παράγονται κυρίως με πυροσυσσωμάτωση και επομένως περιορίζονται στην πολυπλοκότητα των σχημάτων τους. Λόγω των διαδικαστικών πλεονεκτημάτων των πλαστικών τεχνολογιών, οι συνδεδεμένοι μαγνήτες με πολυμερές επιτρέπουν την κατασκευή σύνθετων σχημάτων και χαρακτηρίζονται από ευελιξία σχήματος με καλές μαγνητικές ιδιότητες. Ωστόσο, η $(BH)_{\max}$ αυτών των μαγνητών είναι μόλις το ήμισυ των συμβατικών[65].

Δύο βασικά προβλήματα στους μόνιμους συνδεδεμένους μαγνήτες είναι η χαμηλή πυκνότητα αλλά και η δυσκολία προσανατολισμού των διπόλων στη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Στους μόνιμους μαγνήτες νεοδυμίου με πυροσυσσωμάτωση πετυχαίνουμε έως και 7,65 g/cm³ πυκνότητα ενώ στους συνδεδεμένους μαγνήτες με πολυμερές ως συνδετικό μέσω η πυκνότητα αγγίζει το 5,9 g/cm³, με αποτέλεσμα την εξασθένηση των μαγνητικών ιδιοτήτων[66]. Ο Zhang et al.[67] προσπάθησαν να αυξήσουν την πυκνότητα των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη χρησιμοποιώντας θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής των μαγνητών. Ο Muljadi et al.[68] κατασκεύασαν και χαρακτήρισαν συνδεδεμένους μαγνήτες με εποξειδική ρητίνη για της εφαρμογή τους σε ηλεκτρογεννήτρια.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που αναφέρθηκαν, έγινε προσπάθεια αύξησης της πυκνότητας των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη. Παράχθηκαν συμπίεσμα δειγμάτων συνδεδεμένων μαγνητών με κλιμακούμενες πιέσεις και διαφορετικές αναλογίες ρητίνης με σκοπό να βρεθεί ο βέλτιστος συνδυασμός πίεσης και πολυμερούς. Για τα δείγματα με εποξειδική ρητίνη χρησιμοποιήθηκε ιστροπική μαγνητική σκόνη Nd₂Fe₁₄B.

4.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη

Για την κατασκευή των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη χρησιμοποιήθηκε η συμβατική μέθοδος της χύτευσης με συμπίεση[69] σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αρχικά υπολογίστηκαν οι αναλογίες του συνδετικού μέσου (πολυμερούς) και μαγνητικής σκόνης. Καθώς η μεγάλη ποσότητα πολυμερούς μειώνει τη συνολική πυκνότητα του μαγνήτη[70], οι αναλογίες πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκαν είναι 5 wt.% και 2,5 wt.%. Η εμπορική μαγνητική σκόνη Nd₂Fe₁₄B που χρησιμοποιήθηκε, προμηθεύτηκε από την Magnequench και είναι ισοτροπική σκόνη MQP-14-12-20000-070 με κοκκομετρία έως 150μm[71]. Για την καλύτερη κάλυψη των κενών μεταξύ των κόκκων και συνεπώς την αύξηση της πυκνότητας[72], αναμίχθηκαν οι μαγνητικές σκόνες MQFP-14-12-20000-086 με κοκκομετρία από 13 έως 55μm[73], MQFP-14-12-20000-088 και MQFP-14-12-20000-089 με κοκκομετρία κάτω των 10μm[74,75]. Το ποσοστό ανάμιξης των τεσσάρων ήταν 67% με κοκκομετρία έως 150μm, 23% με κοκκομετρία μεταξύ των 13 και 55μm και 10% κάτω των 10μm. Αφού ζυγίστηκαν οι κατάλληλες ποσότητες τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και έγινε η ανάμιξη τους.



Σχήμα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη και συμπίεση σε καλούπι.

Η ανάμιξη των σκονών έγινε με Turbula shaker mixer (Eskens) το οποίο χρησιμοποιείται για την ομογενοποίηση διαφόρων σκονών με τρισδιάστατη κίνηση ανάμιξης [76]. Εν συνεχεία προστέθηκε το συνδετικό μέσο, εποξειδική ρητίνη (Epofix, Struers) σε ποσοστό 5 wt% και ακολούθησε η χύτευση με συμπίεση σε καλούπι, σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασία περιβάλλοντος για μερικά δευτερόλεπτα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα δείγματα με 2,5 wt% εποξειδική ρητίνη. Τα δείγματα πολυμερίστηκαν σε συνθήκες δωματίου αφού αφαιρέθηκαν από το καλούπι.



Σχήμα 4.2. Παρουσίαση του δείγματος με εποξειδική ρητίνη και μαγνητική σκόνη έπειτα από τη διαδικασία συμπίεσης σε καλούπι.

Στον Πίνακα 4.1 αναγράφονται λεπτομερώς οι αναλογίες της ρητίνης καθώς και η συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για κάθε δείγμα. Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση:

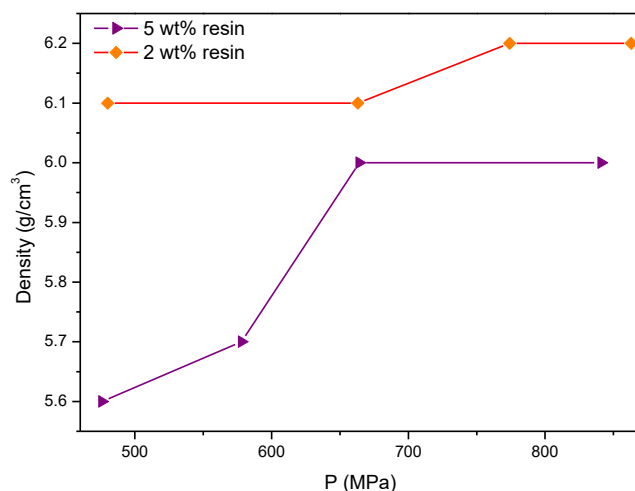
$$p = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Όπου p : η πυκνότητα, m : η μάζα και V : ο όγκος.

Πίνακας 4.1. Συνθήκες παραγωγής και πυκνότητα των δειγμάτων με εποξειδική ρητίνη και MQP μαγνητική σκόνη.

Δείγμα	Εποξειδική ρητίνη %wt	Δύναμη (kN)	Πίεση (MPa)	T (°C)	t (h)	Πυκνότητα g/cm ³
#1	5	25	476	25	24	5,7
#2	5	30	578	25	24	5,9
#3	5	35	664	25	24	6
#4	5	45	841	25	24	6
#5	2,5	25	480	25	24	6,1
#6	2,5	35	663	25	24	6,1
#7	2,5	40	774	25	24	6,2
#8	2,5	45	863	25	24	6,2

Γίνεται αντιληπτό πως με την μείωση της ρητίνης αυξάνεται η πυκνότητα, Σχήμα 4.3. Οι τιμές της μέγιστης πυκνότητας των συνδεδεμένων μαγνητών φτάνουν έως $\rho=6,2 \text{ g/cm}^3$ γεγονός που αποδεικνύει μια μικρή άνοδο από τις θεωρητικές τιμές των συνδεδεμένων μαγνητών, $\rho=5,9 \text{ g/cm}^3$ [54].



Σχήμα 4.3. Αύξηση της πυκνότητας με τη μείωση της ρητίνης και την αύξηση της πίεσης.

4.2.1 Μετρήσεις με περίθλαση ακτίνω-Χ (X-Ray Diffraction-XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μια απλή μέθοδος για την ποιοτική ταυτοποίηση της δομής των κρυσταλλικών στερεών. Η τεχνική βασίζεται στο ότι το φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλικό στερεό. Επομένως πρέπει να υπάρχει πλήρης ταύτιση του πρότυπου φάσματος με το άγνωστο δείγμα[77]. Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ είναι δυνατός ο προσδιορισμός των δευτερευόντων φάσεων ή η ύπαρξη οξειδίων στα προς μελέτη δείγματα. Επιπρόσθετα είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το μέγεθος των σωματιδίων των κρυσταλλικών φάσεων. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ακτίνες-Χ (α) έχουν μήκος κύματος της τάξης των \AA (β) στην ίδια περιοχή βρίσκεται το μέγεθος των αποστάσεων μεταξύ των παράλληλων επιπέδων των κρυσταλλικών ουσιών (γ) έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διαπερνούν τα στερεά. Οι ιδιότητες των ακτίνων Χ σε συνδυασμό με τις ιδιότητες των κρυσταλλικών φάσεων προκαλούν το φαινόμενο της περίθλασης τους όταν ακτινοβοληθεί με τη μονοχρωματική δέσμη τους ένα στερεό. Όταν οι ακτίνες-Χ σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή των σκεδαζόμενων ακτινών. Η συμβολή μπορεί να είναι ενισχυτική ή καταστρεπτική[78].

Όταν η μονοχρωματική ακτινοβολία γνωστού μήκους κύματος λ , πέσει πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου δείγματος, κάποιες από αυτές περιθλώνται από το πρώτο επίπεδο στο δεύτερο και κάποιες στα πιο χαμηλά επίπεδα. Ανιχνεύονται οι ακτινοβολίες που εξέρχονται

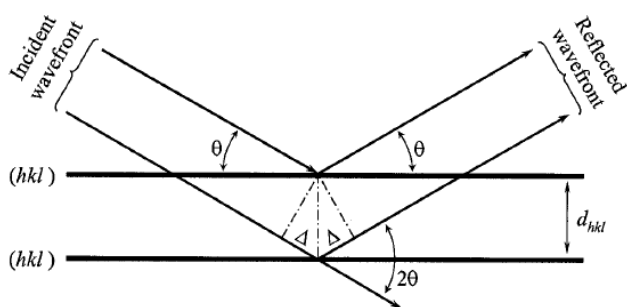
από το δείγμα και βρίσκονται σε συμφωνία φάσης, δηλαδή συμβάλουν ενισχυτικά. Η συνθήκη για την ενισχυτική συμβολή των περιθλώμενων ακτίνων περιγράφεται από τον νόμο του Bragg[78]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

Όπου d : η απόσταση των επιπέδων ενός κρυστάλλου, θ : η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας, n : τάξη της περίθλασης της ακτινοβολίας (ακέραιος αριθμός), λ : μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η απόσταση d μεταξύ των επιπέδων εξαρτάται από τους δείκτες Miller (hkl) του επιπέδου και την πλεγματική σταθερά a και δίνεται από τον τύπο[78]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4.3)$$

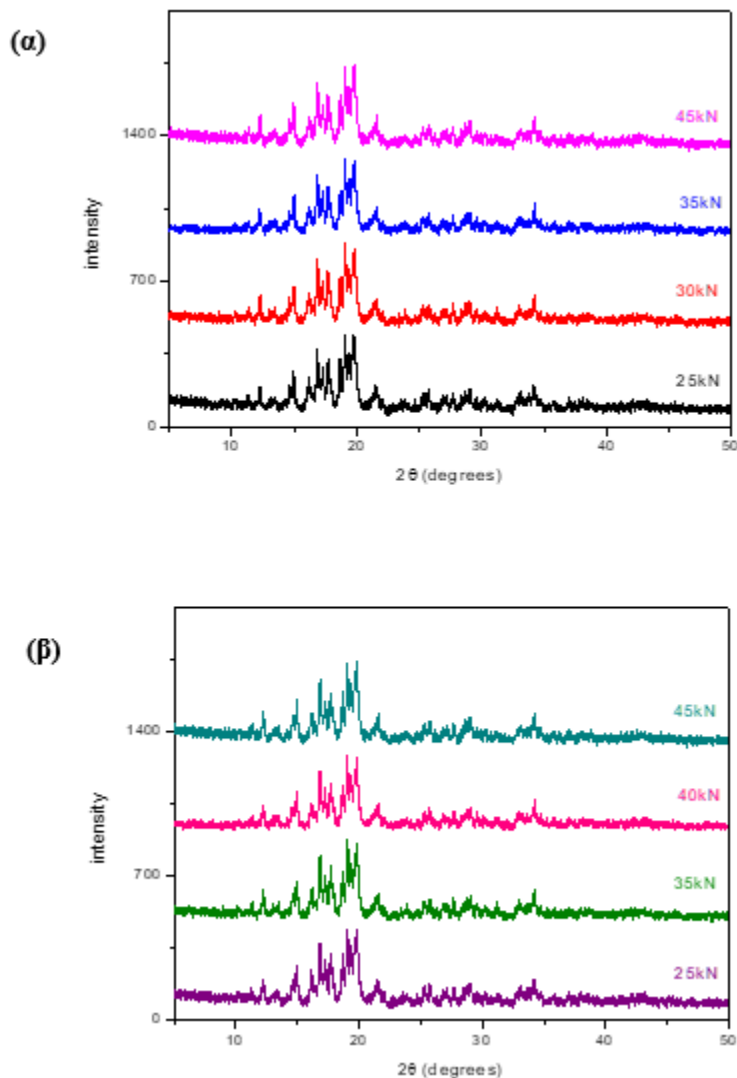
Επομένως, περιστρέφοντας το δείγμα καταγράφεται το χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης. Συγκρίνοντας αυτό με τα αντίστοιχα διαγράμματα που υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων γίνεται η ταυτοποίηση των φάσεων για τα εξεταζόμενα δείγματα.



Σχήμα 4.4. Γεωμετρική απεικόνιση του νόμου του Bragg[78]

Τα διαγράμματα περίθλασης της παρούσας εργασίας ελήφθησαν με περιθλασιόμετρο εξοπλισμένο με ακτινοβολία Mo Kα1. Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν με γουδί στα 40μm και τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς. Η πηγή της ανόδου όσο και ο ανιχνευτής περιστρέφονται κατά $-\theta$ και θ αντίστοιχα. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν τα διαγράμματα περίθλασης, τους έως προς εξέτασης δείγματος, για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Η γωνιακή ταχύτητα σάρωσης είναι 0.5°/sec και η περιοχή γωνιών 2θ που σαρώνεται είναι από 5° έως 50°. Όλα τα περιθλασιογράμματα που προκύπτουν συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πρότυπα για την ταυτοποίηση των δειγμάτων.

Μετρήσεις XRD. Στο Σχήμα 4.4(α) παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων με 5 wt% εποξειδική ρητίνη για τις διαφορετικές πιέσεις που εφαρμόστηκαν και στο Σχήμα 4.5(β) τα αντίστοιχα των δειγμάτων με 2,5 wt% εποξειδική ρητίνη. Από τα περιθλασιογράμματα πιστοποιείται η καθαρότητα της τετραγωνικής φάσης αφού δεν παρατηρείται καμία ενδιάμεση φάση.



Σχήμα 4.5. (α) Περιθλασιογράμματα των δειγμάτων με 5wt% εποξειδική ρητίνη για τις διάφορες πιέσεις (β) Περιθλασιογράμματα των δειγμάτων με 2,5 wt% εποξειδική ρητίνη για τις διάφορες πιέσεις

Όπως γνωρίζουμε δεν είναι εφικτό να παρατηρήσουμε κορυφές στα περιθλασιογράμματα που προέρχονται από το πολυμερές, αφού είναι μη κρυσταλλικό υλικό. Έτσι η δομή είναι καθαρά του $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Δεν παρατηρήθηκαν κορυφές που να οφείλονται σε οξειδώσεις ή πιθανή διάβρωση των δειγμάτων. Οι κύριες κορυφές των δειγμάτων δεν έχουν επηρεαστεί από την πίεση ή την προσθήκη του πολυμερούς.

4.2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Αρχικά σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού[79]. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα[80,81].

Από τη δέσμη των ηλεκτρονίων παράγονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE) είναι τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα όταν η δέσμη που το ακτινοβολεί έχει ενέργειες μεταξύ 0 και 50 eV. Είναι μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Εξαιτίας της χαμηλής ενέργειας, ενεργοποιούνται αποστάσεις στο δείγμα (3-10nm) και έτσι προκύπτει μια ρηχή περιοχή «διαφυγής» κάτω από την επιφάνεια. Η δευτερογενής απεικόνιση ηλεκτρονίων είναι ο πιο κοινός τρόπος λειτουργίας του SEM και έχει εκτιμηθεί ότι το 95% από όλες τις δημοσιευμένες εικόνες SEM που καταγράφονται είναι με το σήμα SE. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE) ορίζονται ως τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα και έχουν ενέργειες μεταξύ 50eV και της ενέργειας E_0 της προσπίπτουσας δέσμης. Τα BSE ηλεκτρόνια είναι εκείνα που προσπίπτουν διάσπαρτα στο δείγμα σε γωνίες των 180° . Είναι ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Στις υψηλές ενέργειες ο αριθμός των παραγόμενων BSE είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των SE. Τα BSE έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα[80,81].

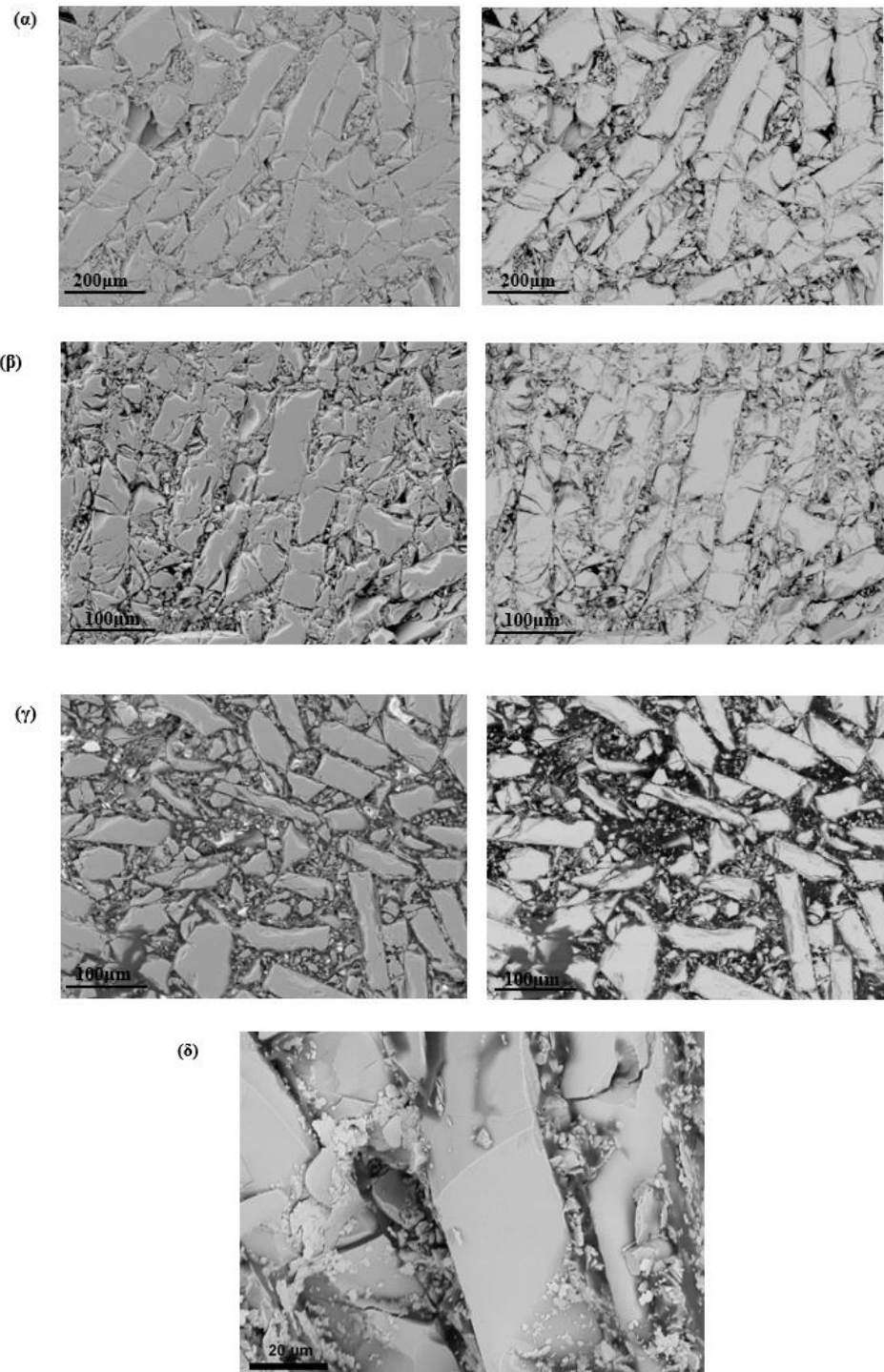
Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλους τους τομείς που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Η δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις[82].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TESCAN VEGA 3. Ακολουθούνται τρία βήματα έτσι ώστε να προετοιμαστούν κατάλληλα τα δείγματα για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αρχικά ο εγκιβωτισμός, όπου αφού στερεοποιείται ένα μικρό κομμάτι από το δείγμα σε

καλούπι, εναποτίθεται ρητίνη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια επιφάνεια γύρω από το δείγμα για να διευκολυνθεί το επόμενο βήμα της λείανσης. Στη λείανση, σκοπός είναι η δημιουργία μίας λείας επιφάνεια του δείγματος. Έτσι χρησιμοποιούνται χαρτιά λείανσης με διάφορες σκληρότητες, ξεκινώντας από τα πιο τραχιά έως ότου δημιουργηθεί μια λεία επιφάνεια σαν καθρέφτης. Ακολουθεί η στίλβωση όπου χρησιμοποιούνται πάστες διαμαντιού για να στίλβωθεί το δείγμα[83]. Έπειτα από αυτή την επεξεργασία που ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα, τοποθετήθηκαν σε κατάλληλες μεταλλικές βάσεις. Καθώς είναι αγώγιμα εξαιτίας του NdFeB, δεν χρειάστηκε η επιχρύσωση τους για να άγουν πιο εύκολα την δέσμη ηλεκτρονίων. Η λήψη των εικόνων για την κατανόηση της μορφολογίας των δειγμάτων δεν έγινε σε μεγάλο βάθος καθώς τα πολυμερή είναι ευαίσθητα στην ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων[84]. Ελήφθησαν εικόνες στα 100 και 200μm με ένταση δέσμης στα 20,0 kV και βάθος δέσμης 13,73 mm. Επιπρόσθετα, η παρατήρηση της μορφολογίας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας εικόνες που ελήφθησαν από δευτερογενή αλλά και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

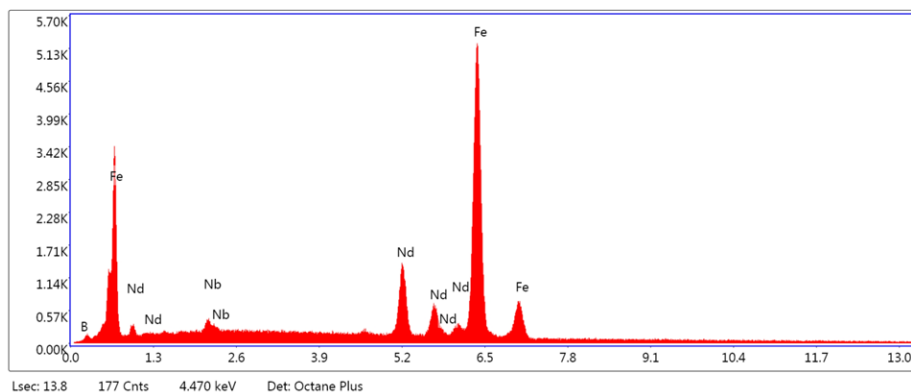
Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δειγμάτων με 2,5 wt% εποξειδική ρητίνη υπό συνθήκες πίεσης 660MPa και 5 wt% εποξειδική ρητίνη υπό συνθήκες πίεσης 660MPa αντίστοιχα. Όπως μπορούμε να δούμε η μορφολογία των σωματιδίων της NdFeB ήταν σε μορφή πλακιδίων, πράγμα που βοήθησε στην καλύτερη συμπίκνωση των μαγνητών κατά τη διάρκεια της συμπίεσης. Είναι ευδιάκριτο πως χρησιμοποιώντας διαφορετική κοκκομετρία κατά την παρασκευή των δειγμάτων, βοήθησε στην καλύτερη κάλυψη των κενών και στην μείωση του πορώδους. Η εποξειδική ρητίνη λειτούργησε ως ο συνδετικός παράγοντας μεταξύ των κόκκων, καλύπτοντας τυχών κενά. Στα δείγματα με 5 wt% εποξειδική ρητίνη, η ρητίνη όπως ήταν αναμενόμενο, είναι πιο ευδιάκριτη μεταξύ των πλακιδίων.

Επιπρόσθετα μπορούμε να διακρίνουμε ρωγμές στα πλακίδια NdFeB. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες πιέσεις που δέχτηκαν κατά τη διάρκεια της συμπίεσης[85]. Υπό ιδανικές συνθήκες, οι ρωγμές αυτές θα έπρεπε να είχαν αποφευχθεί χρησιμοποιώντας χαμηλότερες πιέσεις, όμως τα δείγματα θα είχαν μικρότερες πυκνότητες. Κατά αυτόν τον τρόπο θα επηρεάζονταν και οι μαγνητικές ιδιότητες, αφού όσο μεγαλύτερη πυκνότητα και λιγότερο πορώδες έχει ένας μαγνήτης, τόσο πιο ισχυρός θα είναι. Σε έρευνα του Liu et. al, αποδείχθηκε πως και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια πολυμερισμού της ρητίνης, παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποφυγή των ρωγμών αλλά και την καλύτερη σύνδεση των πλακιδίων [86].



Σχήμα 4.6. Εικόνες SEM των δειγμάτων με ποσοστό ρητίνης (α) 2 wt% στα 100μm (β) 5 wt% στα 100μm και (γ) 2,5 wt% στα 200μm (δ) 2 wt% στα 20μm

Στην παρούσα έρευνα ο πολυμερισμός της ρητίνης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες δωματίου. Για να βεβαιωθούμε ότι δεν υπάρχει καμία οξείδωση της μαγνητικής σκόνης, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με EDX. Έγινε η λήψη ποσοτικών διαγραμμάτων που αντιστοιχούν σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο που επιλέξαμε ή ακόμη και σε όλη την εικόνα που βλέπουμε. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν τα ίδια διαγράμματα, Σχήμα 4.7, χωρίς καμία παρουσία οξείδωσης.



Σχήμα 4.7. Ποσοτικό διάγραμμα της Εικόνας (γ) του Σχήματος 4.6.

Διαπιστώνεται ότι σχεδόν όλο το ποσοστό των δειγμάτων αποτελείται από NdFeB, χωρίς δημιουργία οξειδίων. Εάν τα δείγματα υποβάλλονταν σε θερμική επεξεργασία κατά τη διάρκεια πολυμερισμού τους, τότε η πιθανότητες οξείδωσης θα ήταν μηδαμινές [87]. Η ρητίνη παρουσιάστηκε ως άνθρακας σε μικρό ποσοστό μέσα στο δείγμα και είναι οι περιοχές του διαγράμματος που φαίνεται ως “θόρυβος” μεταξύ των περιοχών του νεοδυμίου.

4.2.3 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων με Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM)

Όλες οι τεχνικές μέτρησης του βρόγχου των μαγνητικών υλικών βασίζονται στην μαγνητική επαγωγή. Σύμφωνα με τον Faraday η μεταβολή της διερχόμενης μαγνητικής ροής σε ένα πηνίο δημιουργεί ΗΕΔ ίση με:

$$V = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (4.4)$$

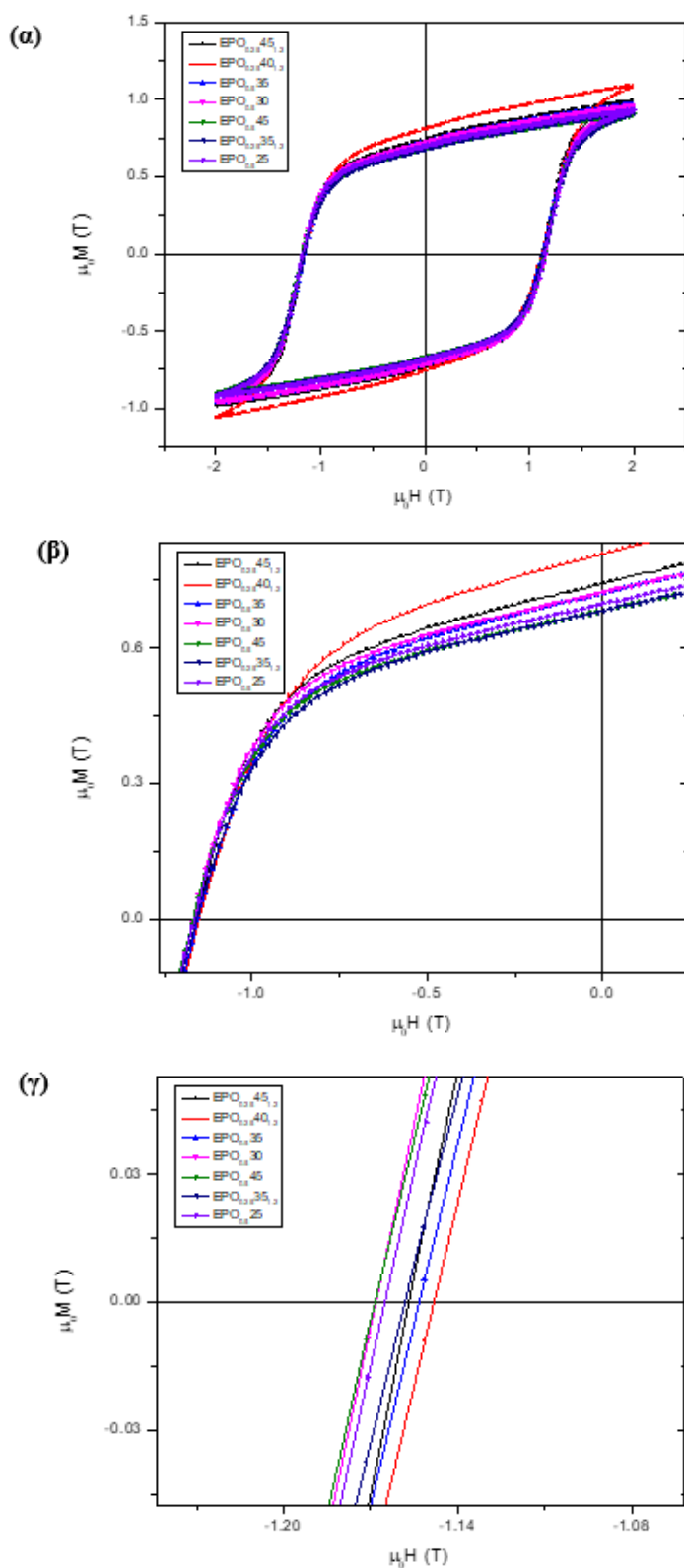
Όπου N ο αριθμός των σπειρών του πηνίου. Το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος αποτελείται από έναν ηλεκτρομαγνήτη ο οποίος παράγει ένα μαγνητικό πεδίο DC, έναν μηχανισμό δόνησης ο οποίος προκαλεί ταλάντωση του δείγματος στο μαγνητικό πεδίο αλλά και στα πηνία ανίχνευσης. Τα πηνία ανίχνευσης παράγουν και αυτά τάσεις εξαιτίας της αλλαγής της ροής, η οποία προέρχεται από τη δόνηση του δείγματος. Ένα μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος είναι σχεδιασμένο για τον χαρακτηρισμό πολύ

μικρών δειγμάτων. Στο μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος, το δείγμα δονείται και μετράτε η διαφορά της μαγνητικής επαγωγής ανάμεσα σε μία περιοχή που περιέχει και που δεν περιέχει δοκίμιο. Έτσι παρέχεται άμεση μέτρηση της μαγνήτισης M . Κατά τη διάρκεια μίας μέτρησης το δείγμα υποβάλλεται σε κίνηση κάθετη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο. Καθώς το δείγμα δονείται, μεταβάλλεται η μαγνητική επαγωγή και επάγεται ΗΕΔ στο πηνίο λήψης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το πηνίο λήψης δεν δονείται. Με τις μετρήσεις αυτής της τάξης προσδιορίζονται οι μαγνητικές ιδιότητες κάθε δοκιμίου. Οι μετρήσεις που λαμβάνονται, παρουσιάζουν την μαγνήτιση σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο [88].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος με μαγνήτιση 2 Tesla. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν καταλλήλως, αφού κόπηκε ένα πολύ μικρό κομμάτι από το κάθε δείγμα στερεώθηκε στον πάτο πλαστικής ράβδου η οποία με τη σειρά της τοποθετήθηκε ανάμεσα από δύο ισχυρούς ηλεκτρομαγνήτες. Τα δείγματα ευθυγραμμίστηκαν ανάλογα, ως προς τους τρεις άξονες x,y,z ώστε να βρίσκονται ακριβώς στο κέντρο των ηλεκτρομαγνητών. Τοποθετούνταν ένα δείγμα τη φορά και καθώς το δείγμα δονούταν και μαγνητιζόταν, καταγράφονταν οι βρόγχοι υστέρησης της μαγνήτισης M ως προς το μαγνητικό πεδίο H . Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι βρόγχοι υστέρησης είναι αντιπροσωπευτικοί των σκληρών μαγνητικών υλικών, Σχήμα 4.8. Το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι από $-2T$ έως $2T$ και μπορούμε να δούμε πως το υλικό δεν έχει μαγνητιστεί πλήρως, αφού η μαγνήτιση κορεσμού M_s δεν έχει ευθυγραμμιστεί και είναι ακόμη ανοδική. Αυτό οφείλεται στο σχετικά μικρό πεδίο που μπορεί να προσφέρει ένα μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος.

Μεταξύ των δειγμάτων δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στο συνεκτικό πεδίο και στην παραμένουσα μαγνήτιση, Πίνακας 4.2. Η μέγιστη τιμή της μαγνήτισης είναι $0.81T$ για το δείγμα με 2,5 wt% εποξειδική ρητίνη και 774 MPa πίεση. Η παραμένουσα μαγνήτιση συνδέεται άμεσα με την πυκνότητα και συνεπώς στους συνδεδεμένους μαγνήτες ασκείται όσο το δυνατόν υψηλότερη πίεση ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη συμπίκνωση των μαγνητών [66]. Το συνεκτικό πεδίο είναι σχεδόν ίδιο για όλα τα δείγματα. Η ρητίνη όπως διαπιστώσαμε και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, συνέδεσε με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τα πλακίδια των σκονών NdFeB, δίνοντας ένα συμπαγές υλικό μετά την συμπίεση, με αυξημένες τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης. Υπολογίστηκε επιπρόσθετα η μέγιστη πυκνότητα μαγνητικής ροής $(BH)_{max}$. Η μέγιστη πυκνότητα μαγνητικής ροής υπολογίζεται από το δεύτερο τεταρτημόριο του βρόχου υστέρησης (τεταρτημόριο απομαγνητισμού) για κάθε δείγμα και μπορεί να μετρηθεί με τον υπολογισμό της μεγαλύτερης τετραγωνικής θέσης του βρόχου υστέρησης.

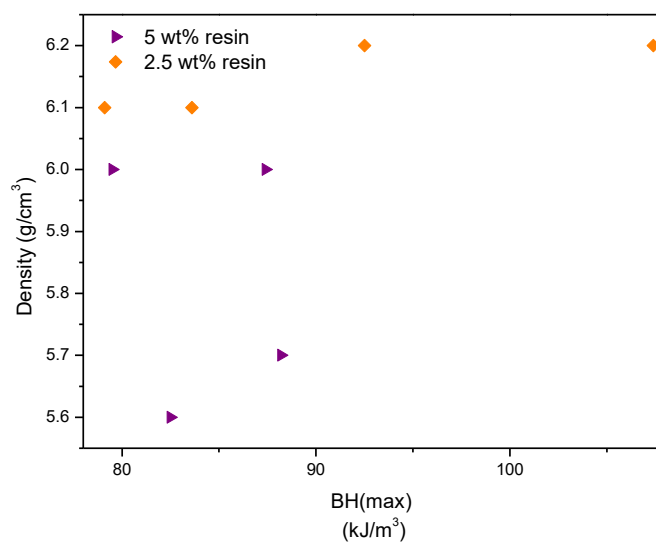


Σχήμα 4.8. Βρόγχοι υστέρησης για τα δείγματα με 5 wt% και 2,5 wt% εποξειδική ρητίνη.

Για τον υπολογισμό της μέγιστης πυκνότητας μαγνητικής ροής χρησιμοποιήθηκε η σχέση (2.7) όπου πρόκειται για μια αξία που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση των μαγνητών. Όσο υψηλότερο είναι το $(BH)_{max}$, τόσο πιο χρήσιμος και καλύτερος μπορεί να είναι ένας μαγνήτης. Παρατηρούμε ότι τα δείγματα με λιγότερο ποσοστό εποξειδικής ρητίνης παρουσιάζουν και υψηλότερες τιμές $(BH)_{max}$.

Πίνακας 4.2. Τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου και της μέγιστης πυκνότητας ροής για τα δείγματα με εποξειδική ρητίνη.

Δείγμα	Πυκνότητα g/cm^3	$\mu_0 H_c$ (T)	$\mu_0 M_r$ (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
#1	5,7	1,15	0,69	82,5
#2	5,9	1,15	0,72	88,2
#3	6	1,15	0,72	87,4
#4	6	1,17	0,68	79,5
#5	6,1	1,18	0,70	83,6
#6	6,1	1,17	0,68	79,1
#7	6,2	1,16	0,81	107,3
#8	6,2	1,16	0,74	92,5



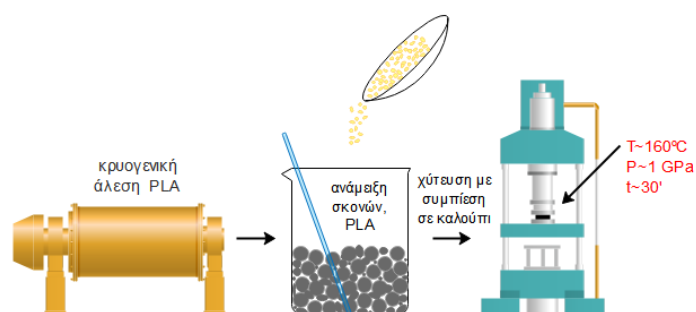
Σχήμα 4.9. Συσχέτιση πυκνότητας με την μέγιστη πυκνότητα ροής για τα δείγματα με 5 wt% ρητίνη και 2,5 wt% ρητίνη

4.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός συνδεδεμένων μαγνητών με PLA

Έπειτα από την σύνθεση μόνιμων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη, έγινε η προσπάθεια αλλαγής της μαγνητικής σκόνης. Χρησιμοποιήθηκε μαγνητική σκόνη με σφαιρικά σωματίδια αντί σε μορφή πλακιδίων. Η προσπάθεια αλλαγής της μαγνητικής σκόνης, πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί εάν θα υπάρξει αλλαγή στην πυκνότητα των μαγνητών. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η μαγνητική σκόνη που χρησιμοποιήθηκε στην ενότητα 4.2 έχει διαφορετικές θεωρητικές τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου καθώς και της μέγιστης πυκνότητας ροής επομένως δεν θα γίνει σύγκριση των μαγνητικών ιδιοτήτων αλλά μόνο της πυκνότητας. Επιπρόσθετα το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA). Η αλλαγή του πολυμερούς ώστε να πραγματοποιηθεί σύγκριση με τους 3D συνδεδεμένους μαγνήτες που παρασκευάστηκαν στο κεφάλαιο 5.

Η μαγνητική σκόνη που χρησιμοποιήθηκε είναι ισοτροπική MQP-S-11-9-20001-070 προμηθευόμενη από την Magnequench με μέγεθος σφαιρικών κόκκων, έως 70μm[89]. Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε κόκκους των 2-3 mm. Έτσι για την καλύτερη ομογενοποίηση των δύο, το PLA υποβλήθηκε σε κρυογενική άλεση για την μείωση των κόκκων του.

Παρασκευάστηκαν 2 δείγματα με 2,5 wt% πολυγαλακτικό οξύ και κλιμακούμενες πιέσεις. Η ανάμιξη της μαγνητικής σκόνης με το πολυγαλακτικό οξύ πραγματοποιήθηκε με Turbula shaker mixer (Eskens) το οποίο χρησιμοποιείται για την ομογενοποίηση διαφόρων σκονών με τρισδιάστατη κίνηση ανάμιξης. Κατά τη διάρκεια της συμπίεσης εφαρμόστηκε θερμοκρασία 160°C για να λιώσει το πολυγαλακτικό οξύ και να καλύψει ομοιόμορφα τους κόκκους NdFeB, Σχήμα 4.10. Οι πιέσεις έφτασαν έως 1 GPa.



Σχήμα 4.10. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης συνδεδεμένων μαγνητών με PLA ως συνδετικό μέσο.

Έπειτα τη διαδικασία συμπίεσης και θέρμανσης, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από το καλούπι και μετρήθηκε η πυκνότητά με βάση τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά. Ακολούθησε χαρακτηρισμός με XRD, SEM και METIS Magnetometer.

Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση (4.1):

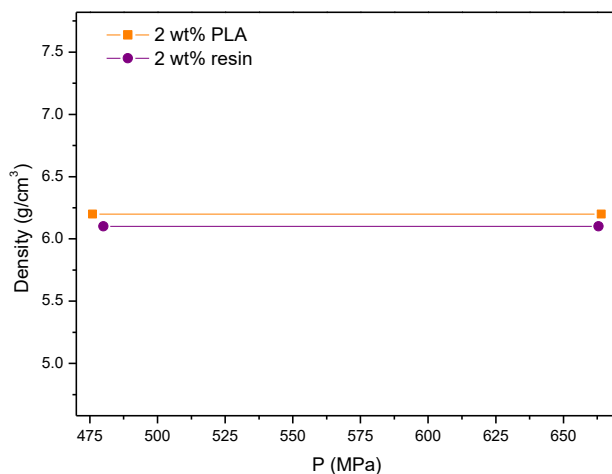
$$\rho = \frac{m}{V}$$

Όπου ρ : η πυκνότητα, m : η μάζα και V : ο όγκος. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας που επιτεύχθηκαν.

Πίνακας 4.3. Συνθήκες παραγωγής και πυκνότητα των δειγμάτων πολυγαλακτικό οξύ και MQPS μαγνητική σκόνη.

Δείγμα	PLA %wt	Δύναμη (kN)	Πίεση (MPa)	T (°C)	t (min)	Πυκνότητα g/cm ³
#9	2	25	476	160	30	6,2
#10	2	35	664	160	30	6,2

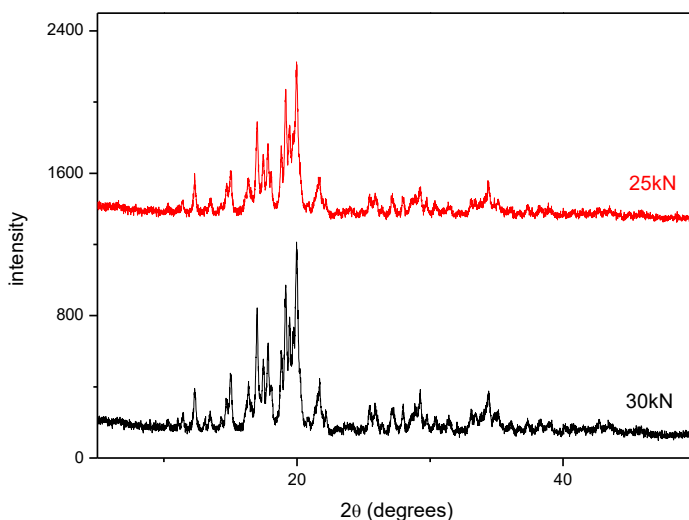
Δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη αύξηση της πυκνότητας μεταξύ των δύο διαφορετικών μαγνητικών σκονών και των πολυμερών, Σχήμα 4.11. Οι σφαιρικοί κόκκοι της μαγνητικής σκόνης δεν απέδωσαν κάποια αλλαγή στην πυκνότητα σε σχέση με την μαγνητική σκόνη σε μορφή πλακιδίων. Η κατανομή του πολυγαλακτικού οξέως στον συνολικό όγκο του δείγματος είναι πιο ομοιόμορφη, όπως έδειξαν οι εικόνες του SEM.



Σχήμα 4.11. Σύγκριση της πυκνότητας των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη και πολυλακτικό οξύ.

4.3.1 Μετρήσεις ακτίνων X για τους συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA

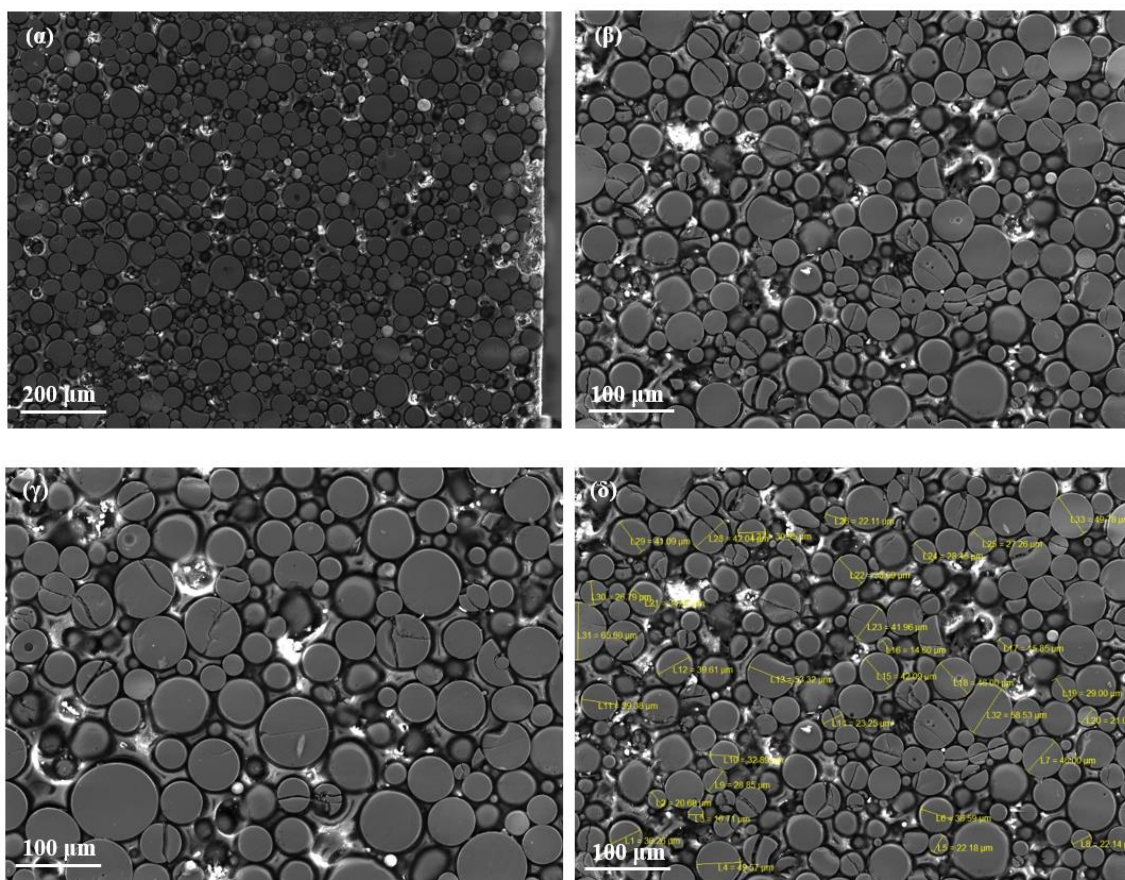
Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα για τους συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA και MQP-S μαγνητική σκόνη που παρασκευάστηκαν με θερμή συμπίεση. Τα δείγματα αρχικά κονιοποιήθηκαν με γουδί στα 40μm και τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς. Η πηγή της ανόδου όσο και ο ανιχνευτής περιστρέφονται κατά $-θ$ και $θ$ αντίστοιχα. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με κατάλληλο λογισμικό και έδωσαν τα διαγράμματα περίθλασης, τους έως προς εξέτασης δείγματος, για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Η γωνιακή ταχύτητα σάρωσης είναι 0,5°/sec και η περιοχή γωνιών $2θ$ που σαρώνεται είναι από 5° έως 50°. Όλα τα περιθλασιογράμματα που προκύπτουν συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πρότυπα για την ταυτοποίηση των δειγμάτων. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και τα δύο δείγματα υπό διαφορετικές πιέσεις. Δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στη δομή της τετραγωνικής φάσης του Nd₂Fe₁₄B από την θερμοκρασία αλλά ούτε και δημιουργία δευτερευόντων φάσεων.



Σχήμα 4.12. Περιθλασιογράμματα των δειγμάτων με 2,5 wt% PLA για τις διάφορες πιέσεις.

4.3.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης για τους συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA

Το Σχήμα 4.13 απεικονίζει τις εικόνες SEM για τους συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA και σφαιρικούς κόκκους μαγνητικής σκόνης. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν με λείανση και στιλβωση όπως αναφέρεται στην ενότητα 4.2. Όπως παρατηρήθηκε οι τιμές της πυκνότητας των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη και με PLA δεν διαφέρουν σημαντικά. Οι σφαιρικοί κόκκοι των διαφορετικών διαστάσεων δεν προσέδωσαν αύξηση στους μαγνήτες κατά την συμπίεση τους. Το πολυλακτικό οξύ όπως παρατηρείται έχει καλύψει κάθε κενό μεταξύ των σωματιδίων, δημιουργώντας ένα συμπαγές υλικό με αυξημένη πυκνότητα και χαμηλό πορώδες. Παρατηρούνται και σε αυτά τα δείγματα ρωγμές στα σωματίδια της μαγνητικής σκόνης. Αυτό οφείλεται στις υψηλές πιέσεις αλλά και στην εφαρμογή θερμότητας κατά τη διάρκεια της πίεσης. Παρατηρούνται κάποια κενά που ίσως δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια λείανσης των δειγμάτων.



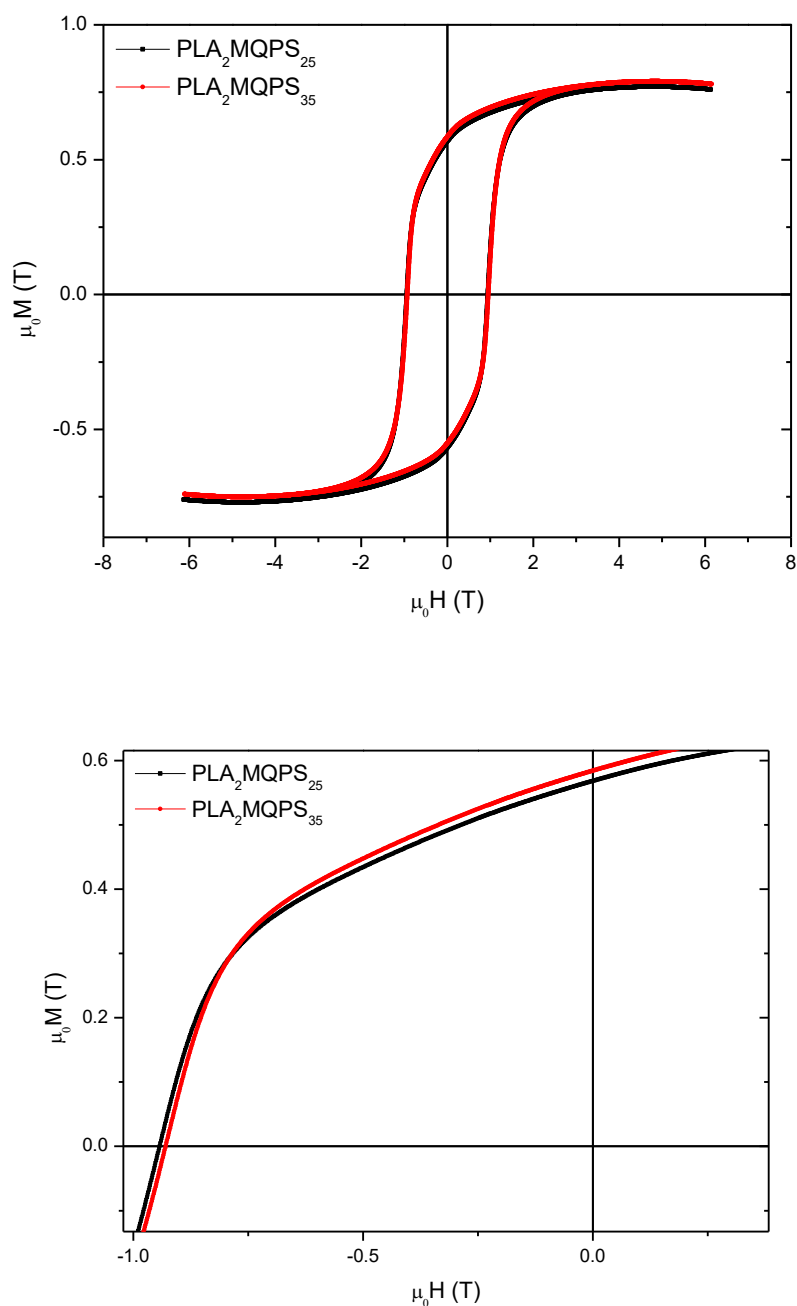
Σχήμα 4.13. Εικόνες SEM των δειγμάτων με 2,5 wt% PLA και 35 kN δύναμη πίεσης.

4.3.3 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητομετρία παλμικού πεδίου

Οι τρέχουσες συμβατικές μέθοδοι για την μέτρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων μαγνητικών δειγμάτων, όπως το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM), έχουν περιορισμούς κατά τη λήψη των μετρήσεων. Δεν μπορούν να διαχειριστούν δείγματα βιομηχανικού μεγέθους και μπορούν να παράγουν ένα σχετικά χαμηλό μαγνητικό πεδίο. Τα εξαιρετικά αγωγίμα VSM μπορούν να παράγουν υψηλότερα πεδία, για μαγνήτες σπάνιων γαιών, αλλά απαιτούν υγρό ήλιο ψύξης και οι μετρήσεις είναι δαπανηρές. Επιπρόσθετα δεν έχουν τη δυνατότητα να μετρήσουν τον πλήρη βρόγχο υστέρησης. Όλα τα συμβατικά συστήματα έχουν συγκεκριμένους χρόνους μέτρησης, γεγονός που τα καθιστά μη χρήσιμα για βιομηχανικούς σκοπούς[90].

Η μαγνητοσκοπία παλμικού πεδίου είναι μία μέθοδος χαρακτηρισμού των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός δείγματος. Η αρχή λειτουργίας της είναι η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε δοκίμιο και η μέτρηση της απόκρισης του στο μαγνητικό πεδίο. Τα βασικά στοιχεία είναι τα ίδια με οποιοδήποτε συμβατικό μαγνητικό σύστημα μέτρησης. Η διαφορά με την μαγνητομετρία παλμικού πεδίου και άλλα συστήματα είναι ότι το μαγνητικό πεδίο είναι ένα έντονος παλμός μικρής διάρκειας. Το σύστημα πηνίων λήψης ανιχνεύει το εφαρμοζόμενο πεδίο και την απόκριση του δείγματος σε αυτό και μεταδίδει το σήμα σε ηλεκτρονικά συστήματα συλλογής δεδομένων. Το σήμα υπόκειται στη συνέχεια σε αναλογική και ψηφιακή επεξεργασία για την παραγωγή ακριβούς βαθμονομημένης αναπαράστασης της απόκρισης του μαγνήτη στα εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία[91].

Το μαγνητόμετρο παλμικού πεδίου αναπτύχθηκε για να ικανοποιεί μετρήσεις βιομηχανικών αναγκών[92]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του βρόγχου υστέρησης των δειγμάτων. Με τη χρήση του μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των βρόγχων υστέρησης των δειγμάτων με εποξειδική ρητίνη, τα δείγματα χρειάστηκε να κοπούν μικρότερα κομμάτια. Έτσι χρησιμοποιώντας μαγνητόμετρο παλμικού πεδίου, τα δείγματα μετρήθηκαν χωρίς κάποια επεξεργασία και χωρίς να τεμαχισθούν σε μικρότερα κομμάτια και η λήψη των μαγνητικών ιδιοτήτων έγινε σε λιγότερο χρόνο.



Σχήμα 4.14. Βρόγχοι υστέρησης των δειγμάτων με 2,5 wt% PLA, για δυνάμεις πιέσεων 25 kN και 35 kN

Για τον υπολογισμό της μέγιστης πυκνότητας μαγνητικής ροής χρησιμοποιήθηκε η σχέση 4.12. Όσο υψηλότερο είναι το (BH)_{max}, τόσο πιο χρήσιμος και καλύτερος μπορεί να είναι της μαγνήτης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, επειδή η μαγνητική σκόνη MQP-S με σφαιρικά σωματίδια έχει διαφορετικές

θεωρητικές τιμές παραμένουσας μαγνήτισης και συνεκτικού πεδίου από την MQP που χρησιμοποιήθηκε στους συνδεδεμένους μαγνήτες με εποξειδική ρητίνη, παρατηρείται αλλαγή στην πυκνότητα ροής.

Πίνακας 4.4. Τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου και της μέγιστης πυκνότητας ροής για τα δείγματα με PLA.

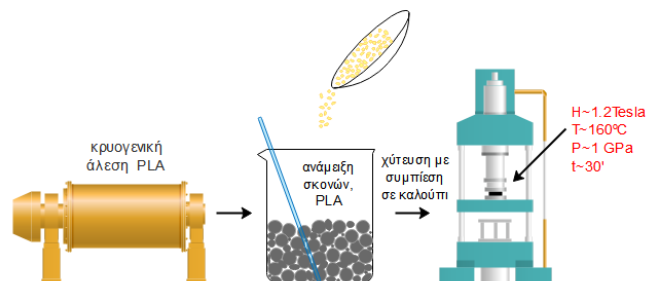
Δείγμα	Πυκνότητα g/cm ³	$\mu_0 H_c$ (T)	$\mu_0 M_r$ (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
#11	6,2	0,94	0,568	52,2
#12	6,2	0,931	0,583	52,3

Τα δείγματα μεταξύ τους δεν παρουσιάζουν διαφορά στην μέγιστη πυκνότητα μαγνήτισης καθώς δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στους βρόγχους υστέρησης των δύο.

4.4 Σύνθεση και προσανατολισμός διπόλων σε ανισοτροπικούς συνδεδεμένους μαγνήτες με PLA

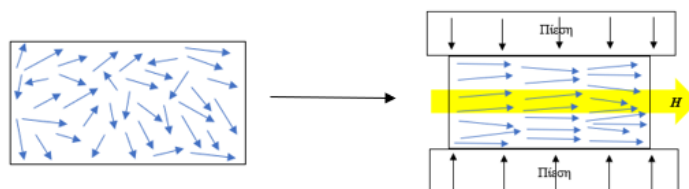
Στην προκυμμένη περίπτωση η μαγνητική σκόνη είναι πάλι NdFeB αλλά αντί για ισοτροπική, χρησιμοποιήθηκε ανισοτροπική σκόνη. Το πλεονέκτημα των ανισοτροπικών σκονών είναι ότι τα δίπολα μπορούν να ευθυγραμμιστούν παράλληλα στην κατεύθυνση του πεδίου που τους εφαρμόζεται. Οι συνδεδεμένοι μαγνήτες που παράγονται με ανισοτροπικές μαγνητικές σκόνες, όπου κατά τη διάρκεια της συμπίεσης εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο, μπορούν να δώσουν μεγαλύτερη παραμένουσα μαγνήτιση αλλά και μέγιστη πυκνότητα ροής [93]. Σκοπός της συγκεκριμένης προσπάθειας είναι, κατά τη διάρκεια κατασκευής ενός μόνιμου συνδεδεμένου μαγνήτη με την ίδια διεργασία όπως στα προηγούμενα υποκεφάλαια, να εφαρμοστεί συμπίεση, θερμοκρασία αλλά και μαγνητικό πεδίο για να προσανατολιστούν τα μαγνητικά δίπολα παράλληλα με την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς θα έχει δημιουργηθεί ένας εύκολος άξονας μαγνήτισης. Έπειτα τον πολυμερισμό του πολυμερούς και την κατευθυντικότητα των διπόλων ως προς την κατεύθυνση που είχαμε επιλέξει, θα γίνει προσπάθεια αλλαγής αυτού το εύκολου άξονα που δημιουργήθηκε, με σκοπό να προσδιοριστεί πόσο εύκολα ή δύσκολα ένας ήδη μαγνητισμένος μόνιμος μαγνήτης μπορεί να επαναμαγνητιστεί και να δημιουργηθεί εκ νέου ένας άλλος εύκολος άξονας μαγνήτισης. Αυτή η προσπάθεια πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του μαγνητομέτρου παλμικού πεδίου.

Αρχικά για την παραγωγή του συνδεδεμένου μαγνήτη, χρησιμοποιήθηκε πολυλακτικό οξύ (PLA) ως συνδετικό μέσω και MQA-38-14 ανισοτροπική σκόνη όπου προμηθεύτηκε από την Magnequench με κοκκομετρία έως 100μm[94]. Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε κόκκους των 2-3 mm. Έτσι για την καλύτερη ομογενοποίηση των δύο, το PLA υποβλήθηκε σε κρυογενική άλεση για την μείωση των κόκκων του. Ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία όπως στην ενότητα 4.3 για την κατασκευή του δείγματος, εφαρμόζοντας 1 GPa πίεση και 160°C για να λιώσει και να πολυμεριστεί το πολυμερές, Σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15. Σχηματική αναπαράσταση της θερμής συμπίεσης των συνδεδεμένων μαγνητών με PLA και ανισοτροπική μαγνητική σκόνη NdFeB.

Κατά τη διάρκεια της θερμής συμπίεσης, στο δείγμα εφαρμόστηκε μαγνητικό πεδίο 1,2 T, και ενώ αρχικά τα δίπολα ήταν τυχαία προσανατολισμένα, εφαρμόζοντας πεδίο τα δίπολα προσανατολίζονται, Σχήμα 4.16.



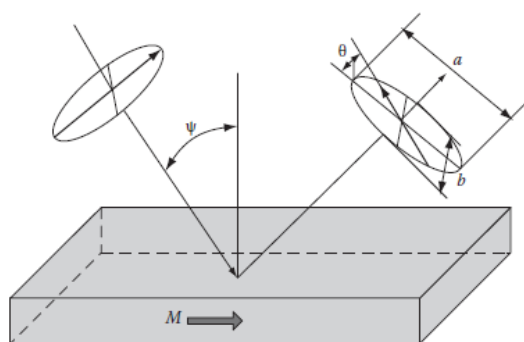
Σχήμα 4.16. Σχηματική αναπαράσταση των διπόλων του δείγματος κατά τη διάρκεια της θερμής συμπίεσης με παράλληλη εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός του δείγματος, με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός προσανατολισμού των διπόλων αλλά και ο άξονας προσανατολισμού τους. Υπό ιδανικές συνθήκες το δείγμα θα έπρεπε να έχει ως εύκολο άξονα μαγνήτισης των άξονα εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου. Επειδή όμως η πίεση που ασκείται στο δείγμα κατά τη διάρκεια της συμπίεσης είναι πολύ μεγάλη, ενδέχεται να επηρέασε τον προσανατολισμό τους η κατεύθυνση της πίεσης και όχι του πεδίου. Έτσι πραγματοποιώντας μετρήσεις των μαγνητικών ιδιοτήτων του δείγματος προς όλους τους άξονες προσδιορίστηκε ποια δύναμη επηρέασε τα δίπολα και ποιος είναι ο εύκολος άξονας μαγνήτισης του δείγματος.

4.4.1 Μαγνητο-οπτική μικροσκοπία Kerr

Προκειμένου κατανοηθούν οι ιδιότητες των μαγνητικών υλικών και συσκευών, είναι σημαντικό να μελετηθεί η δομή των μαγνητικών τομέων του υπό εξέταση υλικού ή συσκευής. Οι μαγνητικές περιοχές είναι περιοχές μονοκατευθυντικής μαγνήτισης που διέπονται από έναν από τους θεμελιώδεις νόμους της φύσης - την ελαχιστοποίηση της ενέργειας στο σύστημα. Αόρατο με γυμνό μάτι, αυτές είναι μικροσκοπικές δομές μέσα σε διαφορετικά μη δομημένα μαγνητικά υλικά. Η κατανόηση της δομής και της δυναμικής των μαγνητικών περιοχών καθίσταται ολοένα και πιο σημαντική σε διάφορες εφαρμογές μαγνητικών υλικών.

Υπάρχουν πολλές τεχνικές για την μελέτη της δομής μαγνητικών τομέων, μια από αυτές είναι το μαγνητο-οπτικό μικροσκόπιο Kerr. Είναι μια εύκολη, οικονομική και μη καταστρεπτική τεχνική η οποία είναι ικανή να χειριστεί ένα ευρύ φάσμα μαγνητικών δειγμάτων. Η μαγνητο-οπτική απεικόνιση σε ανακλαστική λειτουργία εκμεταλλεύεται το μαγνητο-οπτικό Kerr Effect, ενώ η απεικόνιση σε λειτουργία μετάδοσης εκμεταλλεύεται το αποτέλεσμα Faraday. Η βασική αρχή και των δύο αποτελεσμάτων είναι παρόμοια. Το φως που ανακλάται από την επιφάνεια ενός μαγνητικού δείγματος ή μεταδίδεται μέσω ενός μαγνητικού δείγματος θα αλληλεπιδράσει με τη μαγνήτιση μέσα στο δείγμα. Μέσω αυτής της αλληλεπίδρασης, η κατάσταση πόλωσης του φωτός θα αλλάξει και η διαφορά μεταξύ των προσπίπτοντων και των ανακλώμενων (μεταδιδόμενων) ακτίνων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η μαγνήτιση σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος[95,96].

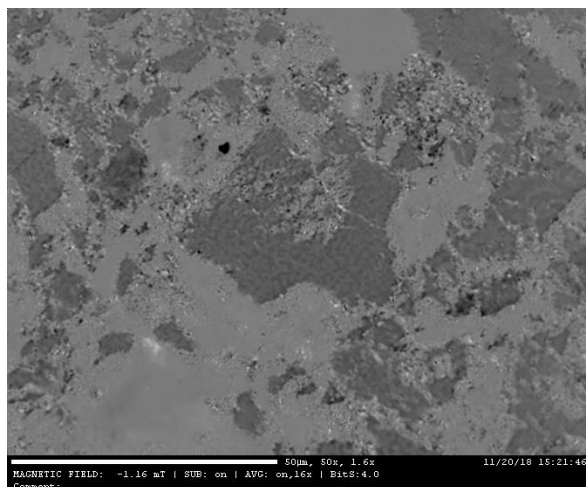


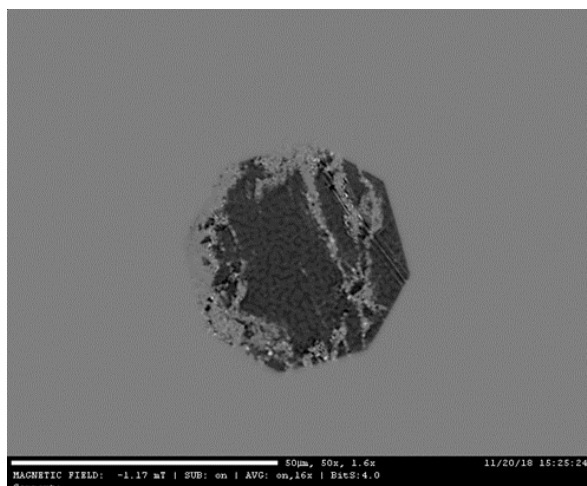
Σχήμα 4.17. Φαινόμενο Kerr[88].

Στο Σχήμα 4.17 φαίνεται το γραμμικά πολωμένο φως που προσπίπτει στην επιφάνεια του μαγνητικού υλικού. Αρχικά το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου E είναι κάθετο στο επίπεδο πρόσπτωσης. Κατά την ανάκλαση του το φως γίνεται ελλειπτικά πολωμένο όπου το διάνυσμα E έχει στραφεί ως προς μια γωνία θ_K (στροφή Kerr). Το μήκος διεύθυνσης του φωτός στα περισσότερα μέταλλα είναι των μερικών mm.

Συνεπώς οι τεχνικές βασισμένες στο μαγνητοοπτικό φαινόμενο Kerr δίνουν πληροφορία για το τμήμα του δείγματος που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια[88].

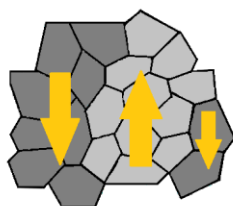
Στην παρούσα εργασία, το ήδη μαγνητισμένο δείγμα με συνδεδετικό παράγοντα PLA και ανισοτροπική μαγνητική σκόνη NdFeB μελετήθηκε με μαγνητο-οπτικό μικροσκόπιο Kerr. Είναι απαραίτητη η πολύ καλή λείανση του δείγματος, με την ίδια διεργασία που ακολουθείται για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επομένως χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης με διάφορες σκληρότητες, ξεκινώντας από τα πιο τραχιά έως ότου δημιουργηθεί μια απολύτως λεία επιφάνεια. Ακολούθησε στύλβωση του δείγματος όπου χρησιμοποιήθηκαν πάστες διαμαντιού. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε μαγνητο-οπτικό μικροσκόπιο Kerr χρησιμοποιώντας εστίαση 50μm και μαγνητικό πεδίο -1,6 mT. Ελήφθησαν εικόνες με χρήση κάμερας στο μικροσκόπιο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως εξαιτίας της λείανσης της ύπαρξης του πολυμερούς αλλά κυρίως της λεπτής κοκκομετρίας της μαγνητικής σκόνης, οι μαγνητικοί τομείς δεν ήταν εύκολο να διακριθούν.





Σχήμα 4.18. Εικόνες μαγνητο-οπτικού μικροσκοπίου Kerf για το δείγμα με ανισοτροπική μαγνητική σκόνη NdFeB και PLA ως συνδετικό παράγοντα.

Στους συνδεδεμένους μαγνήτες δεν παρατηρούνται εύκολα μαγνητικοί τομείς, αποτελείται από κόκκους χιλιοστών μαγνητικής σκόνης αναμεμιγμένους με πολυμερές. Έτσι η παρατήρησή τους καθίσταται δύσκολη. Παρόλα αυτά, παρατηρήσαμε την δημιουργία τομέων οι οποίοι είναι πολύπλοκοι όπως αναμενόταν για έναν πολυκρυσταλλικό μαγνήτη[97]. Ανάλογα με την αλλαγή πόλωσης του φωτός, έχουμε και τη δημιουργία πιο σκούρων ή πιο ανοιχτόχρωμων περιοχών.



Σχήμα 4.19. Οι μαγνητικοί τομείς ανάλογα με την αλλαγή της μαγνήτισης.

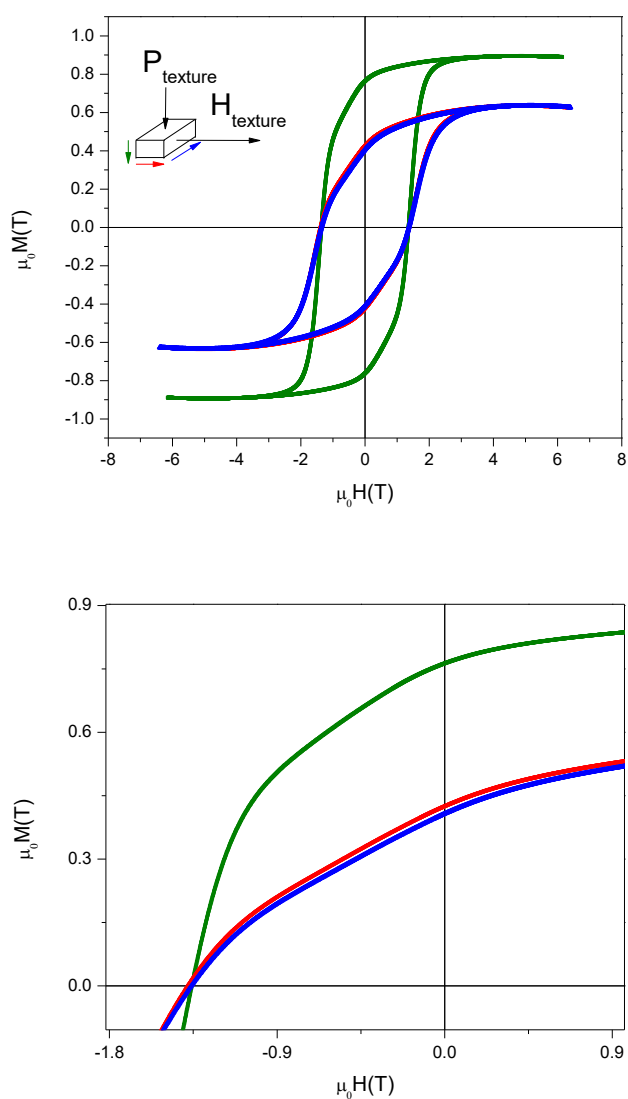
Οι περιοχές αυτές απεικονίζουν των προσανατολισμό νέος μαγνητικού τομέα, ο οποίος αποτελείται από πληθώρα μαγνητικών ροπών προσανατολισμένες ως προς μια κατεύθυνση. Συμπερασματικά, παρατηρήσαμε μια μαγνητική υφή (texturing) ως προς την δύναμη της κατεύθυνσης που επηρέασε περισσότερο τις μαγνητικές ροπές του μαγνήτη. Οι ενέργειες που επηρεάζουν τη δομή των μαγνητικών τομέων είναι:

$$E_{\Sigma} = E_{\text{ανταλλαγής}} + E_{\text{ανισοτροπίας}} + E_{\text{πίεσης}} + E_{\text{μαγνητοσυστολής}} + E_{\text{πεδίου}} \quad (4.5)$$

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας που επηρέασε τους μαγνητικούς τομείς ακολούθησε η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του υλικού.

4.4.2 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων ως προς τους τρεις άξονες με μαγνητομετρία παλμικού πεδίου

Για τον προσδιορισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων του υλικού, χρησιμοποιήθηκε μαγνητόμετρο παλμικού πεδίου. Κατά αυτόν τον τρόπο δεν χρειάστηκε κάποια επεξεργασία το δείγμα αλλά ούτε και να τεμαχιστεί σε μικρότερα κομμάτια. Για να προσδιοριστεί ποια ενέργεια επηρέασε περισσότερο τη μαγνήτιση του δοκιμίου, μετρήθηκε ο βρόγχος υστέρησης ως προς τους τρεις άξονες.



Σχήμα 4.20. Βρόγχοι υστέρησης ως προς τους τρεις άξονες για τον προσδιορισμό του εύκολου άξονα μαγνήτισης του ανισοτροπικού δείγματος.

Μετρήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες ως προς τον άξονα εφαρμογής της πίεσης, το άξονα εφαρμογής του πεδίου, ο οποίος ήταν κάθετος στην διεύθυνση της πίεσης και τέλος στον κάθετο άξονα του πεδίου. Οι τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου αλλά και της μέγιστης πυκνότητας ροής φαίνονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5. Τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου και της μέγιστης πυκνότητας ροής για τους βρόγχους που αντιστοιχούν στους τρεις άξονες του ανισοτροπικού δείγματος.

Axis	$H_c(T)$	$M_r(T)$	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
Green	1,357	0,763	95,15
Red	1,378	0,425	29,69
Blue	1,362	0,408	27,32

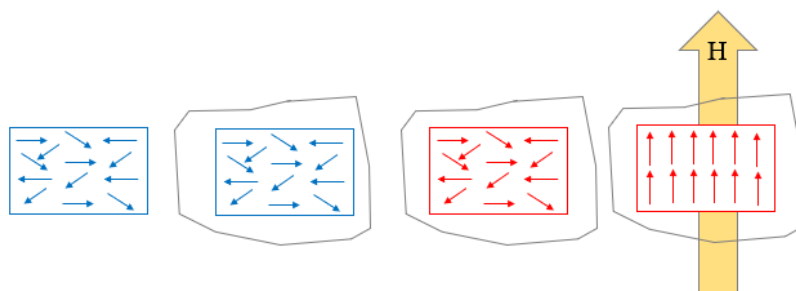
Παρατηρείται ότι και στις τρεις διευθύνσεις οι βρόγχοι υστέρησης του ίδιου δείγματος, είναι διαφορετικοί. Αυτό οφείλεται στην ανισοτροπία του δείγματος. Η παραμένουσα μαγνήτιση στην κατεύθυνση της πίεσης (πράσινος βρόγχος) είναι πολύ μεγαλύτερη από τους άλλους δύο άξονες. Αυτό σημαίνει πως η πίεση συνέβαλλε περισσότερο στην ύπαρξη μαγνητικής τάξης και άρα ο εύκολος άξονας μαγνήτισης είναι αυτός που εφαρμόστηκε η πίεση κατά την θερμή συμπίεση του δοκιμίου. Το συνεκτικό πεδίο όπως αναμενόταν δεν άλλαξε σε κανέναν από τους τρεις άξονες.

Με σκοπό να διερευνηθεί εάν είναι δυνατόν να αλλάξει ο εύκολος άξονας μαγνήτισης, δηλαδή να επαναπροσανατολιστούν οι μαγνητικές ροπές, ακολουθήθηκε η παρακάτω διεργασία. Αρχικά το δείγμα καλύφθηκε με ένα μη μαγνητικό υλικό, τσιμέντο ψευδαργύρου, ώστε να μη χάσει το σχήμα του κατά τη διάρκεια της διεργασίας.



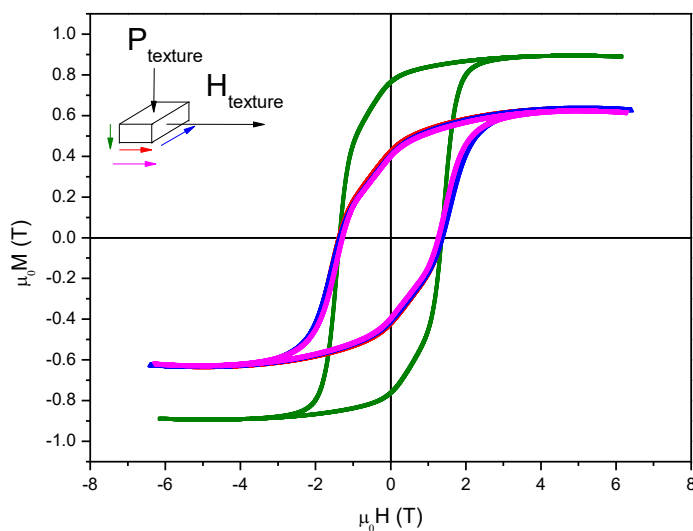
Σχήμα 4.21. Ανισοτροπικό δείγμα καλυμμένο τσιμέντο ψευδαργύρου, με σκοπό την προστασία του σχήματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και επαναπροσανατολισμού των διπόλων.

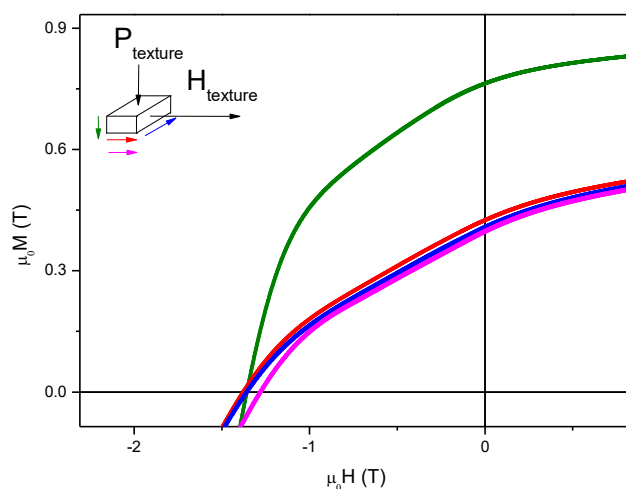
Έπειτα τοποθετήθηκε στο μαγνητόμετρο παλμικού πεδίου και θερμάνθηκε στους 160°C ώστε να μειωθεί το ιξώδες του πολυμερούς και να είναι πιο εύκολο στα μαγνητικά δίπολα να στραφούν ως προς μια άλλη κατεύθυνση με την εφαρμογή υψηλού μαγνητικού πεδίου. Τέλος εφαρμόστηκε μαγνητικός παλμός παράλληλος στο μαγνητικό πεδίο που είχε εφαρμοστεί κατά την διεργασία θερμής συμπίεσης του δείγματος, περίπου 7 T και μετρήθηκαν ξανά οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού ως προς των δύσκολο άξονα μαγνήτισης.



Σχήμα 4.22. Αναπαράσταση της διεργασίας επαναπροσανατολισμού διπόλων στο ανισοτροπικό δείγμα με συνδετικό παράγοντα PLA

Μετρήθηκε ξανά ο βρόγχος υστέρησης του άξονα που είναι παράλληλος του μαγνητικού πεδίου που είχε εφαρμοστεί αρχικά, και φαίνεται η σύγκριση αυτής της διαδικασίας στο Σχήμα 4.23 όπου απεικονίζεται η μαγνητική τάξη στη διεύθυνση του πεδίου. Όπως παρατηρείται υπάρχει διαφοροποίηση από την πρωταρχική μέτρηση.





Σχήμα 4.23. Σύγκριση του βρόγχου υστέρησης δύσκολου άξονα μαγνήτισης παράλληλου με το μαγνητικό πεδίο και έπειτα από την διεργασία θέρμανσης με σκοπό τον επαναπροσανατολισμό των διπόλων.

Μία σύγκριση των τιμών του συνεκτικού πεδίου, της παραμένουσας μαγνήτισης και της μέγιστης πυκνότητας ροής, αναγράφεται στον Πίνακα 4.6. Έπειτα από την διεργασία του επαναπροσανατολισμού των διπόλων δεν παρατηρήσαμε μεγάλη διαφοροποίηση των τιμών. Αυτό ίσως οφείλεται στη μικρή διάρκεια του μαγνητικού παλμού, όπου τα δίπολα δεν είχαν τον χρόνο να επαναπροσανατολιστούν πλήρως. Επιπρόσθετα, το ιξώδες του πολυμερούς δεν διευκόλυνε την κίνηση των μαγνητικών διπόλων.

Πίνακας 4.6. Σύγκριση των τιμών της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου και της μέγιστης πυκνότητας ροής για τους βρόγχους που αντιστοιχούν στους τρεις άξονες του ανισοτροπικού δείγματος και τον βρόγχο υστέρησης επαναπροσανατολισμού των διπόλων.

Άξονας	H_c (T)	M_r (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)
Green	1,357	0,763	95,15
Red	1,378	0,425	29,69
Blue	1,362	0,408	27,32
Purple	1,279	0,398	25,70

Η προσπάθεια της κάλυψης του δείγματος με ένα κεραμικό υλικό, ήταν επιτυχής, καθώς έπειτα την διεργασία το δείγμα κράτησε το σχήμα του και δεν υπήρχαν απώλειες κατά τη διεργασία.



Σχήμα 4.24. Διατήρηση σχήματος ανισοτροπικού δείγματος, έπειτα από την κάλυψη του με κεραμικό υλικό.

Τέλος υπολογίστηκε ο βαθμός της μαγνητικής υφής (degree of texture DOT) για ο δείγμα, χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$DOT = \frac{[M_r(\parallel) - M_r(\perp)]}{M_r(\parallel)} \quad (4.6)$$

Όπου $M_r(\parallel)$ η παραμένουσα μαγνήτιση στον παράλληλο άξονα του πεδίου και $M_r(\perp)$ η παραμένουσα μαγνήτιση στον κάθετο άξονα του πεδίου[98].

Έτσι ο υπολογίστηκε ότι ο βαθμός της μαγνητικής υφής είναι 44%.

Κεφάλαιο 5^ο Σύνθεση και χαρακτηρισμός 3D εκτυπωμένων μαγνητών

5.1 Εισαγωγή

Η τεχνική ης τρισδιάστατης εκτύπωση, είναι γνωστή ως προσθετική διαδικασία (Additive manufacturing). Η προσθετική παραγωγή είναι μία τεχνολογία όπου μέσω ψηφιακών δεδομένων δημιουργεί τρισδιάστατα μοντέλα. Η τεχνική αυτή επιτρέπει τη δημιουργία τρισδιάστατων μοντέλων στρώμα-στρώμα. Αφού δημιουργηθεί το πρώτο στρώμα, η ένωση με το επόμενο στρώμα γίνεται είτε με θερμότητα είτε με χημικούς δεσμούς. Το πρόγραμμα σχεδίασης, επιτρέπει τη δημιουργία αντικειμένων με πολύπλοκες δομές[99]. Αυτό το μοναδικό χαρακτηριστικό επιτρέπει την παραγωγή σύνθετων ή εξατομικευμένων εξαρτημάτων απευθείας από το σχεδιασμό χωρίς την ανάγκη παραγωγής δαπανηρών εργαλείων ή φορμών όπως διατρήσεις, μήτρες ή καλούπια χύτευσης και μειώνει την ανάγκη για πολλά συμβατικά στάδια επεξεργασίας[100]. Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι πλέον ευρέως αποδεκτή ως ένα νέο παράδειγμα για το σχεδιασμό και την παραγωγή εξαρτημάτων υψηλής απόδοσης για αεροδιαστημικές, ιατρικές, ενεργειακές και αυτοκινητοβιομηχανικές εφαρμογές[100].

Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μαγνητικού νήματος για την τρισδιάστατη εκτύπωση μόνιμων συνδεδεμένων μαγνητών. Τα πιο διαδεδομένα πολυμερή για την τρισδιάστατη εκτύπωση είναι το PLA (polylactic acid) και το ABS (ακρυλονιτρίλιο-βουταδιενιο-στθρένιο)[101]. Κατά συνέπεια, για την κατασκευή του μαγνητικού νήματος και έπειτα των εκτυπωμένων μόνιμων μαγνητών επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί PLA.

5.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μαγνητικού νήματος

Η παρασκευή 3D εκτυπωμένων μαγνητών έγινε με τη μέθοδο έκχυσης και εναπόθεσης, γι' αυτόν τον λόγο αρχικά έγινε η παραγωγή των μαγνητικών νημάτων. Τα μαγνητικά νήματα παρασκευάστηκαν με τη χρήση εκβολέα. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί εκβολείς, ένας οριζόντιος και ένας κάθετος. Δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι για την παρασκευή νημάτων για λόγους σύγκρισης. Το πρώτο νήμα παρασκευάστηκε τοποθετώντας στον εκβολέα σε μορφή σκόνης το πολυμερές αναμεμιγμένο με τη μαγνητική σκόνη ενώ στο δεύτερο νήμα, το πολυμερές και την μαγνητική σκόνη συμπίεστηκαν σε μορφή pellet πάχους 3-4 mm και έπειτα τοποθετήθηκαν στον εκβολέα.

Για την παραγωγή του πρώτου νήματος, αναμείχθηκε MQP-14-12-20000-070 με κοκκομετρία έως 150μm ιστροπική μαγνητική σκόνη με PLA σε ποσοστό 80% wt και 20% wt αντίστοιχα.. Για την καλύτερη κάλυψη των κενών μεταξύ των κόκκων και συνεπώς την αύξηση της πυκνότητας[72], αναμίχθηκαν οι μαγνητικές σκόνες MQFP-14-12-20000-086 με κοκκομετρία από 13 έως 55μm, MQFP-14-12-20000-088 και MQFP-14-12-20000-089 με κοκκομετρία κάτω των 10μm. Το ποσοστό ανάμιξης των τεσσάρων ήταν 67% έως 150μm, 23% μεταξύ των 13 και 55μm και 10% κάτω των 10μm. Αφού ζυγίστηκαν οι κατάλληλες ποσότητες τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και έγινε η ανάμειξη τους.

Το PLA υποβλήθηκε σε κρυογενική άλεση για την καλύτερη ανάμειξη και ομογενοποίηση με την μαγνητική σκόνη. Τοποθετήθηκαν στον εκβολέα σε μορφή σκόνης και ακολούθησε εξώθηση στους 220°C. Για την παραγωγή αυτού του νήματος χρησιμοποιήθηκε εκβολέας ενός κοχλίου, κατασκευασμένος όπως Σχήμα 6.1 με οριζόντια κεφαλή εξώθησης διαμέτρου 1,75mm.



Σχήμα 5.1. Οριζόντιος extruder για την παραγωγή μαγνητικού νήματος[102].

Για την παραγωγή του δεύτερου νήματος, χρησιμοποιήθηκε MQP-38-14 ανιστροπική σκόνη όπου προμηθεύτηκε από την Magnequench με κοκκομετρία έως 100μm. Η ανιστροπική μαγνητική σκόνη με το PLA αναμίχθηκαν σε ποσοστό 80% wt και 20% wt αντίστοιχα. Το PLA υποβλήθηκε σε κρυογενική άλεση για την καλύτερη ανάμειξη και ομογενοποίηση με την μαγνητική σκόνη. Τοποθετήθηκαν στον εκβολέα αφού πρώτα συμπίεστηκαν σε pellets και ακολούθησε εξώθηση στους 220°C.



Σχήμα 5.2. Συμπιεσμένα Pellets MQA/PLA για εξώθηση.

Για την παραγωγή αυτού του νήματος χρησιμοποιήθηκε extruder ενός κοχλίου, του Σχήματος 6.3 με κάθετη κεφαλή εξώθησης διαμέτρου 6 mm.



Σχήμα 5.3 Κάθετος extruder για την παραγωγή μαγνητικού νήματος[103].

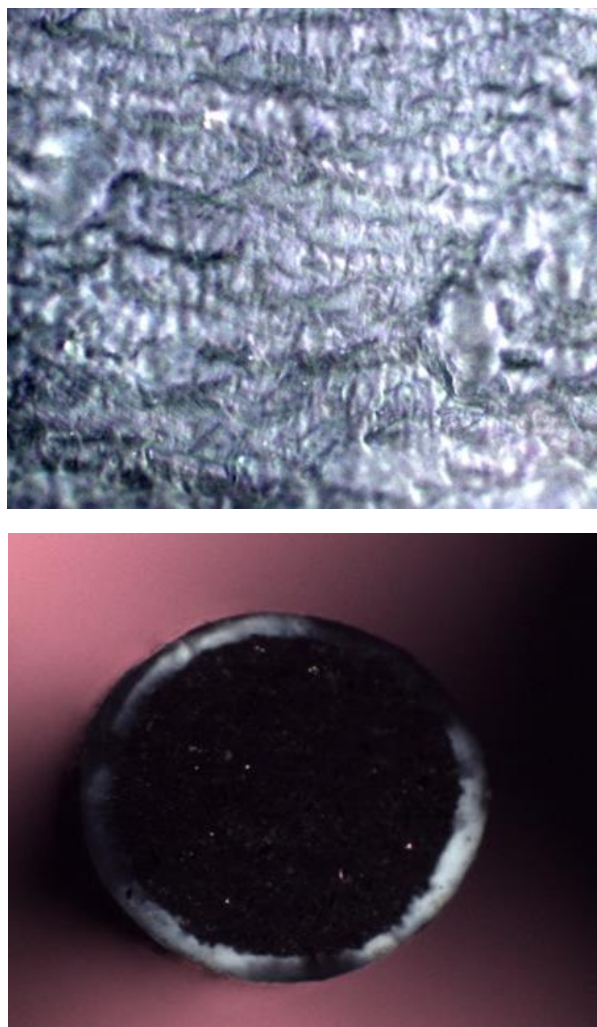
Έπειτα τη διεργασία της εξώθησης των δύο διαφορετικών νημάτων πραγματοποιήθηκε η σύγκριση της δομής της επιφάνειάς τους με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου.

5.3 Σύγκριση μαγνητικών νημάτων με χρήση Οπτικού Μικροσκοπίου

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το οπτικό μικροσκόπιο είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση υπό μεγέθυνση, αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία (α) μία πηγή φωτός (β) έναν συγκεντρωτικό φακό (γ) έναν αντικειμενικό φακό και (δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. Το αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε έναν συγκλίνοντα φακό, πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από τον προσοφθάλμιο φακό, ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και στη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Κατά αυτόν τον τρόπο το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο.

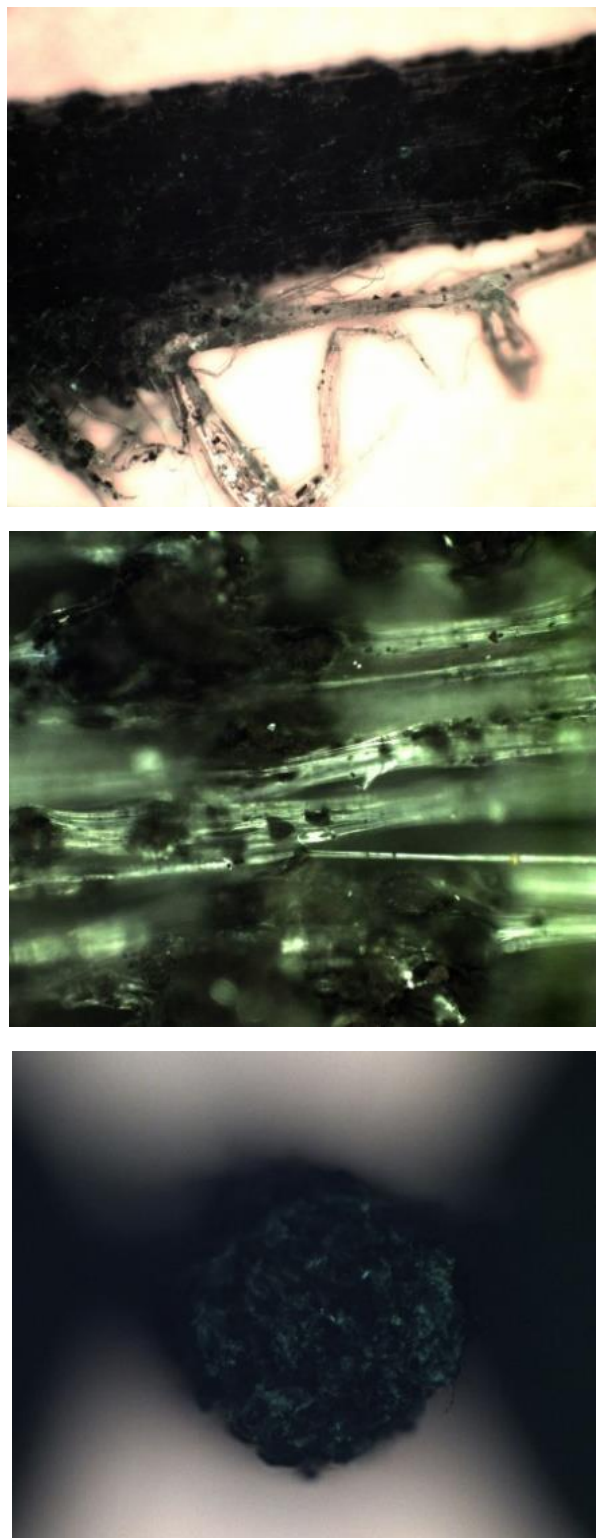
Με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου πραγματοποιήθηκε η παρατήρηση των δύο μαγνητικών νημάτων που παρασκευάστηκαν. Το νήμα που παρασκευάστηκε στον οριζόντιο extruder χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη υφή αν και αρκετά ψαθυρό σε σύγκριση με τα ευέλικτα πολυμερικά νήματα που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη 3D εκτύπωση. Με την προσθήκη υψηλότερου ποσοστού PLA θα επιτυγχάνονταν η επιθυμητή ευελιξία αλλά θα στερούταν σε μαγνητικές ιδιότητες [104]. Επιπρόσθετα η υφή της επιφάνειας του νήματος, εξαρτάται άμεσα από την ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου [85]. Όπως είναι φανερό από τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου, έχει δημιουργηθεί μια επιφάνεια η οποία αποτελείται κυρίως από πολυμερές και καλύπτει την μαγνητική σκόνη. Η διάμετρος όλου του νήματος ήταν από 1,75 mm έως 1,80 mm, γεγονός που βοήθησε στην τρισδιάστατη εκτύπωση μόνιμων μαγνητών.





Σχήμα 5.4. Απεικόνιση μαγνητικού νήματος, αποτελούμενο από MQP ισοτροπική σκόνη και PLA, κατασκευασμένο με οριζόντιο extruder.

Το νήμα παρασκευασμένο με τον κάθετο extruder διέφερε σημαντικά από το νήμα παρασκευασμένο με τον οριζόντιο. Αυτό οφείλεται κυρίως στη διάμετρο του στομίου όπου ήταν 6 mm. Ένα νήμα για την τρισδιάστατη εκτύπωση πρέπει να είναι από 1.75 mm έως 1.8 mm. Στα πολυμερικά νήματα και με την χρήση του κάθετου extruder αυτό επιτυγχάνεται τραβώντας το νήμα τη στιγμή που εξωθείται από την κεφαλή και από τα 6 mm μπορεί να επιτευχθεί διάμετρος των 1.8 mm. Στην προκύπτουσα περίπτωση η ανάμιξη του πολυμερούς με τη μαγνητική σκόνη, με ποσοστό πολυμερούς 20% wt, δημιούργησε ένα ψαθυρό υλικό στο οποίο ασκώντας του εφελκυστική δύναμη για να επιτευχθεί η επιθυμητή διάμετρος, κατέστρεψε την ομοιογενή υφή και δημιουργήθηκαν ίνες πολυμερούς. Το πολυμερές δεν κάλυψε με ομοιόμορφο τρόπο την μαγνητική σκόνη, αλλά αντιθέτως αποκόπηκε από αυτήν. Κατά αυτόν τον τρόπο η μέτρηση της διαμέτρου ήταν αδύνατη.

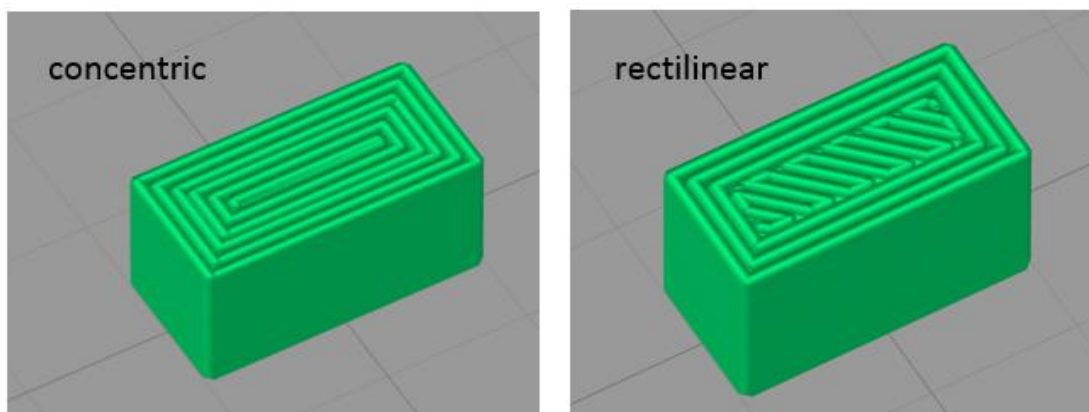


Σχήμα 5.5. Απεικόνιση μαγνητικού νήματος, αποτελούμενο από MQA ανισοτροπική σκόνη και PLA, κατασκευασμένο σε κάθετο extruder.

Το νήμα αυτό ήταν αδύνατο να χρησιμοποιηθεί σε 3D εκτύπωση. Κατά αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιήθηκε το μαγνητικό νήμα της ιστροπική μαγνητική σκόνης κατασκευασμένο με τον οριζόντιο extruder, για την τρισδιάστατη εκτύπωση μόνιμων μαγνητών. Ο Ling Li et. al εκτύπωσαν τρισδιάστατους μαγνήτες χωρίς τη χρήση νήματος, αλλά με απευθείας εκβολή[106]

5.4 Εκτύπωση μόνιμων μαγνητών

Ο τρισδιάστατος εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Builder 3D printer, Code-P West. Οι κεφαλή στην οποία τυπώθηκαν τα δείγματα ήταν διαμέτρου 1.75mm. Δοκιμάστηκαν δύο τρόποι εκτύπωσης των μαγνητών με σκοπό να ερευνηθεί η πυκνότητα. Τα σχέδια των δοκιμών κατασκευάστηκαν με κατάλληλο λογισμικό και η μορφή των δοκιμών φαίνεται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6. Εικόνες CAD των δοκιμών, με διαφορετικά μοτίβα εκτύπωσης.

Οι παράμετροι εκτύπωσης για κάθε δείγμα φαίνεται στον Πίνακα 5.1 και η τελική πυκνότητα τους η οποία υπολογίστηκε από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Το νήμα ήταν αρκετά ψαθυρό εξαιτίας του υψηλού ποσοστού μαγνητικής σκόνης. Συνεπώς η εκτύπωση των δειγμάτων ήταν αρκετά απαιτητική καθώς το νήμα εισερχόταν χειροκίνητα στον εκτυπωτή, διότι εάν πραγματοποιούνταν από το αυτόματο σύστημα του εκτυπωτή το νήμα θα θραύονταν.



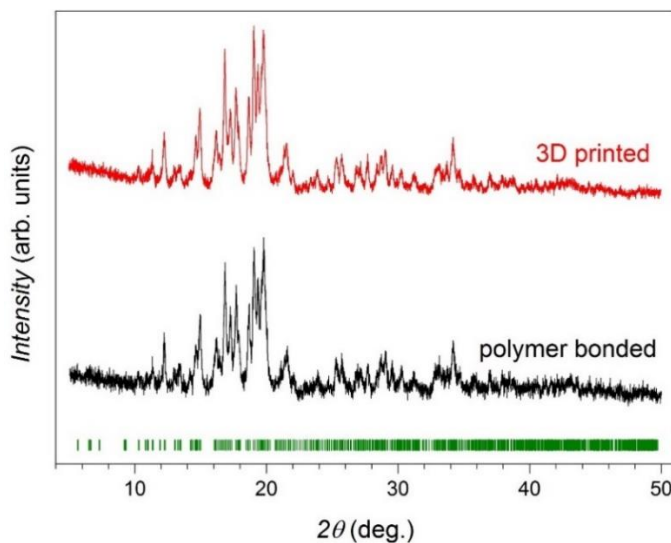
Σχήμα 5.7. Απεικόνιση εκτυπωμένου μαγνητικού δείγματος.

Πίνακας 5.1. Παράμετροι εκτύπωσης και πυκνότητα κάθε δείγματος.

<i>Δείγμα</i>	<i>MQP (wt.%)</i>	<i>Ύψος στρώματος (mm)</i>	<i>Θερμ. εκτύπωσης (°C)</i>	<i>Παράμετροι εκτύπωσης</i>	<i>Πυκνότητα (g/cm³)</i>
3D concentric	80	0,15	230	Extrusion width 0,52 mm	3,4
3D rectilinear	80	0,1	230	Infill concentric Extrusion width 0,48 mm Infill rectilinear	3,5

5.5 Περίθλαση ακτίνων X των 3D εκτυπωμένων μαγνητών

Τα 3D εκτυπωμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X για να πιστοποιηθεί η τετραγωνική τους δομή και να τακτοποιηθεί η ύπαρξη τυχόν οξειδίων πριν και μετά την εκτύπωση τους. Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν και προετοιμάστηκαν κατάλληλα ώστε η προσκόπουσα σκόνη να τοποθετηθεί σε κατάλληλη βάση και έπειτα σε XRD μηχανήμα. Το XRD που χρησιμοποιήθηκε αποτελούταν από πηγή Mo Kα1. Τα περιθλασιογράμματα πριν και μετά την εκτύπωση φαίνονται στο Σχήμα 5.8.

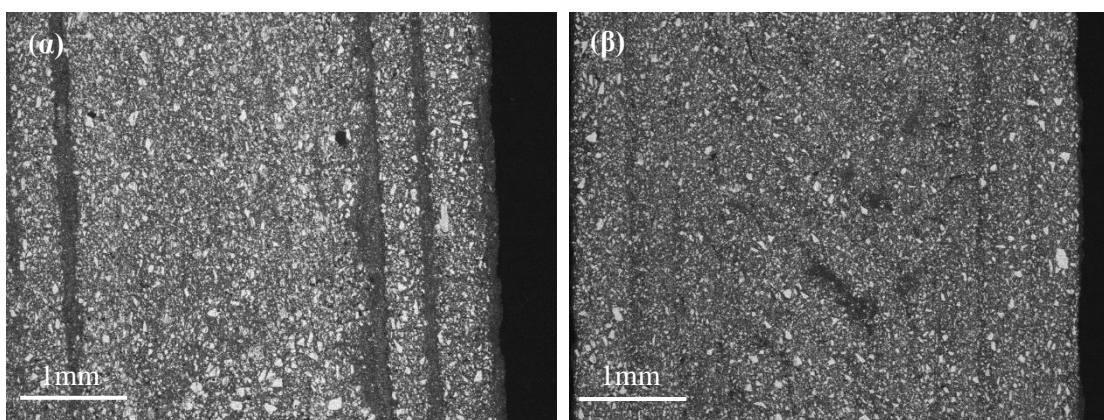
**Σχήμα 5.8.** Περιθλασιογράμματα ακτίνων X του μαγνητικού νήματος και του 3D εκτυπωμένου μαγνήτη.

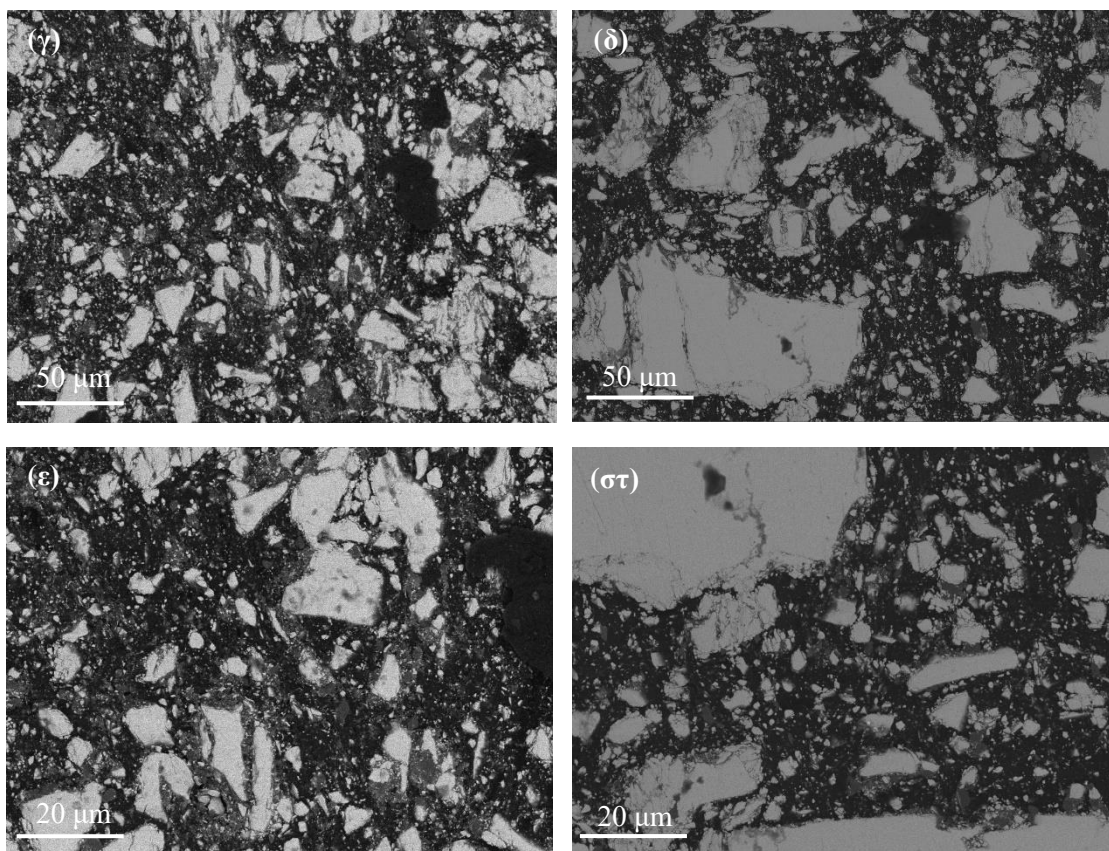
Πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των κορυφών ακτίνων X με Rietvelt analysis για την ταυτοποίηση των κορυφών. Όπως φαίνεται από τα περιθλασιογράμματα και τις θέσεις Bragg, η φάση Nd₂Fe₁₄B είναι σταθερή και στις δύο περιπτώσεις. Δεν παρατηρούνται οξείδια από τις υψηλές

θερμοκρασίες στις οποίες υποβλήθηκε η μαγνητική σκόνη. Επομένως ούτε κατά τη διάρκεια της εξώθησης του νήματος αλλά ούτε και κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης η μαγνητική σκόνη επηρεάστηκε από την θερμοκρασία.

5.6 Χαρακτηρισμός 3D εκτυπωμένων μαγνητών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

Ακολουθούνται τρία βήματα έτσι ώστε να προετοιμαστούν κατάλληλα τα δείγματα για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αρχικά ο εγκιβωτισμός, όπου αφού στερεοποιείται ένα μικρό κομμάτι από το δείγμα σε καλούπι, εναποτίθεται ρητίνη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια επιφάνεια γύρω από το δείγμα για να διευκολυνθεί το επόμενο βήμα της λείανσης. Στη λείανση, σκοπός είναι η δημιουργία μίας λείας επιφάνειας του δείγματος. Έτσι χρησιμοποιούνται χαρτιά λείανσης με διάφορες σκληρότητες, ξεκινώντας από τα πιο τραχιά έως ότου δημιουργηθεί μια λεία επιφάνεια σαν καθρέφτης. Ακολουθεί η στίλβωση όπου χρησιμοποιούνται πάστες διαμαντιού για να στίλβωθεί το δείγμα[83]. Έπειτα από αυτή την επεξεργασία που ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα, τοποθετήθηκαν σε κατάλληλες μεταλλικές βάσεις. Καθώς είναι αγώγιμα εξαιτίας του NdFeB, δεν χρειάστηκε η επιχρύσωση τους για να άγουν πιο εύκολα την δέσμη ηλεκτρονίων. Η λήψη των εικόνων για την κατανόηση της μορφολογίας των δειγμάτων δεν έγινε σε μεγάλο βάθος καθώς τα πολυμερή είναι ευαίσθητα στην ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων[84]. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TESCAN VEGA 3 και ελήφθησαν εικόνες στο 1 mm, 50 μm και 20 μm.





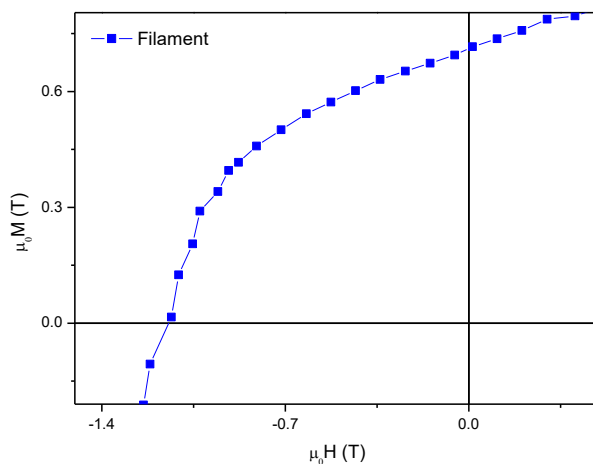
Σχήμα 5.9. Εικόνες SEM των τρισδιάστατων εκτυπωμένων μόνιμων μαγνητών.

Οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έδειξαν ομοιομορφία της κατανομής του πολυμερούς με τη μαγνητική σκόνη. Διαπιστώθηκε το υψηλό πορώδες και η μη ομοιογενής κάλυψη των στρωμάτων κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης. Γεγονός που πιστοποιείται από τις χαμηλές τιμές της πυκνότητας των δειγμάτων. Δεν υπήρξε διαφορά μεταξύ των δύο διαφορετικών τρόπων εκτύπωσης. Καθώς η πυκνότητα δεν άλλαξε και η κάλυψη τυχόν κενών έμεινε ίδια.

5.7 Προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων 3D εκτυπωμένων μαγνητών

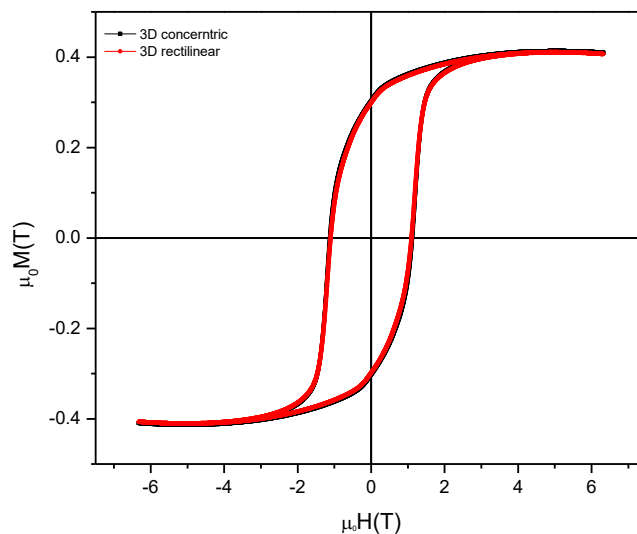
Οι μαγνητικές ιδιότητες των εκτυπωμένων μαγνητών πραγματοποιήθηκαν με μαγνητόμετρο παλμικού πεδίου. Χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του βρόγχου υστέρησης των δειγμάτων. Με τη χρήση του μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των βρόγχων υστέρησης των εκτυπωμένων δειγμάτων αλλά και του νήματος πριν την εκτύπωση, τα δείγματα δεν χρειάστηκε να κοπούν σε μικρότερα κομμάτια. Έτσι χρησιμοποιώντας μαγνητόμετρο παλμικού πεδίου, τα δείγματα μετρήθηκαν χωρίς κάποια επεξεργασία και η λήψη των μαγνητικών ιδιοτήτων έγινε σε λιγότερο χρόνο.

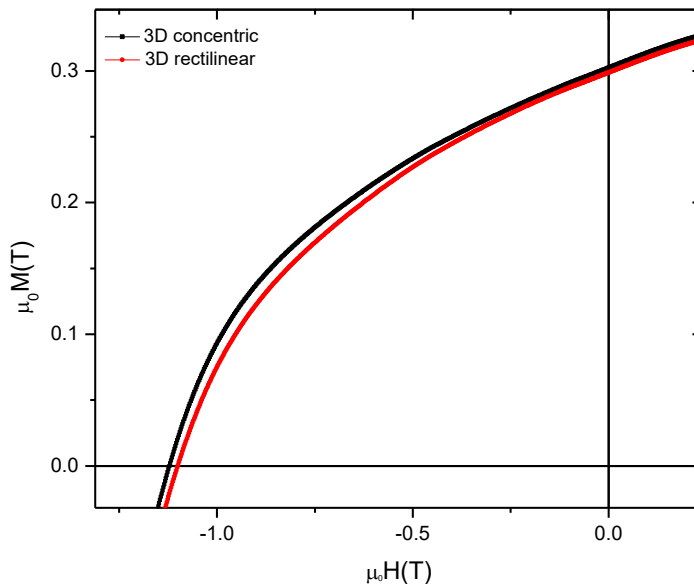
Αρχικά μετρήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες του μαγνητικού νήματος, μετά την εξώθηση του. Ο βρόγχος υστέρησης φαίνεται στο Σχήμα 5.10. Η παραμένουσα μαγνήτιση του νήματος είναι $M_r = 0,716$ T, το συνεκτικό πεδίο $H_c = 1,16$ T και τέλος υπολογίστηκε η μέγιστη πυκνότητα ροής $(BH)_{max} = 79,92$ kJ/m³.



Σχήμα 5.10. Βρόγχος υστέρησης του μαγνητικού νήματος με ισοτροπική MQP μαγνητική σκόνη.

Έπειτα την εκτύπωση των μαγνητών με διαφορετικά μοτίβα εκτύπωσης, μετρήθηκαν οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Όπως μπορεί να γίνει ξεκάθαρα αντιληπτό, οι εκτυπωμένοι μαγνήτες στερούν σε παραμένουσα μαγνήτιση, σε σχέση με το μαγνητικό νήμα, όπου είναι η διπλάσια τιμή.





Σχήμα 5.11. Βρόγχοι υστέρησης των εκτυπωμένων τρισδιάστατων μαγνητών, κατασκευασμένους με το μαγνητικό νήμα ισοτροπικής μαγνητικής σκόνης.

Πίνακας 5.2. Τιμές της παραμένουσας μαγνήτισης, του συνεκτικού πεδίου και της μέγιστης πυκνότητας ροής για τους βρόγχους που αντιστοιχούν στους εκτυπωμένους μαγνήτες και στο μαγνητικό νήμα.

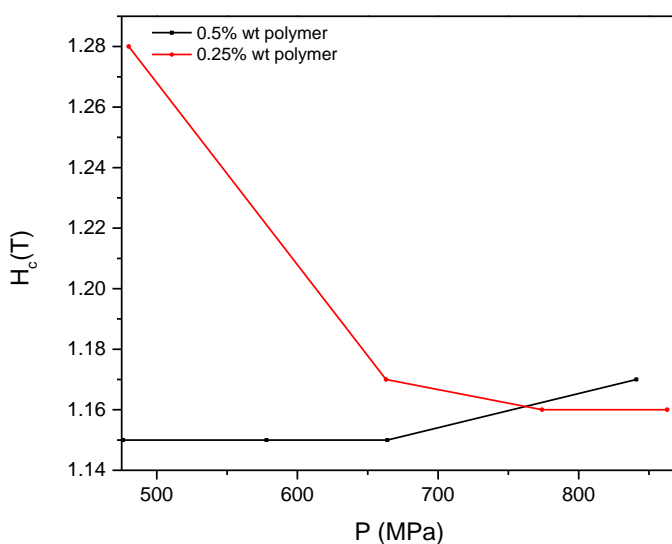
<i>Δείγμα</i>	$M_r(T)$	$H_c(T)$	$BH_{max} (kJ/m^3)$
3D concentric	0,302	1,1214	16,28
3D rectilinear	0,299	1,1001	15,89
Filament	0,716	1,16	79,92

Η μειωμένη τιμή της παραμένουσας μαγνήτισης των τρισδιάστατων εκτυπωμένων δειγμάτων, οφείλεται κυρίως στην χαμηλή πυκνότητά τους. Καθώς η παραμένουσα μαγνήτιση εξαρτάται από την πυκνότητα του δείγματος. Κατά συνέπεια και η μέγιστη πυκνότητα μαγνήτισης είναι σημαντικά μειωμένη. Το συνεκτικό πεδίο δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα καθώς είναι ενδογενής ιδιότητα του υλικού.

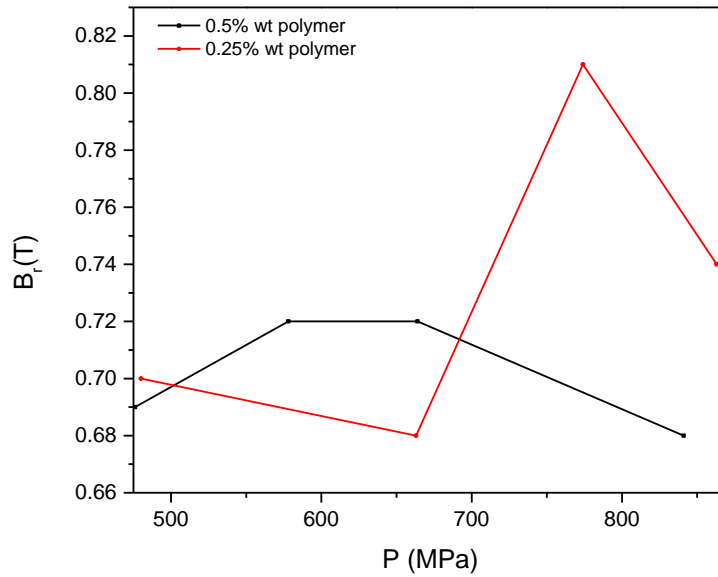
Κεφάλαιο 6^ο Σύγκριση συνδεδεμένων και 3D εκτυπωμένων μαγνητών - Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, αρχικά μελετήθηκε η πυκνότητα των συνδεδεμένων μαγνητών με πολυμερές ως συνδετικό παράγοντα και έπειτα οι μαγνητικές ιδιότητες. Στο πρώτο μέρος παράχθηκαν συνδεδεμένοι μαγνήτες με τη μέθοδο της χύτευσης και συμπίεσης ενώ στο δεύτερο μέρος παράχθηκαν μόνιμοι συνδεδεμένοι μαγνήτες με τρισδιάστατη εκτύπωση.

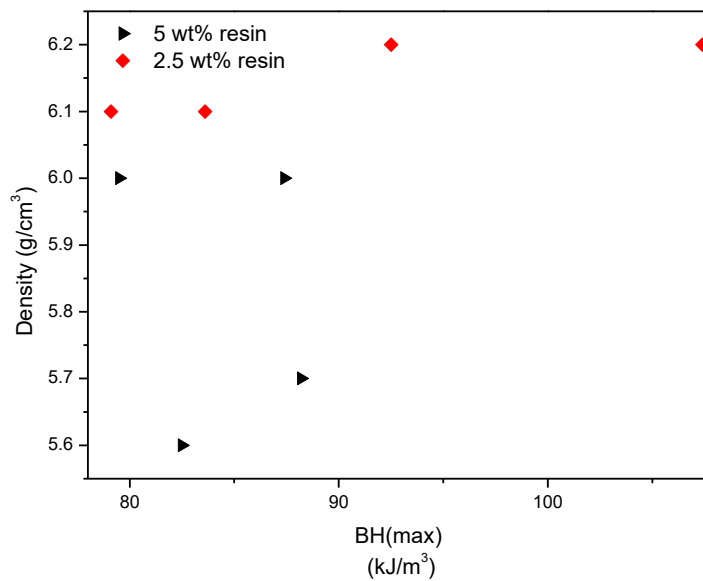
Οι ιδιότητες των συνδεδεμένων μαγνητών επηρεάζονται σημαντικά από την πυκνότητα[107], γι' αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια αύξησης της πυκνότητας. Ωστόσο, η μαγνητικές ιδιότητες των συνδεδεμένων μαγνητών μειώνονται, καθώς η αναλογία της μαγνητικής σκόνης σε ένα μαγνήτη μειώνεται από τον συνδετικό παράγοντα. Οι σκόνες συνήθως είναι στη μορφή λεπτών πλακιδίων και έτσι υπάρχουν κενά κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης, τα οποία δεν εξαφανίζονται από την υψηλή συμπίεση[108]. Οι συνδεδεμένοι μαγνήτες με εποξειδική ρητίνη εμφάνισαν αύξηση της πυκνότητας με τη χρήση λιγότερου πολυμερούς αλλά και την αύξηση της πίεσης. Το συνεκτικό πεδίο δεν άλλαξε δραστικά με την αύξηση της πίεσης αλλά δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στην παραμένουσα μαγνήτιση των μαγνητών με 5 wt. % εποξειδική ρητίνη. Παρατηρήθηκαν αυξομειώσεις στην παραμένουσα μαγνήτιση των δειγμάτων με 2.5 wt. % εποξειδική ρητίνη αλλά συγκριτικά με τη βιβλιογραφία οι τιμές της μαγνήτισης ήταν υψηλές[68,109]. Επιπρόσθετα η αύξηση της πυκνότητας των δειγμάτων με 2.5 wt. % εποξειδική ρητίνη απέδωσε αύξηση στην μέγιστη πυκνότητα ροής.



Σχήμα 6.1. Συνεκτικό πεδίο συναρτήσεως της πίεσης των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη.

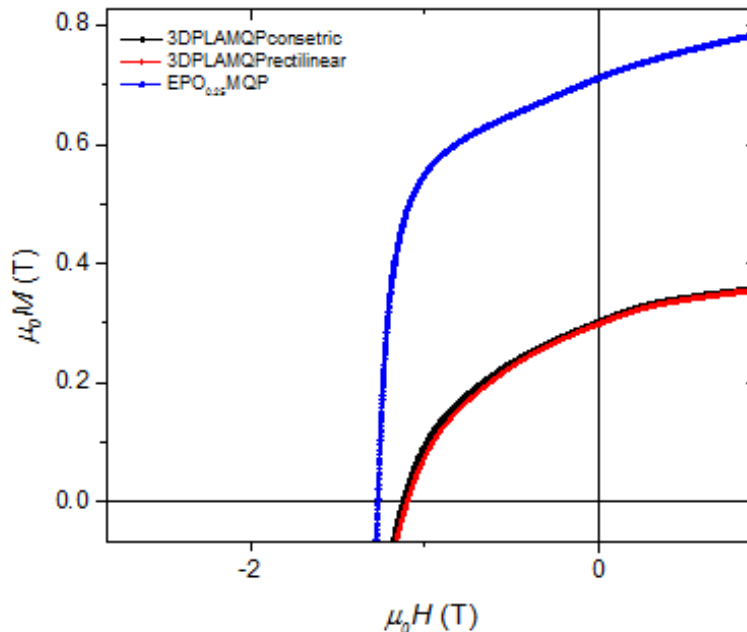


Σχήμα 6.2. Παραμένουσα μαγνήτιση συναρτήσει της πίεσης των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη.



Σχήμα 6.3. Πυκνότητα συναρτήσει της μέγιστης πυκνότητας ροής των συνδεδεμένων μαγνητών με εποξειδική ρητίνη.

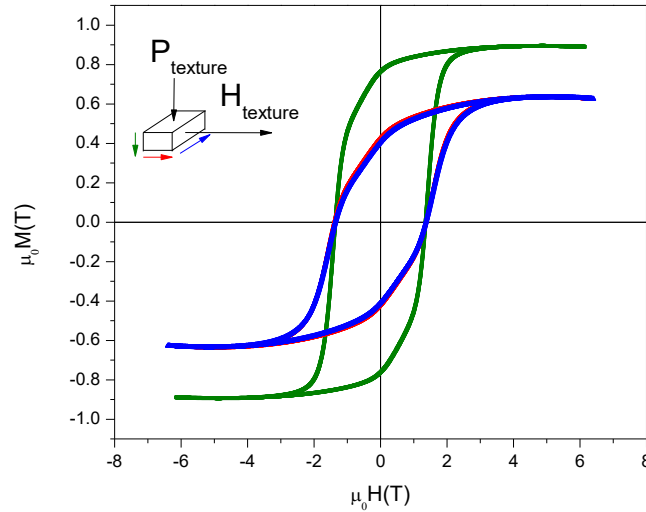
Όσον αφορά την πυκνότητα, ήταν αναμενόμενο οι συνδεδεμένοι μαγνήτες παρασκευασμένοι με την μέθοδο χύτευσης και συμπίεσης να έχουν αισθητά μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας συγκριτικά με τους 3D εκτυπωμένους μαγνήτες. Στους 3D εκτυπωμένους μαγνήτες, το πολυμερές κάλυπτε μεγαλύτερο όγκο του υλικού με αποτέλεσμα να μειώνει την πυκνότητα του. Επιπρόσθετα, η μέθοδος της συμπίεσης και κυρίως της συμπίεσης με ταυτόχρονη χρήση θέρμανσης, αυξάνει σημαντικά την πυκνότητα καθώς το περίσσιο πολυμερές με την συμπίεση απομακρύνεται από τον συνολικό όγκο του δείγματος και το υπόλοιπο επικαλύπτει και συνδέει τους κόκκους μαγνητικής σκόνης, καλύπτοντας κενά μεταξύ των κόκκων και μειώνοντας το πορώδες. Οι μαγνητικές ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από την πυκνότητα. Στους 3D εκτυπωμένους μαγνήτες παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της παραμένουσας μαγνήτισης και της μέγιστης πυκνότητας ροής.



Σχήμα 6.4. Σύγκριση παραμένουσας μαγνήτισης και συνεκτικού πεδίου των 3D εκτυπωμένων μαγνητών με τους συνδεδεμένους μαγνήτες με εποξειδική ρητίνη.

Παρόλα αυτά, η παραγωγή του μαγνητικού νήματος σε σχέση με την δομή της επιφάνειας του και τις μαγνητικές ιδιότητες, βοήθησε σημαντικά την εκτύπωση. Καθώς η συντηγμένη μέθοδος εναπόθεσης (Fused deposition method) είναι από τις πιο κοινές για την παραγωγή νημάτων και έπειτα την εκτύπωση τρισδιάστατων εκτυπωμένων μαγνητών, η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την δομή του νήματος που θα χρησιμοποιηθεί[110].

Τέλος επιτεύχθηκε ο μαγνητικός προσανατολισμός [111] των ανισοτροπικών δειγμάτων με την χρήση μαγνητικού πεδίου κατά τη διάρκεια της συμπίεσης. Ωστόσο διαπιστώθηκε ότι η δύναμη της πίεσης και όχι του πεδίου συνέφερε σημαντικότερα στον προσανατολισμό των διπόλων.



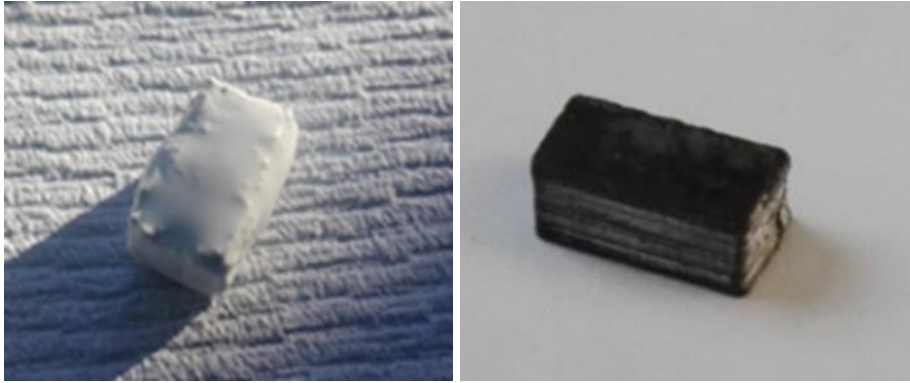
Σχήμα 6.5. Βρόγχοι υστέρησης ως προς τους τρεις άξονες για τον προσδιορισμό του εύκολου άξονα μαγνήτισης του ανισοτροπικού δείγματος.

Επιπρόσθετα, ο βαθμός της μαγνητικής υφής (degree of texture DOT) για ο δείγμα υπολογίστηκε, χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$DOT = \frac{[M_r(\parallel) - M_r(\perp)]}{M_r(\parallel)} \quad (4.6)$$

Όπου $M_r(\parallel)$ η παραμένουσα μαγνήτιση στον παράλληλο άξονα του πεδίου και $M_r(\perp)$ η παραμένουσα μαγνήτιση στον κάθετο άξονα του πεδίου[98]. Διαπιστώθηκε ότι ο βαθμός της μαγνητικής υφής επιτεύχθηκε να είναι 44%.

Ωστόσο η προσπάθεια αλλαγής του προσανατολισμού των διπόλων δεν απέδωσε, καθώς ο σύντομος μαγνητικός παλμός σε σχέση με το ιξώδες του πολυμερούς δεν διευκόλυνε τον προσανατολισμό των διπόλων. Βέβαια η κάλυψη του δείγματος με μη μαγνητικό υλικό (τσιμέντο ψευδαργύρου) βοήθησε στη διατήρηση του σχήματος.



Σχήμα 6.6. Διατήρηση του σχήματος μετά την θερμή διαδικασία επαναπροσανατολισμού των διπόλων.

Κεφάλαιο 7^ο Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Όπως έγινε αντιληπτό στα προηγούμενα κεφάλαια, οι μόνιμοι συνδεδεμένοι μαγνήτες Nd₂Fe₁₄B αποτελούν έναν από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς στην τεχνολογία των μόνιμων μαγνητών. Τα ελκυστικά χαρακτηριστικά τους, υψηλές μαγνητικές ιδιότητες, καλές μηχανικές αντοχές αλλά και η εύκολη μορφοποίηση σχήματος τους καθιστά από τους ευρέως μελετημένους μαγνήτες με συνεχείς βελτιώσεις. Η βελτιστοποίηση τους αφορά όχι μόνο την πυκνότητα και τις μαγνητικές τους ιδιότητες αλλά και της μηχανικές ιδιότητες. Για τη βελτιστοποίηση τους θα μπορούσε να ερευνηθούν περαιτέρω:

- ◆ Χρήση διαφορετικών ειδών πολυμερών όπως ABS,PCL,PA,MMA ή ακόμα και διαφορετικών ειδών ρητινών έτσι ώστε να διαπιστωθεί με ποιο πολυμερές γίνεται καλύτερα η σύνδεση μαγνητικών κόκκων και πολυμερούς και συγχρόνως να ερευνηθούν οι θερμικές αντοχές, η διάβρωση αλλά και οι μηχανικές ιδιότητες.
- ◆ Η ανακύκλωση των μόνιμων μαγνητών Nd₂Fe₁₄B[112,113]. Καθώς παγκόσμιες εκτιμήσεις αναφέρουν εξάντληση πηγών 60 μετάλλων και σπάνιων γαιών[50].
- ◆ Χρήση διαφορετικών μαγνητικών σκονών, και εάν είναι εφικτό χωρίς την παρουσία σπάνιων γαιών [114]

Αναφορικά με τη 3D εκτύπωση θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί:

- ◆ Η ελαστικότητα του μαγνητικού νήματος, με τη χρήση κάποιου πλαστικοποιητή αλλά και δοκιμή με διαφορετικά είδη πολυμερών αλλά και αναλογίες μαγνητικών σκονών σε πολυμερές.
- ◆ Το στόμιο του εκβολέα, ώστε να έχει την απαραίτητη διάμετρο για το νήμα και να αποφευχθεί η άσκηση πίεσης που όπως αποδείχθηκε δεν ωφελεί την παραγωγή μαγνητικού νήματος.
- ◆ Η τριδιάστατη εκτύπωση, με χρήση εκτυπωτών με θερμαινόμενη βάση ώστε να διευκολύνει την εκτύπωση

Αναφορές

- [1] J.M.D. Coey, Magnetism and magnetic materials, Cambridge University Press, Cambridge, (2010).
- [2] R.B. Bird, The Feynman lectures on physics, Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, and Matthew Sands, Addison-Wesley, Reading, Mass, Volume I, II (1964); Volume III (1965), AICHE J. 10 (1964) 794–794. doi:10.1002/aic.690100602.
- [3] Molecular Quantum Mechanics | P. W. Atkins, R. S. Friedman (2018).
- [4] W.D. Callister, Materials science and engineering: an introduction, 7th ed, John Wiley & Sons, New York, (2007).
- [5] J. Stöhr, H.C. Siegmann, Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics, Springer, Berlin ; New York, (2006).
- [6] G. Bihlmayer, Density-functional Theory of Magnetism, in: H. Kronmüller, S. Parkin (Eds.), Handb. Magn. Adv. Magn. Mater., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, (2007). doi:10.1002/9780470022184.hmm101.
- [7] R. Skomski, Simple Models of Magnetism, Oxford University Press, (2008).
- [8] N.A. Spaldin, Magnetic Materials Fundamentals and Applications, 2nd ed., University of California, Santa Barbara, (2010).
- [9] Ewing, J.A., Magnetic induction in iron and other metals, (1900).
- [10] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to magnetic materials, 2nd ed, IEEE/Wiley, Hoboken, N.J, (2009).
- [11] Weiss, P, La variation du ferromagnetisme du temperature, (1906).
- [12] L. Neel, Ann. de Physiq.3, 137, (1948).
- [13] S. Chikazumi, C.D. Graham, S. Chikazumi, Physics of ferromagnetism, 2nd ed, Clarendon Press Oxford University Press, Oxford : New York, (1997).
- [14] Magnetic Materials, Classification of Magnetic Materials, (2016).
- [15] Stephen Blundell, Magnetism in Condensed Matter, 1st ed., Department of Physics, University of Oxford, (2001).
- [16] P. Weiss, G. Foex., Le Magnetisme (Magnetism), (Paris, 1926).
- [17] A.P. Malozemoff, J.C. Slonczewski, Magnetic domain walls in bubble materials, Academic Press, New York, (1979).
- [18] W. Heisenberg: Zur Theorie des Ferromagnetismus. (On the theory of ferromagnetism), Z. Phys. 49, 619–636, (1928).
- [19] W. Heisenberg: Zur Theorie der Magnetostriktion und der Magnetisierungskurve. (On the theory of magnetostriction and the magnetization curve), Z. Phys. 69, 287–297 (1931).
- [20] L. v. Hamos, P.A. Thiessen, Uber die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustands fester Korper(Imaging domains of different ferromagnetic state in solid materials), Z. Phys. 71, 442–444, (1931).
- [21] F. Bitter, On inhomogeneities in the magnetization of ferromagnetic materials., Phys. Rev. 38, 1903–1905, (1931).
- [22] F. Bitter, Experiments on the nature of ferromagnetism., Phys. Rev. 41, 507– 515, (1932).
- [23] A. Hubert, R. Schäfer, Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures, Springer, Berlin, New York, (1998).
- [24] L.D. Landau, E. Lifshitz, On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies., Phys. Z. Sowjetunion 8, 153–169, (1935).

- [25] F. Zwicky, Permanent electric and magnetic moments of crystals., Phys. Rev. 38, 1722–1781, (1932).
- [26] F. Bloch, Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika. (On the theory of the exchange problem and the remanence phenomenon of ferromagnets), Z. Phys. 74, 295–335, (1932).
- [27] N.S. Akulov, Zur Theorie der Magnetisierungskurve von Einkristallen. (On the theory of the magnetization curve of single crystals), Z. Phys. 67, 794–807, (1931).
- [28] R. Becker, Zur Theorie der Magnetisierungskurve. (On the theory of the magnetization curve), Z. Phys. 62, 253–269 (1930).
- [29] Kittel C., Physical theory of ferromagnetic domains., Rev. Mod. Phys. 2 1:541-83, (1949).
- [30] P. Langevin, Theory of magnetism, J. Phys. Theor. Appl. 4, 678-693, (1905).
- [31] J. FRENKEL & J. DOEFMAN, Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies, Nature volume 126, pages 274–275, (1930).
- [32] Harvey Brooks, Ferromagnetic Anisotropy and the Itinerant Electron Model, Phys. Rev. 58, 909, (1940).
- [33] Honda, Kotarô Kaya, Seisi, On the Magnetic Properties of Single Crystals of Iron, Nature, Volume 117, Issue 2952, pp. 753-754 (1926).
- [34] J.W. Cable, and E.O. Wollan, ., Phys. Rev., No 165, p. 733, (1968).
- [35] J.P. Jakubovics, Magnetism and magnetic materials, 2. ed, Institute of Materials, London, (1994).
- [36] Bertotti, G., Hysteresis in Magnetism, Academic Press, New York, (1998).
- [37] Yuan, J., Numerical simulation of hysteresis effects in ferromagnetic material with the finite integration technique., Ph.D. Thesis, Technischen Universität Darmstadt, (2005).
- [38] G.P. Zhao, X.L. Wang, Nucleation, pinning, and coercivity in magnetic nanosystems: An analytical micromagnetic approach, Phys. Rev. B. 74 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.012409.
- [39] Allan H.Morrish, The physical principles of Magnetism, IEEE Press Editorial Board, (2001).
- [40] J.P. Liu, Y. Liu and D.J. Sellmyer, Coercivity and exchange coupling in PrCo:Co nanocomposite films, Appl. Phys. 83, (1998).
- [41] Ιωάννης Παναγιωτόπουλος., «Μαγνητικά Υλικά Υπεραγωγοί, Υστέρηση και μηχανισμοί αντιστροφής της μαγνήτισης», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα, (2014).
- [42] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited), J. Appl. Phys. 55 2083–2087, (1984) doi:10.1063/1.333572.
- [43] J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton, W.B. Yelon, Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B, Phys. Rev. B. 29, 4176–4178, (1984). doi:10.1103/PhysRevB.29.4176.
- [44] N.C. Koon, B.N. Das, Crystallization of FeB alloys with rare earths to produce hard magnetic materials (invited), J. Appl. Phys. 55, 2063–2066, (1984) doi:10.1063/1.333568.
- [45] G.C. Hadjipanayis, Magnetic hardening in Zr-substituted 2 : 17 rare-earth permanent magnets, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2091–2093. doi:10.1063/1.333574.
- [46] Fidler, J., On the role of the Nd-rich phases in sintered Nd-Fe-B magnets, IEEE Transactions on Magnetism, 23, 2106-2108, (1987).
- [47] K. Kenji Hiraga Hirabayashi, M.Sagawa, M.Matsuura, Y., A Study of Microstructures of Grain Boundaries in Sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ Permanent Magnet by High-Resolution Electron Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 24, 699-703,(1985).

- [48] B.Davies, R. Mottram, I.Harris, Recent developments in the sintering of NdFeB, *Mater. Chem. Phys.* 67 (2001) 272–281. doi:10.1016/S0254-0584(00)00450-8.
- [49] T.G. Woodcock, O. Gutfleisch, Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets, *Acta Mater.* 59 (2011) 1026–1036. doi:10.1016/j.actamat.2010.10.033.
- [50] O. Gutfleisch, *Magnetic Materials for Energy*, European School of Magnetism, (2013).
- [51] Y. Kaneko, F. Kuniyoshi, N. Ishigaki, Proven technologies on high-performance Nd–Fe–B sintered magnets, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1344–1349. doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.169.
- [52] L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, Preparation and properties of mechanically alloyed rare earth permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 80 (1989) 115–118. doi:10.1016/0304-8853(89)90336-3.
- [53] O.Gutfleisch, I.R. Harris, Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process, *J. Phys. Appl. Phys.* 29 (1996) 2255–2265. doi:10.1088/0022-3727/29/9/006.
- [54] G.C. Hadjipanayis, NATO Advanced Research Workshop on Science and Technology of Bonded Magnets, *Bonded magnets*, Kluwer Academic, Dordrecht, (2003).
- [55] B. N. Turner, R. Strong, S. A. Gold, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling, *Rapid Prototyp. J.* 20 (2014) 192–204. doi:10.1108/RPJ-01-2013-0012.
- [56] Π.Α. Ταραντίλη, Σημειώσεις μαθήματος: “Δυναμικές και Μηχανικές Ιδιότητες Υλικών-Ρεολογία,” ΕΜΠ, Αθήνα, (2016).
- [57] N. Li, S. Huang, G. Zhang, R. Qin, W. Liu, H. Xiong, G. Shi, J. Blackburn, Progress in additive manufacturing on new materials: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 242–269. doi:10.1016/j.jmst.2018.09.002.
- [58] O. Ivanova, C. Williams, T. Campbell, Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges, *Rapid Prototyp. J.* 19 (2013) 353–364. doi:10.1108/RPJ-12-2011-0127.
- [59] I. Hamerton, Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins, *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 67–85. doi:10.1016/S0010-8545(01)00393-9.
- [60] D.R. Askeland, P.P. Fulay, *Essentials of materials science and engineering*, 2nd ed., SI ed, Cengage Learning, Australia ; United States, (2010).
- [61] M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, M.R. Kamal, M.-C. Heuzey, Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 125 (2019) 307–360. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002.
- [62] S. Slomkowski, S. Penczek, A. Duda, Polylactides-an overview, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 436–447. doi:10.1002/pat.3281.
- [63] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 835–864. doi:10.1002/mabi.200400043.
- [64] A. Nugroho, R. Ardiansyah, L. Rusita, I.L. Larasati, Effect of layer thickness on flexural properties of PLA (PolyLactid Acid) by 3D printing, *J. Phys. Conf. Ser.* 1130 (2018) 012017. doi:10.1088/1742-6596/1130/1/012017.
- [65] C. Huber, C. Abert, F. Bruckner, M. Groenefeld, O. Muthsam, S. Schuschnigg, K. Sirak, R. Thanhoffer, I. Teliban, C. Vogler, R. Windl, D. Suess, 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 162401. doi:10.1063/1.4964856.

- [66] J.J. Croat, Production and properties of bonded Nd magnets, in: Rapidly Solidified Neodymium-Iron-Boron Perm. Magn., Elsevier, 2018: pp. 181–223. doi:10.1016/B978-0-08-102225-2.00005-3.
- [67] X.H. Zhang, W.H. Xiong, Y.F. Li, N. Song, Effect of process on the magnetic and mechanical properties of Nd–Fe–B bonded magnets, Mater. Des. 30 (2009) 1386–1390. doi:10.1016/j.matdes.2008.06.062.
- [68] Muljadi, P. Sardjono, Suprapedi, Preparation and Characterization of 5wt.% Epoxy Resin Bonded Magnet NdFeB for Micro Generator Application, Energy Procedia. 68 (2015) 282–287. doi:10.1016/j.egypro.2015.03.257.
- [69] J. Herchenroeder, D. Miller, N.K. Sheth, M.C. Foo, K. Nagarathnam, High performance bonded neodymium magnets using high density compaction, J. Appl. Phys. 109 (2011) 07A743. doi:10.1063/1.3565194.
- [70] M.G. Garrell, A.J. Shih, B.-M. Ma, E. Lara-Curzio, R.O. Scattergood, Mechanical properties of Nylon bonded Nd–Fe–B permanent magnets, J. Magn. Magn. Mater. 257 (2003) 32–43. doi:10.1016/S0304-8853(02)00983-6.
- [71] Magnequench, Leading Magnet Innovation, Material Safety Data Sheet, MQP-14-12-20000-070 Isotropic powder.
- [72] B. Ma, A. Sun, X. Gao, X. Bao, J. Li, H. Lang, Preparation of anisotropic bonded NdFeB/SmFeN hybrid magnets by mixing two different size powders, J. Magn. Magn. Mater. 457 (2018) 70–74. doi:10.1016/j.jmmm.2017.11.097.
- [73] Magnequench, Leading Magnet Innovation, Material Safety Data Sheet, MQFP-14-12-20000-086.
- [74] Magnequench, Leading Magnet Innovation, Material Safety Data Sheet, MQFP-14-12-20000-089.
- [75] Magnequench, Leading Magnet Innovation, Material Safety Data Sheet, MQFP-14-12-20000-088.
- [76] K. Bhoite, G.M. Kakandikar, V.M. Nandedkar, Schatz Mechanism with 3D-Motion Mixer-A Review, Mater. Today Proc. 2 (2015) 1700–1706. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.003.
- [77] D. Skoog, Αρχές της Ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, 2005.
- [78] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer, New York, (2005).
- [79] S. Amelinckx, Handbook of Microscopy II, Germany, (1997).
- [80] H. Fueß, M. Rodewald, V. Buschmann, Handbook of Microscopy, Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry, Z. Für Phys. Chem. 204 (1998) 262–263. doi:10.1524/zpch.1998.204.Part_1_2.262.
- [81] A. Septier, R. Castaing, A.V. Crewe, Electron Optics and Instrumentation, 741.
- [82] C.E. Lyman, J.I. Goldstein, A.D. Romig, P. Echlin, D.C. Joy, D.E. Newbury, D.B. Williams, J.T. Armstrong, C.E. Fiori, E. Lifshin, K.-R. Peters, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy, Springer US, Boston, MA, (1990). doi:10.1007/978-1-4613-0635-1.
- [83] A. Dickman, Polishing and buffing: Theory and practice, Met. Finish. 93 (1995) 34–36. doi:10.1016/0026-0576(95)99364-G.
- [84] O. Guise, C. Strom, N. Preschilla, STEM-in-SEM method for morphology analysis of polymer systems, Polymer. 52 (2011) 1278–1285. doi:10.1016/j.polymer.2011.01.030.
- [85] E.A. Périgo, M.F. de Campos, R.N. Faria, F.J.G. Landgraf, The effects of the pressing step on the microstructure and aging of NdFeB bonded magnets, Powder Technol. 224 (2012) 291–296. doi:10.1016/j.powtec.2012.03.010.

- [86] W.Q. Liu, R.J. Hu, M. Yue, Y.X. Yin, D.T. Zhang, Preparation and properties of isotropic Nd-Fe-B bonded magnets with sodium silicate binder, *J. Magn. Magn. Mater.* 435 (2017) 187–193. doi:10.1016/j.jmmm.2017.04.009.
- [87] D.N. Brown, Z. Chen, P. Guschl, P. Campbell, Developments with melt spun RE-Fe-B powder for bonded magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) e371–e374. doi:10.1016/j.jmmm.2006.01.141.
- [88] S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements*, CRC Press, 2011. doi:10.1201/b10979.
- [89] Magnequench, Leading Magnet Innovation, Material Safety Data Sheet, MQP-S-14-9-20001-070.
- [90] R. Grössinger, Generation, measuring technique and application of pulsed fields, *J. Alloys Compd.* 369 (2004) 5–9. doi:10.1016/j.jallcom.2003.09.112.
- [91] J. Dudding, P.A. Knell, R.N. Cornelius, B. Enzberg-Mahlke, W. Fernengel, R. Grössinger, M. Küpferling, P. Lethuillier, G. Reyne, M. Taraba, J.C. Toussaint, A. Wimmer, D. Edwards, A pulsed field magnetometer for the quality control of permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 242–245 (2002) 1402–1404. doi:10.1016/S0304-8853(01)01247-1.
- [92] R. Grössinger, M. Küpferling, P. Kasperkovitz, A. Wimmer, M. Taraba, W. Scholz, J. Dudding, P. Lethuillier, J.C. Toussaint, B. Enzberg-Mahlke, W. Fernengel, G. Reyne, Eddy currents in pulsed field measurements, *J. Magn. Magn. Mater.* 242–245 (2002) 911–914. doi:10.1016/S0304-8853(01)01324-5.
- [93] I.C. Nlebedim, H. Ucar, C.B. Hatter, R.W. McCallum, S.K. McCall, M.J. Kramer, M.P. Paranthaman, Studies on in situ magnetic alignment of bonded anisotropic Nd-Fe-B alloy powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 422 (2017) 168–173. doi:10.1016/j.jmmm.2016.08.090.
- [94] Magnequench, Leading Magnet Innovation, Material Safety Data Sheet, MQA-38-14.
- [95] C. DiMarzio, N. Sun, Magneto-Optical Kerr Effect Microscope, Northeastern University, Electrical and Computer Engineering Department.
- [96] Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Σύνδεση μαγνητισμού με άλλες Ιδιότητες, Μαγνητικά Υλικά, Υπεραγωγοί, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα, (2014).
- [97] R. Skomski, *Simple models of magnetism*, Oxford University Press, Oxford, (2012).
- [98] H. Jian, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, Microstructure and magnetic properties of Mn-Al-C alloy powders prepared by ball milling, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 524–528. doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.138.
- [99] T. Duda, L.V. Raghavan, 3D Metal Printing Technology, *IFAC-Pap.* 49 (2016) 103–110. doi:10.1016/j.ifacol.2016.11.111.
- [100] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Prog. Mater. Sci.* 92 (2018) 112–224. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [101] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. Part B Eng.* 143 (2018) 172–196. doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [102] <http://3dprintingforbeginners.com/how-to-make-diy-filament-for-your-3d-printer/>, (2018).
- [103] <https://3devo.com/product/next-regular-black/>, (2018).
- [104] J. Wang, H. Xie, L. Wang, T. Senthil, R. Wang, Y. Zheng, L. Wu, Anti-gravitational 3D printing of polycaprolactone-bonded Nd-Fe-B based on fused deposition modeling, *J. Alloys Compd.* 715 (2017) 146–153. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.210.

- [105] A. Townsend, N. Senin, L. Blunt, R.K. Leach, J.S. Taylor, Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review, *Precis. Eng.* 46 (2016) 34–47. doi:10.1016/j.precisioneng.2016.06.001.
- [106] L. Li, A. Tirado, I.C. Nlebedim, O. Rios, B. Post, V. Kunc, R.R. Lowden, E. Lara-Curzio, R. Fredette, J. Ormerod, T.A. Lograsso, M.P. Paranthaman, Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep36212.
- [107] H. Shokrollahi, K. Janghorban, The effect of compaction parameters and particle size on magnetic properties of iron-based alloys used in soft magnetic composites, *Mater. Sci. Eng. B.* 134 (2006) 41–43. doi:10.1016/j.mseb.2006.07.015.
- [108] T. Maeno, T. Taniguchi, K. Mori, Improvement of product strength of bonded magnets by extrusion with counter pressure, *Procedia Manuf.* 15 (2018) 557–563. doi:10.1016/j.promfg.2018.07.277.
- [109] K. Tao, J. Wu, A.G.P. Kottapalli, D. Chen, Z. Yang, G. Ding, S.W. Lye, J. Miao, Micro-patterning of resin-bonded NdFeB magnet for a fully integrated electromagnetic actuator, *Solid-State Electron.* 138 (2017) 66–72. doi:10.1016/j.sse.2017.09.006.
- [110] V. Popov, A. Koptyug, I. Radulov, F. Maccari, G. Muller, Prospects of additive manufacturing of rare-earth and non-rare-earth permanent magnets, *Procedia Manuf.* 21 (2018) 100–108. doi:10.1016/j.promfg.2018.02.199.
- [111] P. Saravanan, R. Gopalan, R. Priya, P. Ghosal, V. Chandrasekaran, Textured resin-bonded Sm(Co,Fe,Cu)₅ nanostructured magnets exploiting magnetic field and surfactant-assisted milling, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 322–327. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.211.
- [112] Y. Zhang, M. Liu, S. Sun, X. Yin, Y. Yin, J. Guo, W. Liu, D. Zhang, M. Yue, Study on recycling technology for waste MQ bonded Nd-Fe-B magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 475 (2019) 465–469. doi:10.1016/j.jmmm.2018.12.005.
- [113] S.M. Jowitt, T.T. Werner, Z. Weng, G.M. Mudd, Recycling of the rare earth elements, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13 (2018) 1–7. doi:10.1016/j.cogsc.2018.02.008.
- [114] S. Ener, E. Anagnostopoulou, I. Dirba, L.-M. Lacroix, F. Ott, T. Blon, J.-Y. Piquemal, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, G. Viau, Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets, *Acta Mater.* 145 (2018) 290–297. doi:10.1016/j.actamat.2017.12.009.

Curriculum Vitae

Georgia Gkouzia

e-mail: georgiagkouzia@outlook.com.gr

mobile: +306971887531

Education

- **Masters of Science (09/2017-Present)**

School of Chemical Engineering, Interdisciplinary Postgraduate Programme,
Material Science and Technology, National and Technical University of Athens
Master thesis on “A comparison of Bonded and 3D-printed permanent magnets”

- **Bachelor of Science (09/2010-03/2017)**

School of Natural Sciences, Department of Materials Science, University of Patras
Bachelor thesis on “Synthesized LiMn spinel nanostructures as cathode materials for lithium-ion batteries”

Work Experience

- Junior Researcher (03/2017 – 12/18)

AMEN Technologies & National Center for Scientific Research “NSCR Demokritos”

Responsibilities:

Development and certification of permanent magnetic materials

3D printed bonded magnets

Materials Characterization and preparation

External research at TUDA for three months in Functional Materials group

- Bachelor of Science Internship (12/2016-02/2017)

AMEN Technologies

Responsibilities:

Preparation and characterization of dielectric materials and bonded magnets for energy applications

Attended Conferences and Schools

- First Hellenic Forum for Science, Technology and Innovation at N.C.S.R. Demokritos, Athens, July 2013 (Forum)

- 10th Panhellenic Scientific Conference in Chemical Engineering, Patra, June 2015
- 51st Summer school, N.C.S.R. Demokritos, July 2016 (Forum)
- DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section, Regensburg (DPG19), April 2019- Bonded and 3D-printed permanent magnets: A comparison of properties (Talk)

Computer skills

- Microsoft Operating Systems (Win 3.x – Windows 10)
- Macintosh Operating Systems (Mac OS X series, macOS Sierra)
- Office Software (Microsoft Office, OpenOffice, LibreOffice)
- Origin 7.x–9.x
- Programming Language - Fortran 77

Laboratory Equipment Experiences

- Scanning Electron Microscopes (Phenom ProX Desktop SEM, TESCAN VEGA 3)
- Vibration Sample Magnetometer - VSM (LakeShore)
- Pulsed magnetometer (METIS)
- Glove Box (MBraun)
- Ball Milling Device (Retsch CryoMill)
- 3D Printer (Builder Premium Medium Dual-Feed)

Languages

- English Advanced Certificate of Achievement TOEIC
- Greek Mother tongue