



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΩΝ
ΑΜΟΡΦΩΝ ΤΑΙΝΙΩΝ $Fe_{1-x}B_x$,
 $x=12-25\%$**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2022



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΩΝ
ΑΜΟΡΦΩΝ ΤΑΙΝΙΩΝ $Fe_{1-x}B_x$, $x=12-25\%$**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Χριστοφόρου Ευάγγελος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κυρίτσης Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κορδάτος Κωνσταντίνος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω ένα ιδιαίτερο και μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα Καθηγητή μου κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου, τον οποίο εκτιμώ ως επιστήμονα αλλά και ως άνθρωπο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την άψογη συνεργασία μας. Η καθοδήγηση και οι συμβουλές του ήταν ουσιαστικές και πολύτιμες για την εκπόνηση της διπλωματικής.

Η εκτέλεση των πειραμάτων και η λήψη των μετρήσεων έγιναν στο Ινστιτούτο Φυσικής Slovak Academy of Sciences (SAS) στην Μπρατισλάβα μέσω του προγράμματος Erasmus+. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Dr. Peter Svec για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της διαμονής μου στην Μπρατισλάβα καθώς επίσης και για την απίστευτη συνεργασία και φιλοξενία.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο Alen Fos. Η συνεχής ανιδιοτελής βοήθεια και η υποστήριξή του σε οποιαδήποτε απορία και δυσκολία μου προέκυπτε συνέβαλαν σημαντικά στη διαμονή μου στην Μπρατισλάβα αλλά και στην εκπόνηση της διπλωματικής.

Ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές και μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κύριο Απόστολο Κυρίτση και κύριο Κωνσταντίνο Κορδάτο για τις παρατηρήσεις, προτάσεις και διορθώσεις της διπλωματικής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, οι οποίοι είναι πάντα στο πλευρό μου σε κάθε δυσκολία χωρίς να τους το ζητήσω.

Περίληψη

Σε αυτή τη διπλωματική μελετάται η κινητική της κρυστάλλωσης και η επίδραση της ανόπτησης στην μικροδομή, μορφολογία και στις μαγνητικές ιδιότητες ταχέως ψυχόμενων Fe-B κραμάτων. Μεταλλικές κορδέλες Fe-B παρασκευάστηκαν με διαφορετική ποσότητα βορίου με εύρος 12-25%, καλύπτοντας έτσι το εκτεταμένο όριο σχηματισμού υάλου στις υποευθηκτοειδείς συνθέσεις μέχρι το υπερευθηκτικό όριο. Τα κράματα Fe-B παρασκευάστηκαν με χύτευση επίπεδης ροής (planar flow casting) σε μορφή κορδέλας με περίπου 20μm πάχος και 6mm πλάτος. Οι χημικές συνθέσεις είναι οι $Fe_{75}B_{25}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{83}B_{17}$, $Fe_{86}B_{14}$ και $Fe_{88}B_{12}$. Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης έλαβαν χώρα με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, απεικονίζοντας τους μετασχηματισμούς φάσεων, βοηθώντας στον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami και Kissinger. Οι μαλακές μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων Fe-B ερευνήθηκαν μέσω μετρήσεων του βρόχου υστέρησης πριν και μετά την ανόπτηση. Μετρήσεις XRD, DSC, TGA και TEM αποτύπωσαν τους μηχανισμούς της διαδικασίας κρυστάλλωσης. Η κρυστάλλωση των άμορφων κραμάτων $Fe_{100-x}B_x$ που περιέχουν λιγότερο από 17% βόριο εμφανίζουν δύο στάδια κρυστάλλωσης. Επίσης, η κρυστάλλωση και η θερμοκρασία Curie των κραμάτων $Fe_{100-x}B_x$ ($12 < x < 25$) μελετώνται. Οι μεταλλικές κορδέλες, οι οποίες έχουν πάνω από 12% βόριο διαπιστώθηκε πως είναι πλήρως άμορφα, ενώ υπάρχει μικρή ποσότητα νανοκρυσταλλικότητας στο as-cast κράμα με 12% βόριο. Σε κάθε σύνθεση έγινε διαδικασία ανόπτησης προκειμένου να επιτευχθεί 5%, 50% και 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας.

Λέξεις κλειδιά

μαλακά μαγνητικά υλικά, άμορφα υλικά, κράματα σιδήρου-βορίου, (νανό)κρυστάλλωση, χαρακτηρισμός δομής

Abstract

Crystallization kinetics and the effect of annealing on the microstructure, morphology and magnetic properties of rapidly quenched Fe-B alloys are studied in this thesis. Fe-B ribbons with different boron content were prepared ranging from 12 to 25 at%, covering the extended glass formability limit in hypoeutectic compositions to hypereutectic limit. Fe-B alloys were prepared by planar flow casting in the form of ribbons approximately 20 μm thick and 6 mm wide. The chemical compositions are $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{88}\text{B}_{12}$. Resistivity measurements were taken place at different heating rates, illustrating the phase transformations, aiding in the calculation of Avrami and Kissinger parameters. Soft magnetic properties of the Fe-B alloys were investigated by hysteresis loop measurements before and after annealing. XRD, DSC, TGA and TEM measurements illustrated the mechanisms of the crystallization process. The crystallization of $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ amorphous alloys containing less than 17 at% Boron occurs by two stages of reaction. Also, the crystallization process and Curie temperature for $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($12 < x < 25$) are studied. Ribbons with boron content above 12 at% were found to be fully amorphous; small amount of quenched-in nano-crystallinity was present in the as-cast alloy with 12 at% B. Each composition has been annealed to achieve 5%, 50% and 95% of crystallinity.

Key words

soft magnetic materials, amorphous materials, iron-boron alloys, (nano)crystallization, structure characterization

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	8
1.1 Κρυσταλλικά και άμορφα υλικά	8
1.2 Νανοϋλικά	8
1.3 Μεταλλικά γυαλιά.....	9
1.4 Σκοπός εργασίας	11
Κεφάλαιο 2: Δομή και κρυστάλλωση.....	14
2.1 Μοντέλα άμορφων υλικών	14
2.1.1 Μοντέλο τυχαίας πυκνότητας συσσώρευσης RCP (Random Close Packing).....	16
2.2 Το φαινόμενο της υαλώδους μεταβάσεως.....	17
2.3 Κρυστάλλωση	19
2.4 Κινητική της κρυστάλλωσης.....	20
2.5 Είδη κρυστάλλωσης.....	22
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι παρασκευής άμορφων μεταλλικών ταινιών	25
3.1 Χύτευση Επίπεδης Ροής – Planar Flow Casting.....	25
Κεφάλαιο 4 : Μαγνητικές ιδιότητες.....	28
4.1 Σκληρά και μαλακά μαγνητικά υλικά.....	28
4.2 Σιδηρομαγνητικές ιδιότητες.....	31
Ενδογενείς και εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες	32
4.3 Θερμοκρασία Curie	33
4.4 Εξάρτηση της μαγνήτισης από τη θερμοκρασία.....	34
4.5 Μαγνητικές ιδιότητες και μέγεθος κόκκων	34
Κεφάλαιο 5: Πειραματικές τεχνικές.....	38
5.1 Ηλεκτρική αντίσταση.....	38
5.1.1 Μέθοδος Kissinger	45
5.1.2 Μέθοδος Avrami	50
5.2 Περίθλαση ακτίνων (X-ray Diffraction) XRD.....	51
5.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) DSC.....	62

5.3.1 Περιγραφή της συσκευής.....	63
5.4 Βρόχος υστέρησης.....	67
5.5 Θερμοβαρυντική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA).....	70
5.6 Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (Transmission Electron Microscopy) TEM.....	74
Εικόνες TEM Fe ₇₅ B ₂₅	78
Εικόνες TEM Fe ₈₀ B ₂₀	81
Εικόνες TEM Fe ₈₃ B ₁₇	82
Εικόνες TEM Fe ₈₆ B ₁₄	84
Εικόνες TEM Fe ₈₈ B ₁₂	88
Κεφάλαιο 6: Σύγκριση συνθέσεων Fe ₈₈ B ₁₂ - Fe ₈₁ Sn ₇ B ₁₂	93
Κεφάλαιο 7: Σύνοψη – συμπεράσματα	97
Αναφορές.....	101

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Κρυσταλλικά και άμορφα υλικά

Παραδοσιακά, τα στερεά υλικά ταξινομούνται σε δύο μεγάλες ομάδες - τα κρυσταλλικά και τα άμορφα - με βάση τη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό τους. Τα μεταλλικά υλικά θεωρούνται κρυσταλλικά, με συμμετρία, δηλαδή, τα άτομα είναι διατεταγμένα με περιοδικό τρόπο στις τρεις διαστάσεις. Τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται με ένα από τους παρακάτω τύπους κρυσταλλικής δομής:

- κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (bcc)
- κυβικό εδρωκεντρωμένο σύστημα (fcc)
- μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hcp).

Τα άμορφα υλικά αποτελούνται από διαταραχές στις υλικά, στις οποίες δεν υπάρχει περιοδικότητα που μπορεί να διαβαστεί. Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά υλικά, τα άμορφα ή τα γυάλινα υλικά έχουν σαν χαρακτηριστικό τους την τυχαία διευθέτηση των ατόμων. Λόγω της ιδιάζουσας δομής τους δεν εμφανίζουν όρια και κόκκους με αποτέλεσμα να έχουν αυξημένη αντοχή στην διάβρωση και επίσης να παρουσιάζουν ελαστικές ιδιότητες και μέση σκληρότητα ενδιάμεση από αυτή των μετάλλων και των κεραμικών [1].

1.2 Νανοϋλικά

Η σύνθεση νανοκρυσταλλικών υλικών είναι ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίζει ο σύγχρονος επιστήμονας υλικών. Τις τελευταίες δεκαετίες, το ενδιαφέρον για το πρόβλημα αυτό έχει αυξηθεί εντυπωσιακά καθώς διαπιστώθηκε ότι οι ιδιότητες των νανοκρυσταλλικών υλικών μεταβάλλονται σημαντικά όταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών-κόκκων μειώνεται κάτω από μια οριακή τιμή. Τέτοιες αλλαγές προκύπτουν όταν το μέσο μέγεθος των κόκκων δεν υπερβαίνει τα 100nm και είναι πιο έντονες όταν οι κόκκοι έχουν μέγεθος μικρότερο από 10nm. Η χημική σύνθεση, η μικροδομή, η κατανομή του μεγέθους των κόκκων και κατά συνέπεια οι ιδιότητες των νανοϋλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο παραγωγής τους [2]. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των νανοϋλικών μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από

από εκείνες των συμπαγών υλικών της ίδιας σύνθεσης. Ο κατάλληλος έλεγχος των ιδιοτήτων των νανουλικών μπορεί να οδηγήσει σε νέες συσκευές και τεχνολογίες [3].

Στα κρυσταλλικά υλικά το συνεκτικό πεδίο μειώνεται και η μαγνητική διαπερατότητα αυξάνεται με την αύξηση της διαμέτρου των κόκκων D . Προκειμένου να επιτευχθεί το καλύτερο μαλακό μαγνητικό συμπεριφορά, το μέγεθος των κόκκων του πολυκρυσταλλικού υλικού πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο. Σε ταχέως στερεοποιημένα υλικά με αρχικά άμορφη δομή είναι απαραίτητη η παραγωγή κατάλληλης δομής κόκκων με μια επακόλουθη θερμική επεξεργασία, διατηρώντας ωστόσο το μέγεθος των κόκκων κάτω από μια κρίσιμη τιμή που είναι περίπου 30 nm, γεγονός που οδήγησε σε τεράστιο ενδιαφέρον για νανοκρυσταλλικά υλικά [4]. Όπως είναι λογικό, οι εφαρμογές των νανοϋλικών είναι ανάλογες σε αριθμό των δυνατοτήτων τους. Οι βελτιωμένες ηλεκτρικές, οπτικές, φυσικές, χημικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες τους είναι το κίνητρο για την έρευνα που γίνεται πάνω σε αυτά. Ενώ έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες μέθοδοι, αν και όχι όλες κατάλληλες για την επιθυμητή από τη βιομηχανία μαζική παραγωγή τους.

1.3 Μεταλλικά γυαλιά

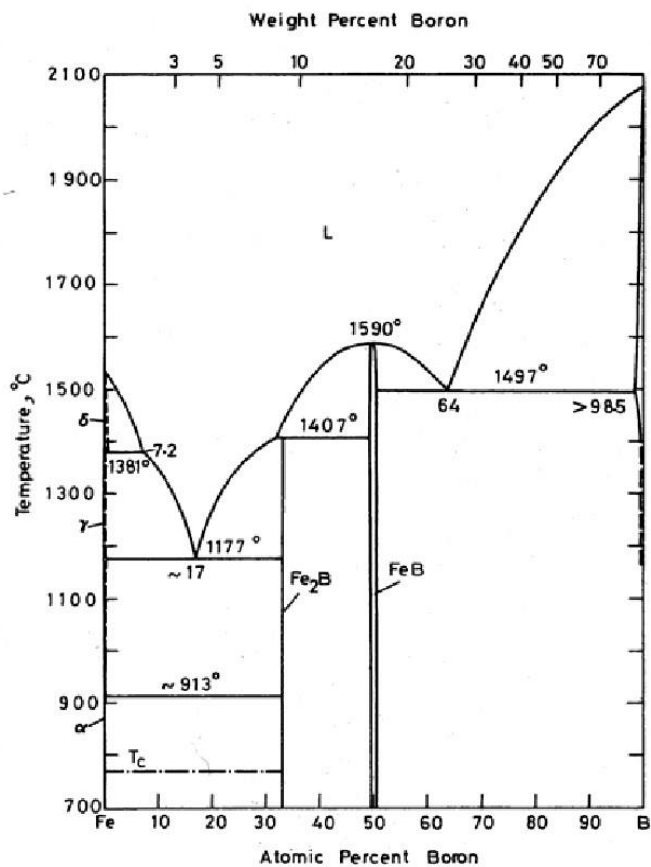
Τα περισσότερα μέταλλα και κράματα είναι κρυσταλλικά, δηλαδή τα άτομά τους είναι διατεταγμένα σε συγκεκριμένες θέσεις στο χώρο. Αυτές οι περιοχές διατεταγμένης ατομικής διάταξης ονομάζονται κρύσταλλοι. Πολλές από τις σημαντικές ιδιότητες των κραμάτων μπορούν να εξηγηθούν με βάση την κρυσταλλική τάξη ή, σε πολλές περιπτώσεις, με βάση των ατελειών στη κρυσταλλική δομή. Ένα άμορφο μέταλλο είναι ένα μεταλλικό υλικό (συνήθως κράμα και όχι καθαρό μέταλλο) με άτακτη δομή ατομικής κλίμακας, δηλαδή δεν υπάρχει ατομική τάξη μεγάλης εμβέλειας. Υλικά στα οποία μια τέτοια αταξία παράγεται απευθείας από την υγρή κατάσταση κατά την ψύξη ονομάζονται "γυαλιά", και έτσι τα άμορφα μέταλλα αναφέρονται συνήθως ως "μεταλλικά γυαλιά" ή "υαλώδη μέταλλα". Κανονικά, όταν ένα κράμα ψύχεται από την υγρή κατάσταση, μπορεί να στερεοποιηθεί με δύο τρόπους. Εάν ο ρυθμός ψύξης είναι κάτω από κάποιο κρίσιμο ρυθμό, το υγρό μπορεί να παγώσει και να σχηματίσει ένα κρυσταλλικό στερεό. Από την άλλη πλευρά, εάν ο ρυθμός ψύξης είναι ταχύτερος από

μια κρίσιμη τιμή, μπορεί να περάσει από την περιοχή ψύξης χωρίς να κρυσταλλωθεί, οπότε μετατρέπεται σε υγρό που αργότερα μετατρέπεται σε γυαλί κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Για τα μεταλλικά κράματα, ο σχηματισμός υαλώδους δομής είναι σχετικά δύσκολος και απαιτεί ρυθμούς ψύξης που συνήθως υπερβαίνουν τα 10^5K/s . Το 1960, ο Pol Duwez και οι συνεργάτες του δημιούργησαν το πρώτο μεταλλικό γυαλί με ταχεία ψύξη. Το μεταλλικό γυαλί ήταν το κράμα $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ (ευτηκτική σύνθεση) και έγινε σε πολύ υψηλούς ρυθμούς στερεοποίησης περίπου 10^6K/s . Λίγα χρόνια αργότερα, οι Chen και Turnbull συνέθεσαν άμορφες σφαίρες από Pd-Si-M (όπου $M = \text{Ag}, \text{Cu}$ ή Au). Έδειξαν ότι το κράμα $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ μπορούσε να γίνει υαλώδες με διάμετρο $0,5 \text{nm}$ και επίσης αποδείχτηκε η ύπαρξη υαλώδους μετάβασης. Τα μεταλλικά γυαλιά έχουν προσελκύσει αυξανόμενη προσοχή για τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τη σταθερότητά τους, κυρίως επειδή παρουσιάζουν ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων, όπως η υψηλή αντοχή, υψηλή σκληρότητα, καλή αντοχή στη διάβρωση και μαλακές μαγνητικές ιδιότητες [7-10]. Είναι δύσκολο να γίνει διαχωρισμός μεταξύ των πραγματικά άμορφων στερεών και των κρυσταλλικών στερεών στα οποία το μέγεθος των κρυστάλλων είναι πολύ μικρό (μικρότερο από 2nm). Ακόμη και τα άμορφα υλικά διαθέτουν τάξη μικρής εμβέλειας (σε κλίμακες μήκους περίπου 1nm). Ακόμη και οι πιο σύγχρονες πειραματικές τεχνικές, όπως η περίθλαση ακτίνων X και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, έχουν δυσκολία στη διάκριση μεταξύ άμορφων και κρυσταλλικών δομών στις συγκεκριμένες κλίμακες. Ως εκ τούτου, τα υαλώδη κράματα χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή νανοκρυσταλλικών κραμάτων [11-12]. Τα περισσότερα από τα μεταλλικά γυαλιά έχουν συντεθεί μέσω της ταχείας ψύξης. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί άλλοι τρόποι με τους οποίους τα άμορφα μέταλλα μπορούν να παράγονται, συμπεριλαμβανομένης της φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD Physical Vapor Deposition), της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, της θερμικής εξάχνωσης, της εναπόθεσης μέσω ιοντικών βομβαρδισμών (sputtering) κ.α. [13].

1.4 Σκοπός εργασίας

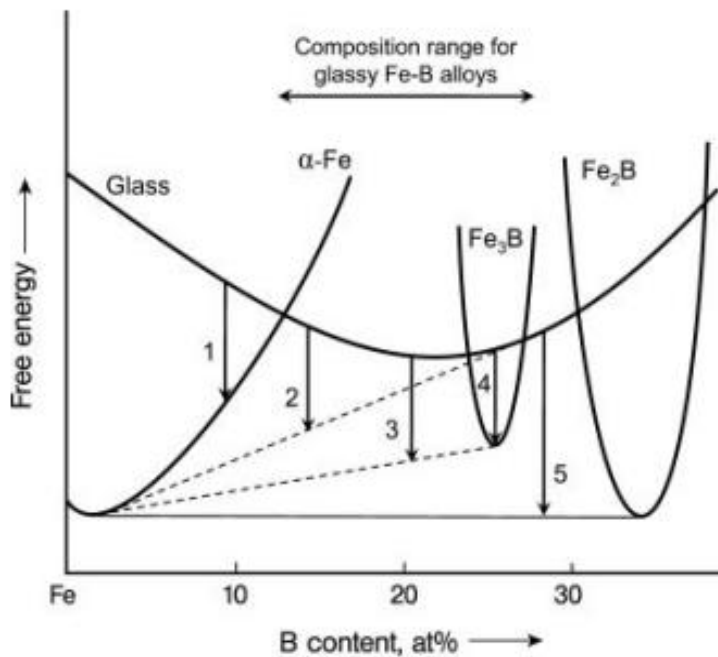
Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των άμορφων μεταλλικών ταινιών $Fe_{1-x}B_x$ με $x=12-25\%$. Η παρούσα διπλωματική επικεντρώνεται κυρίως στη μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης, στη διερεύνηση επιλεγμένων ναοκρυσταλλικών και άμορφων μεταλλικών συστημάτων, τον χαρακτηρισμό της δομής τους, τον ποιοτικό προσδιορισμό των αναπτυγμένων ναοκρυσταλλικών φάσεων και στη μέτρηση των χαρακτηριστικών τους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Τα ναοκρυσταλλικά μαγνητικά μαλακά συστήματα είναι ενδιαφέροντα όχι μόνο για τα χαρακτηριστικά και τη δομή τους αλλά λόγω των μαγνητικών χαρακτηριστικά τους τα συγκεκριμένα υλικά διαθέτουν ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως ως πυρήνες μετασχηματιστών. Επίσης, χρησιμοποιούνται για τη μαγνητική θωράκιση πεδίων και σε αισθητήρες λόγω της υψηλής διαπερατότητάς τους και των χαμηλών απωλειών ενέργειας τους. Επίσης, καθώς είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί στη διάβρωση, χρησιμοποιούνται επίσης στη χημεία, τη βιοχημεία και τη χειρουργική.

Οι συνθέσεις που κατασκευάστηκαν με μέθοδο ταχείας ψύξης είναι οι ακόλουθες: $Fe_{75}B_{25}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{83}B_{17}$, $Fe_{86}B_{14}$ και $Fe_{88}B_{12}$. Όπως φαίνεται από την εικόνα 1.1 στο διάγραμμα φάσεων Fe-B το σημείο με συγκέντρωση 17% βόριο αποτελεί το ευτηκτικό σημείο και επομένως τα παραπάνω δείγματα χωρίζονται σε υποευτηκτοειδή και υπερευτηκτοειδή.



Εικόνα 1.1: Διάγραμμα φάσεων Fe-B.

Στην παρούσα διπλωματική όπως προαναφέρθηκε εξετάζονται οι φάσεις που σχηματίζονται σε κάθε σύνθεση μετά τη διαδικασία της ανόπτησης. Αρωγός στη μελέτη των φάσεων είναι το ακόλουθο διάγραμμα (εικόνα 1.2):



Εικόνα 1.2: Υποθετικό διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της σύστασης για το κράμα Fe-B. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε συνάρτηση με τη σύσταση αναπαρίσταται για το στερεό διάλυμα ισορροπίας α-Fe και τις φάσεις Fe₂B και Fe₃B (μετασταθής φάση). Η συνεχής εφαπτόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη σταθερή ισορροπία μεταξύ των φάσεων α-Fe και Fe₂B, ενώ η διακεκομμένη εφαπτομένη αντιπροσωπεύει τη μετασταθή ισορροπία μεταξύ των φάσεων α-Fe και Fe₃B.

Κεφάλαιο 2: Δομή και κρυστάλλωση

2.1 Μοντέλα άμορφων υλικών

Τα στατιστικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την δομή των άμορφων υλικών είναι τα εξής:

A) Συνεχές τυχαίο πλέγμα (Continuous Random Network, CRN) , το οποίο ισχύει στα ομοιοπολικά γυαλιά.

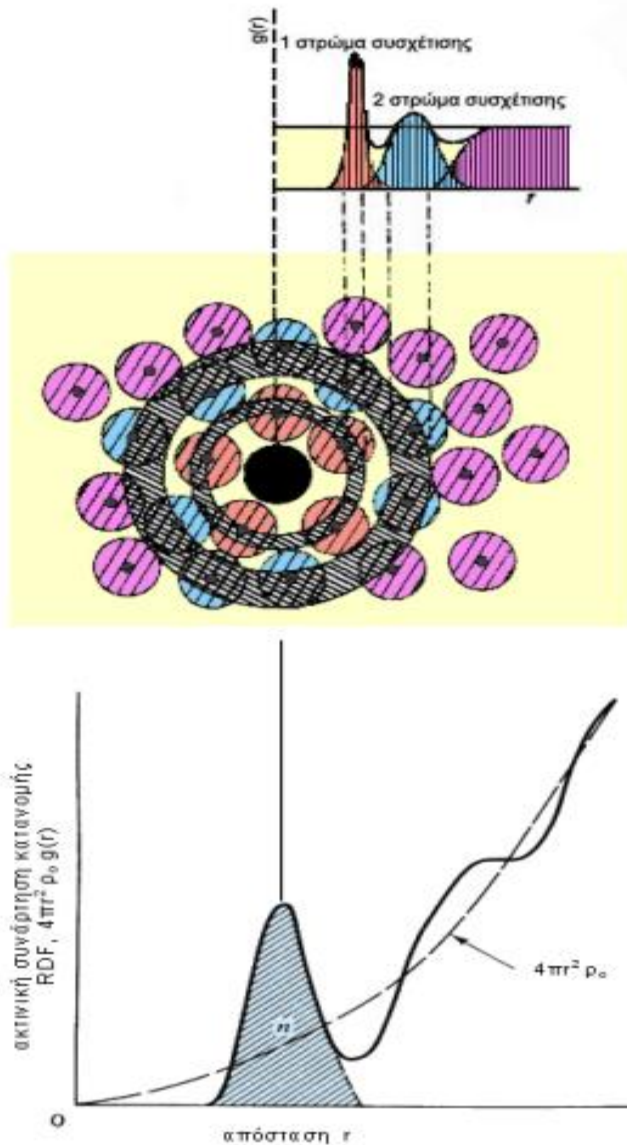
B) Τυχαία πυκνότερη συσσώρευση (Random Closed Packing, RCP), το οποίο ισχύει για τα άμορφα μέταλλα.

Γ) Το μοντέλο αλυσίδας τυχαίας περιέλεξης (Random Coil Model, RCM), το οποίο ισχύει για τα πολυμερή υλικά [1].

Για τον δομικό χαρακτηρισμό των άμορφων υλικών είναι αναγκαία η χρήση κάποιων στατιστικών κατανομών. Αυτές οι κατανομές είναι η συνάρτηση κατανομής ζεύγους $g(r)$ και η ακτινική συνάρτηση κατανομής (Radial Distribution Function). Οι δυο αυτές κατανομές σχετίζονται μεταξύ τους καθώς η RDF μπορεί να προκύψει σαν γενίκευση της ιδέας στην οποία θεμελιώνεται η συνάρτηση κατανομής $g(r)$ (Distribution Function). Η $g(r)$ είναι η πιθανότητα να εντοπιστεί ένα άτομο σε απόσταση r από ένα αρχικό (για το οποίο $r=0$). Η συνάρτηση αυτή προκύπτει από πειράματα περίθλασης γεγονός που την καθιστά αξιόπιστη παράμετρο για τον χαρακτηρισμό της άμορφης δομής, αλλά μόνο για ποιοτική περιγραφή της δομής. Επίσης η $g(r)$ μπορεί να υπολογιστεί και από κάποια θεωρητικά μοντέλα, αλλά αυτό είναι πέρα από τον σκοπό αυτής της διπλωματικής. Για ένα σύστημα σωματιδίων με μέση πυκνότητα $\rho_0 = \frac{N}{V}$ η πιθανότητα εντοπισμού ενός ατόμου σε απόσταση r είναι $\rho_0 * g(r)$. Παρατηρούμε ότι σε απόσταση από 0 - R η $g(r)$, άρα και η πιθανότητα να βρεθεί κάποιο άτομο σε αυτή την απόσταση είναι μηδέν. Αυτό εξηγείται από το ότι τα άτομα δεν μπορούν να ενωθούν, λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης τους. Στην συνέχεια ακολουθεί μια οξεία κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στα γειτονικά άτομα τα οποία είναι καλά εντοπισμένα. Σε μεγάλες αποστάσεις ($r \rightarrow \infty$) η $\rho_0 * g(r)$ τείνει στην μέση πυκνότητα ρ_0 , επειδή η τοπολογική συσχέτιση των ατόμων γίνεται ασθενέστερη όσο μεγαλώνει η r . Επομένως όταν $r \rightarrow \infty$, η

κανονικοποιημένη ως προς ρ_0 , $g(r) \rightarrow 1$. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ποσότητα $4\pi r^2 \rho_0 * g(r)$ η οποία ονομάζεται ακτινική συνάρτηση κατανομής RDF. Η RDF αναφέρεται στον αριθμό των ατόμων που περιέχονται σε σφαιρικό όγκο πάχους dr . Παρατηρούμε ότι η δεύτερη κορυφή έχει μεγαλύτερο πάχος. Αυτό οφείλεται στην στατική διακύμανση των γωνιών μεταξύ των δεσμών στα άμορφα υλικά. Σε μεγάλες αποστάσεις r η RDF συγκλίνει στην $4\pi r^2 \rho_0 * g(r)$ [1]. Το εμβαδόν της πρώτης κορυφής δίνει τον μέσο αριθμό ατόμων στην πρώτη σφαίρα, ποσότητα η οποία χρησιμοποιείται συχνά στον δομικό χαρακτηρισμό και ονομάζεται αριθμός ένταξης n :

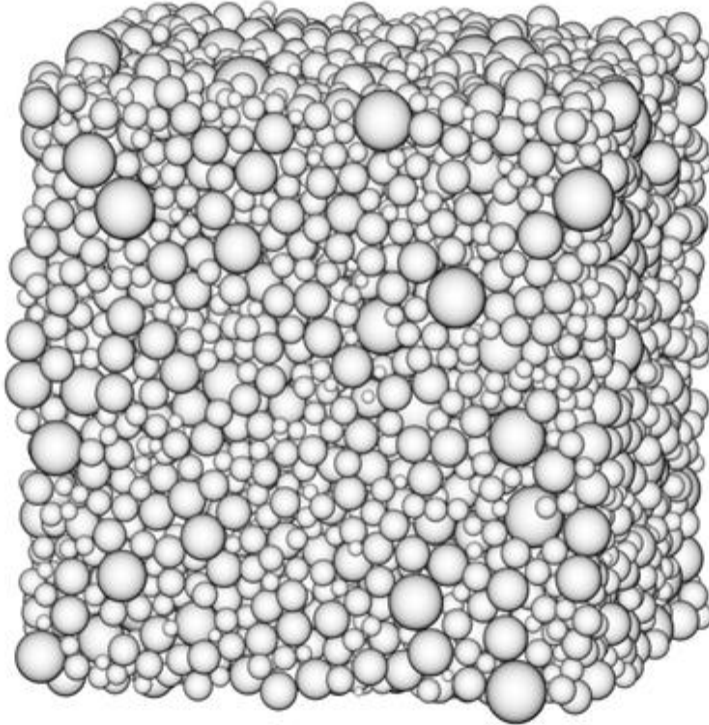
$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_0 * g(r) dr \quad (2.1)$$



Εικόνα 2.1: Το πρώτο σχήμα είναι η κατασκευή της συνάρτησης $g(r)$ από ομόκεντρες σφαίρες. Η οξεία κορυφή αντιστοιχεί στα γειτονικά άτομα που είναι καλά εντοπισμένα. Το δεύτερο σχήμα αποτελεί την ακτινική συνάρτηση κατανομής για ένα άμορφο υλικό. Το εμβαδόν της 1ης κορυφής δίνει το μέσο αριθμό ατόμων στη πρώτη σφαίρα [1].

2.1.1 Μοντέλο τυχαίας πυκνότητας συσσώρευσης RCP (Random Close Packing)

Το μοντέλο τυχαίας πυκνότητας συσσώρευσης RCP (Random Close Packing) εφαρμόζεται σε απλά άμορφα μέταλλα. Τα άτομα θεωρούνται σκληρές σφαίρες τοποθετημένες μέσα σε ένα δοχείο με ακανόνιστο σχήμα. Πειραματικά, προκύπτει πως το κλάσμα του όγκου που καλύπτεται από τις σφαίρες είναι 0,637 [15].



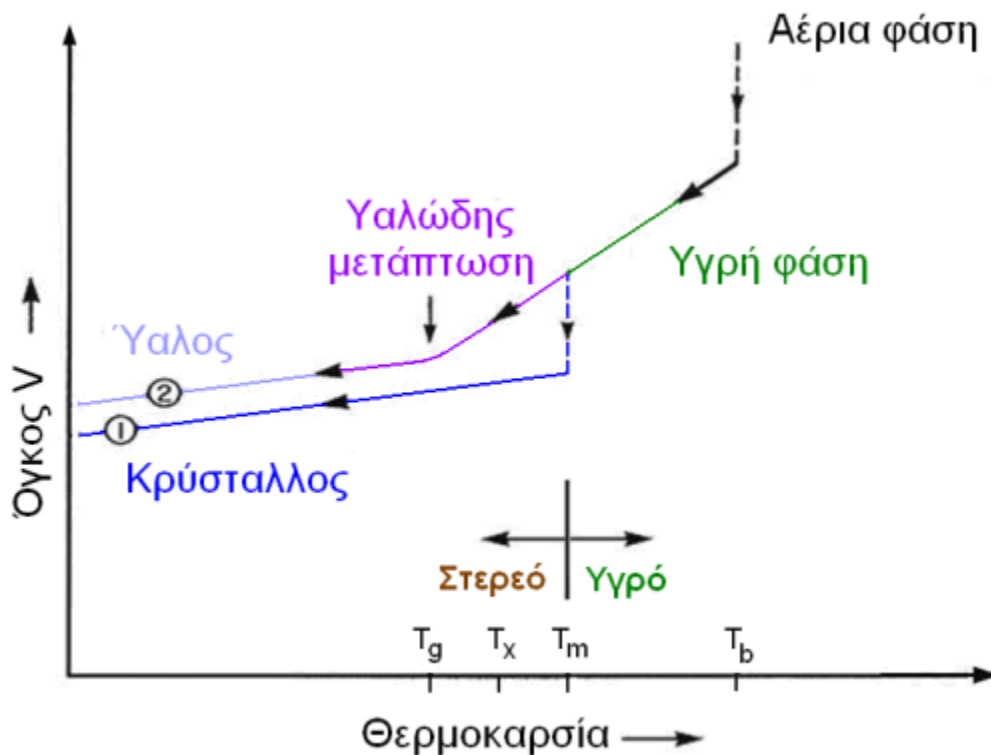
Εικόνα 2.2: Προσομοίωση μοντέλου πυκνότητας συσσώρευσης RCP για 10.000 σφαίρες [15].

Στα κρυσταλλικά υλικά (CCP), αυτό συμβαίνει με την εδροκεντρωμένη κυβική δομή fcc όπου το κλάσμα όγκου είναι 0,7405. Σε ένα μέταλλο η κρυσταλλική πυκνή συσσώρευση (CCP) έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα και την ελάχιστη δυνατή ενέργεια (θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση). Ωστόσο, και η άμορφη φάση του μετάλλου που σχηματίζεται με τυχαία πυκνή συσσώρευση είναι σταθερή καθώς αντιστοιχεί σε δευτερεύον ενεργειακό ελάχιστο.

2.2 Το φαινόμενο της υαλώδους μεταβάσεως

Όταν ένα υγρό ψύχεται τότε ένα από τα δύο παρακάτω γεγονότα μπορεί να συμβεί. Είτε να συμβεί κρυσταλλοποίηση στο σημείο τήξης T_m , είτε το υγρό να “υπερψυχθεί” σε θερμοκρασία χαμηλότερη από την θερμοκρασία τήξης T_m , να γίνει ημίρρευστο με την μείωση της θερμοκρασίας και τελικά να σχηματίσει ύαλο. Αυτές οι αλλαγές μπορούν να παρατηρηθούν παρακολουθώντας την μεταβολή του όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας με ένα διαστολόμετρο. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 9 η κρυσταλλοποίηση συνοδεύεται από απότομη μείωση του όγκου του στερεού και ο σχηματισμός της υάλου χαρακτηρίζεται από βαθμιαία μεταβολή της κλίσης της

καμπύλης. Η περιοχή στην οποία αρχίζει να εμφανίζεται η αλλαγή στην κλίση της καμπύλης ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. (Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και σε άλλες θερμοδυναμικές μεταβλητές όπως εντροπία S και η ενθαλπία H). Εφόσον η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση είναι συνεχής και η θερμοκρασία T_g δεν είναι καλά καθορισμένη είναι συχνά βολικό να χρησιμοποιείται η θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης T_x η οποία ορίζεται ως η θερμοκρασία που προκύπτει από την τομή των κατά προσέγγιση καμπυλών της υγρής και της υαλώδους φάσης όπως φαίνεται στο σχήμα 10. Η T_x είναι η θερμοκρασία στην οποία η ύαλος θα βρίσκονταν σε μετασταθή ισορροπία εάν θερμαινόταν ακαριαία. Ο τρόπος αυτός φαίνεται να προσδιορίζει την θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης T_x με ακρίβεια[1].



Εικόνα 2.3: Σχηματική παράσταση της αλλαγής του όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας καθώς ένα υπερψυγμένο υγρό ψύχεται διαμέσου της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Επίσης φαίνεται και η αλλαγή της φάσης που συνοδεύει την κρυσταλλοποίηση [1].

Όμως στην πραγματικότητα αυτό δεν είναι αληθές επειδή η θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης T_x εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης του υπερψυγμένου υγρού. Έχει αποδειχθεί ότι όσο πιο αργά γίνεται η ψύξη τόσο πιο μεγάλη είναι η περιοχή

υπέρφυξης ($T_x - T_g$) και επομένως τόσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα. Άρα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενός συγκεκριμένου υλικού εξαρτάται από την θερμική προϊστορία του και δεν αποτελεί κατ' επέκταση μια εγγενής ιδιότητα του υλικού. Αν η θερμοκρασία T_g ενός γυαλιού υπολογιστεί με θέρμανση του διαμέσου της περιοχής μετάβασης και παρατήρηση μιας καθορισμένης παραμέτρου του, τα αποτελέσματα θα είναι λανθασμένα εκτός και ο ρυθμός θέρμανσης του είναι ίδιος με τον ρυθμό ψύξης του. Έτσι η πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να διαφέρει μεταξύ 10% και 20% για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης[1].

2.3 Κρυστάλλωση

Ένας δείκτης ικανότητας σχηματισμού γυαλιού (glass-forming ability, GFA) για μεταλλικά γυαλιά βασίζεται στις διεργασίες κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και την επαναθέρμανση του υπέρψυκτου υγρού. Ο δείκτης αυτός ισούται με :

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2.2)$$

όπου T_g και T_l είναι η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως και η θερμοκρασία liquidus [16].

Η σταθερότητα του άμορφου κράματος κατά τη θέρμανση δίνεται από τη σχέση

$$\Delta T_{xg} = T_x - T_g \quad (2.3)$$

όπου T_x είναι η θερμοκρασία έναρξης κρυστάλλωσης και T_g η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υάλου.

Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η παράμετρος ΔT_{xg} δεν είναι ικανή να οδηγήσει σε συμπεράσματα για την ικανότητα σχηματισμού γυαλιού και ενώ μια νέα παράμετρος που ορίζεται ως:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.4)$$

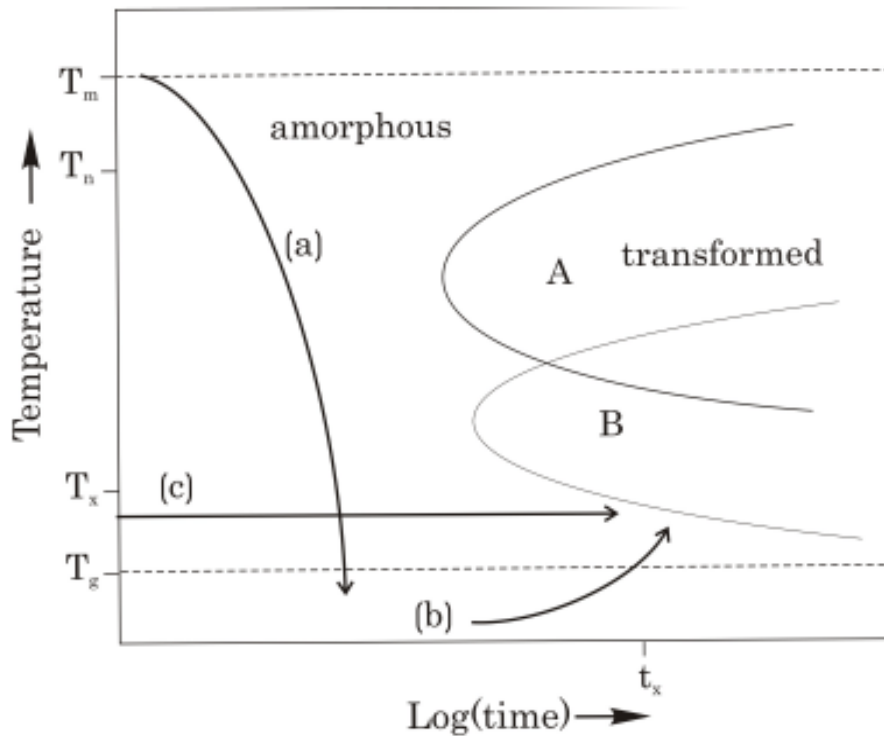
περιγράφει καλύτερα την ικανότητα σχηματισμού γυαλιού από την παράμετρο T_{rg} [17].

Τα συστήματα που μεταβαίνουν πιο εύκολα στην άμορφη κατάσταση τείνουν να σχηματίζουν ενδομεταλλικές ενώσεις με ατομικά περιβάλλοντα παρόμοια με την άμορφη κατάσταση [18-20]. Από ενεργειακή άποψη, αυτό μπορεί να περιγραφεί ως ένα ενεργειακό ελάχιστο κοντά στην κρυσταλλική κατάσταση (χαμηλότερη ενέργεια), το οποίο όμως έχει ως εμπόδιο υψηλότερο ενεργειακό φράγμα που πρέπει να προσπελαστεί. Σε αυτή την υαλώδη κατάσταση υψηλής πυκνότητας, το αυξημένο ιξώδες δυσχεραίνει την ατομική κίνηση, ενώ η μεγάλης κλίμακας αναδιάταξη των ατόμων που είναι απαραίτητα για την κρυστάλλωση αναστέλλεται [21].

2.4 Κινητική της κρυστάλλωσης

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και η κινητική του μετασχηματισμού (για παράδειγμα μια κρυστάλλωση από έναν άμορφο υλικό) μπορεί να μελετηθεί έμμεσα χρησιμοποιώντας μια ποικιλία πειραματικών τεχνικών. Κοινές μεταξύ αυτών είναι η ισοθερμική/γραμμική ανόπτηση ακολουθούμενη από παρατηρήσεις μικροδομής, μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης (RT/RT0), θερμιδομετρικές μετρήσεις DSC ή DTA και σε μαγνητικά υλικά, θερμομαγνητική ανάλυση (TGA). Αυτές οι πειραματικές τεχνικές συσχετίζουν το κλάσμα όγκου X που έχει μετατραπεί σε κρυσταλλικής φάσης και στη συνέχεια μπορεί να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη αυτής της παραμέτρου. Οι παραπάνω τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί το φαινόμενο της κρυστάλλωσης σε άμορφα κράματα [22].

Η κρυστάλλωση είναι ένας μετασχηματισμός φάσης στερεάς κατάστασης που είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την πυρήνωση και την κινητική ανάπτυξη. Η εξέλιξη ενός μετασχηματισμού φάσης μπορεί να αναπαρασταθεί με μια γραφική παράσταση του κλάσματος όγκου που μετασχηματίστηκε, $X(t, T(t))$, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, T σε χρόνος, t , σε μια καμπύλη TTT [23].



Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση ενός διαγράμματος TTT [23].

Διαδρομή (a): Σχηματισμός της άμορφης κατάστασης σε μεταλλικά κράματα αποφεύγοντας την κρυστάλλωση της φάσης ισορροπίας A.

Διαδρομή (b): Δυναμική (ή ισοθερμοκρασιακή (διαδρομή (c)) θέρμανση του άμορφου κράματος οδηγεί στο σχηματισμό της φάσης B [24].

Οι σημαντικές παράμετροι κινητικής που απαιτούνται για να δημιουργηθεί μια καμπύλη TTT βασίζονται στο μοντέλο Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK). Το μοντέλο JMAK για ισόθερμη κρυσταλλοποίηση. Σύμφωνα με το μοντέλο (JMAK) ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται ο μετασχηματισμός της άμορφης μήτρας σε κρυσταλλική φάση δίνεται από την εξίσωση

$$k = k_0 * e^{\frac{-Q}{k_B T}} \quad (2.5)$$

όπου Q είναι η ενέργεια ενεργοποίησης k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Η χρονική εξέλιξη του όγκου μετασχηματισμού δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$X(t) = 1 - e^{-\frac{k}{t-t_i} n} \quad (2.6)$$

όπου t_i είναι η χρονική στιγμή όπου ξεκινάει η κρυστάλλωση και n είναι ένας δείκτης όπου δίνει πληροφορίες για το μηχανισμό της πυρήνωσης και της ανάπτυξης.

Η εξίσωση για μικρούς χρόνους μπορεί να γίνει:

$$X(t) = (kt)^n \quad (2.7)$$

και ο εκθέτης n να προσδιοριστεί μέσω της κλίσης

$$n = \frac{d \ln X}{d \ln t} \quad (2.8) \quad [22].$$

Για παράδειγμα, η ανάλυση του Avrami για την πυρήνωση καταλήγει σε έναν εκθέτη χρόνου με τιμή $n = 3$ εάν όλοι οι πυρήνες είναι παρόντες για $t = 0$, τα σωματίδια είναι σφαιρικά και αναπτύσσονται με σταθερό ρυθμό. Αντίθετα, αν υπάρχουν όλοι οι πυρήνες για $t = 0$ αλλά η ανάπτυξη των σφαιρικών σωματιδίων είναι παραβολική (δηλ. ο ρυθμός ανάπτυξης είναι ανάλογο του $t=2$), τότε προβλέπεται ένας εκθέτης χρόνου $n = 3/2$. Οι Johnson και Mehl ασχολήθηκαν με το πρόβλημα ανάπτυξης σφαιρικών σωματιδίων μετά από σταθερή τυχαία πυρήνωση. Με σταθερό ρυθμό ανάπτυξης υπολογίστηκε ένας εκθέτης χρόνου $n = 4$. Αν η ανάπτυξη είναι παραβολική μετά από σταθερή τυχαία πυρήνωση τότε προβλέπεται ένας εκθέτης χρόνου $n = 5/2$ [22].

Γενικά, ο εκθέτης ανάπτυξης για σφαιρικά σωματίδια μπορεί να εκφραστεί: $n = p_e = q_e$ Όπου $p_e = 0$ για τυχαία πυρήνωση, $p_e = 1$ για σταθερή πυρήνωση με το χρόνο, $q_e = 3$ για γραμμική ανάπτυξη και $q_e = 3/2$ για παραβολική ανάπτυξη σφαιρικών σωματιδίων. Είναι δυνατές και άλλες τιμές του n , για παράδειγμα, εάν η ανάπτυξη δεν είναι σφαιρικών σωματιδίων. Η προσαρμογή αυτών των εκθετών είναι γεμάτη με πολλές πειραματικές αβεβαιότητες και παρατηρήσεις και για αυτό το λόγο οι συγκεκριμένοι εκθέτες πρέπει να αντιμετωπίζονται με προσοχή.

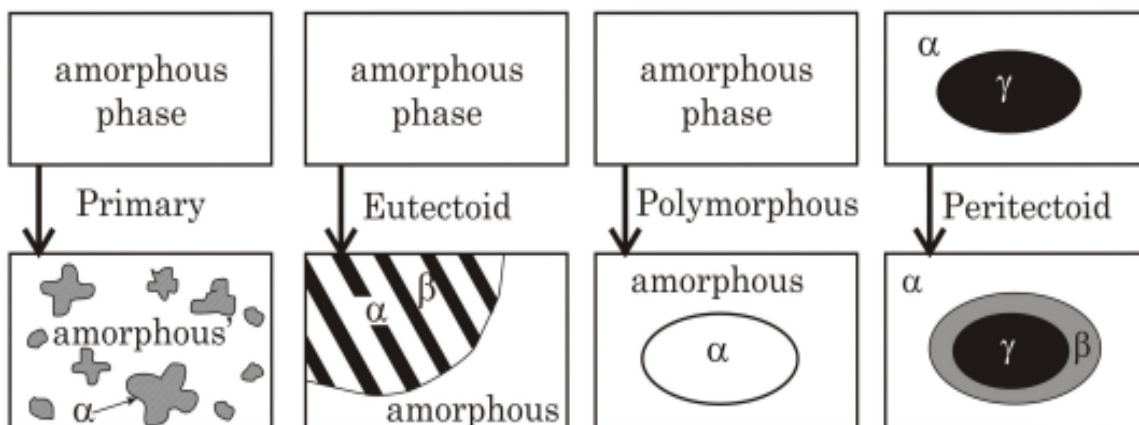
2.5 Είδη κρυστάλλωσης

Κατά την κλασική προσέγγιση, ο βασικός μηχανισμός κρυστάλλωσης είναι η βραχείας ή μακράς κλίμακας μετακίνηση ατόμων [25-26], σε αποστάσεις κατάλληλες για το

σχηματισμό σταθερών πυρήνων. Οι πιθανοί τρόποι μετασχηματισμού της άμορφης σε κρυσταλλική κατάσταση, με βάση την κλασική προσέγγιση δίνονται από τους Herold και Koster για το διμερές σύστημα Fe-B :

1. Πρωτογενής κρυστάλλωση. Κόκκοι κρυσταλλικής φάσης με χημική σύσταση διαφορετική από αυτή της άμορφης μήτρας κατακρημνίζονται από αυτή. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυτής σχηματίζεται βάθμωση περιεκτικότητας των στοιχείων της φάσης αυτής, μπροστά από τη διεπιφάνεια του σωματιδίου με την υπολειπόμενη άμορφη κατάσταση, η οποία εμπλουτίζεται στα υπόλοιπα συστατικά του κράματος. Περαιτέρω κρυστάλλωση διακόπτεται εφόσον επιτευχθεί η μετασταθής ισορροπία στην άμορφη φάση ή μαλακή πρόσκρουση (soft impingement) των σωματιδίων. Τα όμορφα υπολείμματα μπορούν να μετασχηματιστούν στην συνέχεια ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η κρυσταλλική φάση λειτουργεί σαν προτιμώμενες θέσεις ετερογενούς πυρήνωσης. Στην κλασική προσέγγιση, οι ρυθμοί μεγέθυνσης κατά την πρωτογενή κρυστάλλωση είναι παραβολικοί στο χρόνο, με την διάχυση όγκου (ατομική διάχυση μακράς κλίμακας) να είναι το στάδιο που ελέγχει τη διεργασία. Η νανακρυσταλλική δομή είναι ένα παράδειγμα κατακρήμνισης, κρυσταλλιτών μεγέθους νανομέτρων από όμορφους προδρόμους [21].
2. Ευτηκτοειδής κρυστάλλωση. Δύο κρυσταλλικές φάσεις μεγαλώνουν ταυτόχρονα από την άμορφη μήτρα με μια ασυνεχή αντίδραση. Η αντίδραση αυτή έχει τη μεγαλύτερη κινητήριο δύναμη και μπορεί να λάβει χώρα σε όλη το εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο φάσεων. Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού δεν υπάρχει διαφορά στη συγκέντρωση εκατέρωθεν του μετώπου αντίδρασης. Τα συστατικά χωρίζονται σε δυο φάσεις μέσα πριν ή μετά το πεδίο αντίδρασης, έχοντας σαν αποτέλεσμα οι ρυθμοί μεγέθυνσης της ευτηκτοειδούς αντίδρασης να είναι χαμηλότερο αυτών της πολυμορφικής αντίδρασης που παρουσιάζεται στη συνέχεια. Η μεγέθυνση γενικά ελέγχεται από την διάχυση στη διεπιφάνεια και εξαρτάται από το πάχος του πεδίου αντίδρασης [21].

3. Η πολυμορφική κρυστάλλωση περιλαμβάνει το σχηματισμό μιας κρυσταλλικής φάσης από την όμορφη μήτρα χωρίς καμία αλλαγή στη συγκέντρωση. Η παραγόμενη φάση κρυστάλλωσης είναι υπέρκορο κρυσταλλικό κράμα μετασταθής ή σταθερή κρυσταλλική φάση που αργότερα μπορεί να μετασχηματιστεί με επακόλουθες αντιδράσεις σε πιο σταθερές φάσεις ή φάσεις ισορροπίας. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε συγκεντρώσεις κοντά στη συγκέντρωση καθαρού μετάλλου, ή ένωσης. Η πολυμορφική κρυστάλλωση είναι μαζική με μεγάλους γραμμικούς ρυθμούς μεγέθυνσης. Ο μηχανισμός είναι ενδιάμεσος, μεταξύ αντιδράσεων ισορροπίας και μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, δηλαδή περιλαμβάνει τοπική αναδιάταξη ατόμων ή ομάδων ατόμων στο χώρο [21].
4. Περιτηκτοειδής κρυστάλλωση. Μια σταθερή βάση β μεγαλώνει κατά την περιτηκτοειδή αντίδραση στη διεπιφάνεια της μετασταθούς φάσης γ η οποία είναι εγκιβωτισμένη στην άμορφη φάση α. Η μικροδομή που προκύπτει είναι σωματίδια της φάσης γ που περικλείονται από ένα στρώμα της φάσης β και είναι εγκιβωτισμένα στην φάση α. Οι ρυθμοί μεγέθυνσης είναι παραβολικοί και μειώνονται με αύξηση του πάγους της στρώματος της φάσης β ενώ το στάδιο που ελέγχει τη διεργασία είναι η διάχυση διαμέσου του στρώματος αυτού [21].



Εικόνα 2.5: Σχηματικό διάγραμμα συνήθων τύπων κρυστάλλωσης από την άμορφη κατάσταση από τους Herold και Koster.

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι παρασκευής άμορφων μεταλλικών ταινιών
Υπάρχουν αρκετές τεχνικές παρασκευής άμορφων μεταλλικών ταινιών που βασίζονται στις παρακάτω μεθόδους:

1. Ταχεία ψύξη

Τα άμορφα κράματα μπορούν να παραχθούν με μέθοδο ταχείας στερεοποίησης. Αυτή απαιτεί συνήθως ρυθμούς ψύξης $>10^4$ K/s για τυπικά κράματα κοντά στο ευτηκτικό σημείο.

2. Επεξεργασία στερεοποίησης συμπαγών άμορφων κραμάτων.

Τα συμπαγή άμορφα κράματα σχηματίζονται με πιο συμβατικές μεθόδους στερεοποίησης και με βραδύτερους ρυθμούς ψύξης. Η ικανότητα σχηματισμού γυαλιού αυτών των κραμάτων επιτρέπουν την παραγωγή άμορφων υλικών με πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις, γι' αυτό και η ονομασία συμπαγή άμορφα κράματα (bulk) [27].

3. Κρυστάλλωση από άμορφες πρόδρομες ουσίες.

Τα συμπαγή κράματα με νανοκρυσταλλικούς κόκκους μπορούν επίσης να παραχθούν με αντίδραση στερεάς κατάστασης μιας άμορφης πρόδρομης ουσίας.

4. Τεχνικές σύνθεσης με σκόνη.

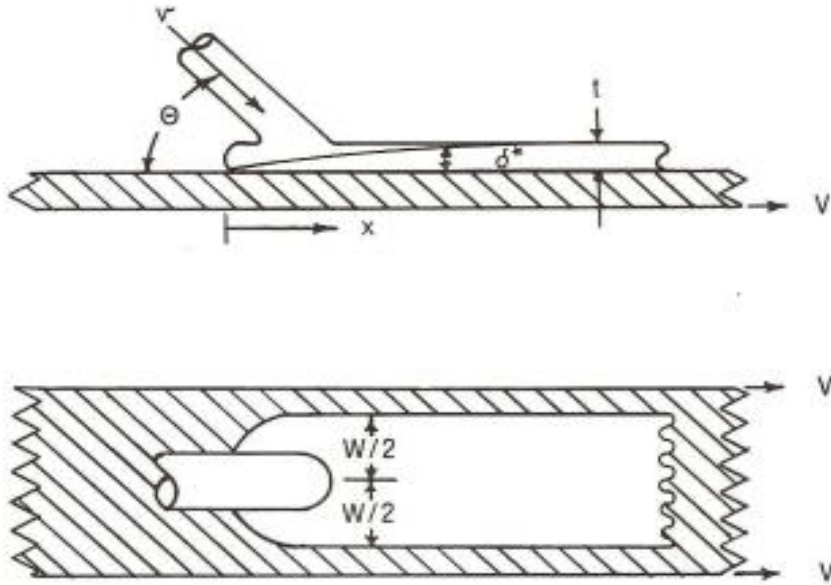
Οι νανοκρύσταλλοι μπορούν να συντεθούν ως σκόνες οι οποίες πρέπει στη συνέχεια να συμπιεστούν για να σχηματίσουν ένα συμπαγές κράμα με νανοκρυσταλλικούς κόκκους [28].

3.1 Χύτευση Επίπεδης Ροής – Planar Flow Casting

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο χύτευσης επίπεδης ροής (Planar Flow Casting, PFC) που συγκαταλέγεται στις μεθόδους ταχείας ψύξης. Ο αποτελεσματικός έλεγχος του ρυθμού ψύξης, των χαρακτηριστικών μικροδομής, της μορφολογίας και της στοιχειομετρίας του υλικού και της παραγόμενης ποσότητας εξαρτάται από την επιλεγμένη μέθοδο θέρμανσης και

ψύξης [29]. Η χύτευση επίπεδης ροής (PFC) είναι η στερεοποίηση τήγματος από ένα μέσο ψύξης, το οποίο συνηθώς είναι ένας περιστρεφόμενος χάλκινος τροχός που βρίσκεται σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία από το τήγμα. Συνήθως βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, ή, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι υψηλότερη. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εναπόθεση κράματος σε ένα υπόστρωμα ψύξης με υψηλή θερμική αγωγιμότητα προκειμένου να επιτευχθεί επαρκής ρυθμός εξαγωγής θερμότητας. Ο όρος "chill block casting" περιγράφει μια διαδικασία κατά την οποία ένας ελεύθερος πίδακας λιωμένου υλικού προσπίπτει σε ένα κινούμενο ψυχρό υπόστρωμα. Η παρασκευή ενός υαλώδους μεταλλικού συστήματος είναι μια διαδικασία δύο βημάτων. Πρώτον, πρέπει να προετοιμαστεί το κύριο κράμα για την επερχόμενη διαδικασία ψύξης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός κλιβάνου. Έτσι, προετοιμάζεται ένα κράμα από τα πολυκρυσταλλικά στοιχεία (καθαρότητα καλύτερη από 99,99%). Το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία μιας άμορφης κορδέλας. Όλες οι άμορφες μεταλλικές κορδέλες σε αυτό το μελέτη δημιουργήθηκαν με επεξεργασία ταχείας στερεοποίησης χρησιμοποιώντας την προαναφερθείσα μέθοδο PFC [30]. Ένα λιωμένο κράμα εξωθείται μέσω ενός στομίου με τη βοήθεια πίεσης αερίου για να σχηματιστεί ένας πίδακας. Ο πίδακας προσπίπτει σε ένα ψυχόμενο κινούμενο υπόστρωμα (περιστρεφόμενος χάλκινος τροχός) και εκεί στερεοποιείται για να σχηματίσει μια λεπτή ταινία. Η θερμοκρασία χύτευσης ήταν στην περιοχή 150-200K πάνω από τη θερμοκρασία του τήγματος, το τυπικό πάχος της λαμβανόμενης άμορφης μεταλλικής κορδέλας κυμαίνεται από 20 έως 30 μm και το πλάτος ήταν 6-10mm. Η ρύθμιση της πίεσης χύτευσης στην περιστρεφόμενη κυλίνδρου γίνεται με τη μεταβολή της πίεσης του αδρανούς αερίου (Ar). Ο πίδακας ακτίνας α , μπορεί να είναι κλίση υπό γωνία θ προς το εφαπτόμενο επίπεδο της επιφάνειας ψύξης. Ο πίδακας προσκρούει στην επιφάνεια ψύξης και απλώνεται σε μια λακκούβα πλάτους w . Η επιφάνεια ψύξης κινείται με ταχύτητα V , δημιουργώντας μια κορδέλα πάχους t , της οποίας το πλάτος είναι το ίδιο με το πλάτος της λακκούβας. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από υψηλές γραμμικές ταχύτητες και υψηλούς ρυθμούς ψύξης για μεταλλικά υλικά (10^5 έως 10^8

K/sec). Η παρουσία και η ομοιομορφία της άμορφης δομής των δειγμάτων επιτεύχθηκε με τη διατήρηση της ταχύτητας του χάλκινου τροχού αρκετά υψηλή και σταθερή [31].

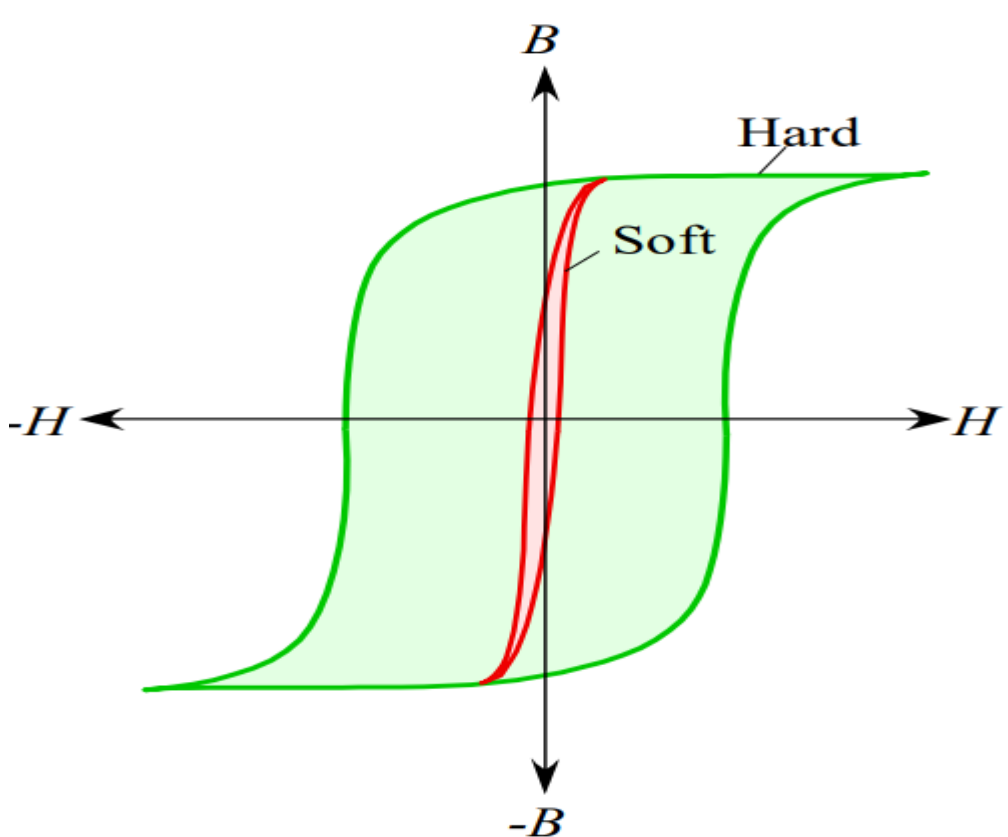


Εικόνα 3.1: Σχηματισμός μεταλλικής κορδέλας με χύτευση επίπεδης ροής.

Κεφάλαιο 4 : Μαγνητικές ιδιότητες

4.1 Σκληρά και μαλακά μαγνητικά υλικά

Τα μαγνητικά υλικά χωρίζονται σε σκληρά και μαλακά μαγνητικά υλικά. Τα μαλακά μαγνητικά υλικά μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται εύκολα και έτσι αρκεί να εφαρμοστεί ένα σχετικά μικρό μαγνητικό πεδίο. Ο βρόχος υστέρησης των μαλακών μαγνητικών υλικών είναι μικρός και επομένως η απώλεια ισχύος ανά κύκλο είναι μικρή. Τα μαλακά μαγνητικά υλικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν πολλούς κύκλους μαγνήτισης και απομαγνήτισης, όπως σε κινητήρες, μετασχηματιστές και επαγωγείς όπου μαγνητικά πεδία παρουσιάζουν κυκλικές αλλαγές. Από την άλλη πλευρά, τα σκληρά μαγνητικά υλικά μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται δύσκολα και επομένως πρέπει να εφαρμοστούν σχετικά μεγάλα μαγνητικά πεδία. Οι καμπύλες του βρόχου υστέρησης είναι ευρείες και σχεδόν ορθογώνια. Η απομαγνήτισή τους απαιτεί την εφαρμογή μεγάλων μαγνητικών πεδίων. Λόγω των συγκεκριμένων ιδιοτήτων τα σκληρά μαγνητικά υλικά είναι κατάλληλα ως μόνιμοι μαγνήτες [32].



Εικόνα 4.1: Βρόχος υστέρησης μαλακού και σκληρού μαγνητικού υλικού.

Τα μαλακά μαγνητικά υλικά παρουσιάζουν τις εξής ιδιότητες:

- Μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται εύκολα
- Μικρό εμβαδόν επιφάνειας βρόχων υστέρησης
- Μικρές απώλειες ισχύος ανά κύκλο
- Μικρό συνεκτικό πεδίο H_c ($<1\text{kA/m}$)
- Υψηλή επαγωγή κόρου B_s

Ένα ιδεατό μαλακό μαγνητικό υλικό παρουσιάζει τις εξής ιδιότητες:

- Μηδενικό συνεκτικό πεδίο $H_c=0$
- Μεγάλη μαγνήτιση κόρου $M_s(\text{max})$
- Μηδενική παραμένουσα μαγνήτιση M_r
- Μηδενικές απώλειες υστέρησης
- Μεγάλη σχετική διαπερατότητα $\mu_r(=\mu/\mu_0)$

Εμπειρικά, τα υλικά ταξινομούνται ανάλογα με την απόκρισή τους σε ένα εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο, δηλαδή η μαγνήτιση που προκαλείται από το εξωτερικό πεδίο. Μια πιο θεμελιώδης κατανόηση προέρχεται από την εξέταση των μικροσκοπικών μηχανισμών που καθορίζουν τη συμπεριφορά των υλικών στο μαγνητικό πεδίο.

Η συμπεριφορά των μαγνητικών υλικών οφείλεται στην περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα του ατόμου καθώς και στα spin (περιστροφή γύρω από τον άξονά του) τόσο των ηλεκτρονίων όσο και του πυρήνα του ατόμου. Στην κλασική θεώρηση του ατόμου όλες αυτές οι περιστροφικές κινήσεις δημιουργούν μαγνητικά δίπολα. Μερικά είδη μαγνητικών υλικών είναι τα ακόλουθα:

- Τα διαμαγνητικά υλικά έχουν ζεύγη ηλεκτρονίων με αλληλοαναιρούμενα spin και δεν έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή. Υπό την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δημιουργούν λόγω της μεταβολής της τροχιακής ταχύτητας

περιστροφής των ηλεκτρονίων μια διπολική ροπή αντίθετη με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο [2].

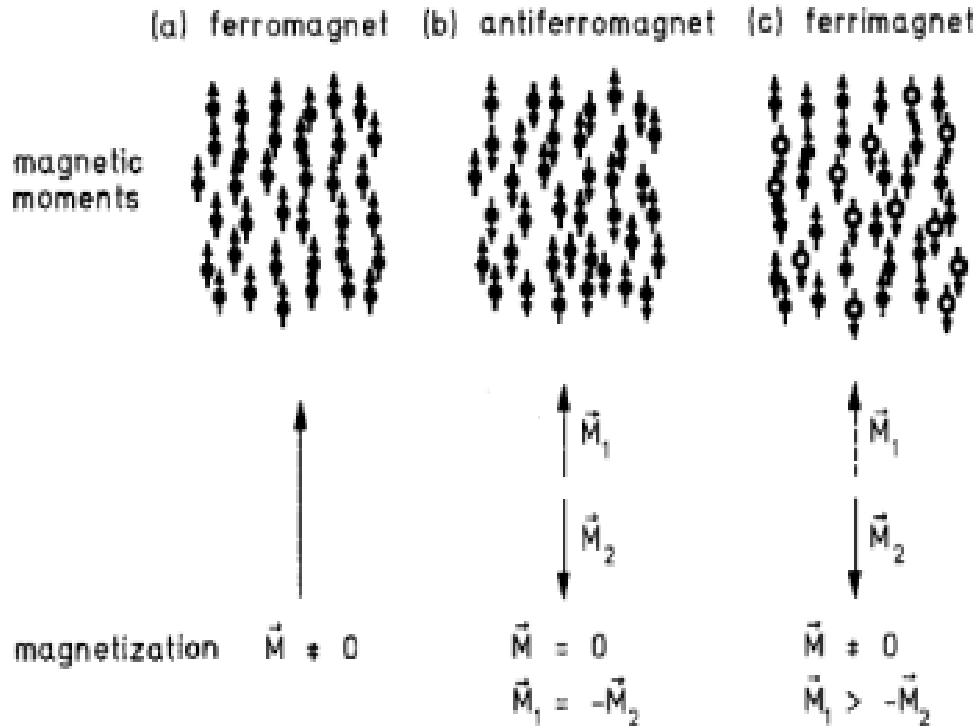
- Τα παραμαγνητικά υλικά έχουν αριθμό ηλεκτρονίων χωρίς αλληλοαναιρούμενα spin και επομένως έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή λόγω του ηλεκτρονικού spin. Υπό την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα ατομικά μαγνητικά δίπολα προσανατολίζονται προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Υπάρχει ταυτόχρονα και το διαμαγνητικό φαινόμενο αλλά είναι ασθενέστερο και τελικά η μαγνητική δεκτικότητα είναι μικρή μεν αλλά θετική [2].
- Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν αριθμό ηλεκτρονίων χωρίς αλληλοαναιρούμενα spin (όπως και στα παραμαγνητικά υλικά) και επομένως έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή λόγω του ηλεκτρονικού spin. Τα ηλεκτρόνια που ενδιαφέρουν είναι στην υποστιβάδα 3d. Ισχυρές δυνάμεις αλληλεπίδρασης (quantum-mechanical exchange forces) δημιουργούν «μαγνητικές περιοχές» (magnetic domains) όπου οι μαγνητικές ροπές γειτονικών ατόμων είναι ομοιόμορφα προσανατολισμένες. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά χάνουν την αυθόρμητη μαγνήτισή τους όταν η θερμοκρασία υπερβεί μια κρίσιμη τιμή T_c (θερμοκρασία Curie) [2].
- Τα σιδηριμαγνητικά υλικά έχουν αριθμό ηλεκτρονίων χωρίς αλληλοαναιρούμενα spin (όπως και στα παραμαγνητικά υλικά) και επομένως έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή λόγω του ηλεκτρονικού spin. Ισχυρές δυνάμεις αλληλεπίδρασης (quantum-mechanical exchange forces) δημιουργούν αντίρροπες μαγνητικές ροπές γειτονικών ατόμων αλλά μη αλληλοαναιρούμενες (όπως συμβαίνει στα αντισιδηρομαγνητικά υλικά). Έτσι δημιουργούνται και πάλι μαγνητικές περιοχές με μόνιμη μαγνήτιση (αλλά μικρότερης) όπως και στα σιδηρομαγνητικά υλικά. Τα σιδηριμαγνητικά υλικά χάνουν την αυθόρμητη μαγνήτισή τους όταν η θερμοκρασία υπερβεί μια κρίσιμη τιμή T_c (θερμοκρασία Curie) [2].

4.2 Σιδηρομαγνητικές ιδιότητες

Στα κρυσταλλικά υλικά, η βάση του σιδηρομαγνητισμού έγκειται στην ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών από μη αντισταθμισμένα σπιν ηλεκτρονίων στη στοιβάδα 3d των μετάλλων μετάπτωσης όπως ο σίδηρος, το νικέλιο και το κοβάλτιο. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά που βρίσκονται κάτω από τη θερμοκρασία Curie, οι μαγνητικές ροπές γειτονικών ατόμων συνδέονται παράλληλα μεταξύ τους. Σε μία συγκεκριμένη περιοχή υλικού, όλες οι μεμονωμένες μαγνητικές ροπές είναι ευθυγραμμισμένες προς μία κατεύθυνση. Αυτή η μικρή περιοχή είναι μαγνητισμένη στη τιμή μαγνήτισης κορεσμού και είναι γνωστή ως μαγνητική περιοχή. Μια γειτονική περιοχή, επίσης μαγνητισμένη σε τιμή μαγνήτισης κορεσμού, ενδέχεται το άθροισμα των μαγνητικών ροπών της να δείχνει προς άλλη κατεύθυνση. Όταν δύο τέτοιες περιοχές συναντώνται (με διαφορετικές κατευθύνσεις μαγνητικών ροπών), πρέπει να υπάρχει ένα οριακό τοίχωμα. Η συνολική μαγνήτιση ενός υλικού είναι το διανυσματικό άθροισμα της μαγνήτισης όλων των επιμέρους μαγνητικών περιοχών. Όταν το υλικό είναι απομαγνητισμένο το άθροισμα όλων των περιοχών τείνει στο μηδέν. Στα κρυσταλλικά σιδηρομαγνητικά υλικά, η μαγνήτιση εμφανίζεται αυθόρμητα στις προτιμώμενες εύκολες κατευθύνσεις. Οι εύκολες κατευθύνσεις είναι εκείνες στις οποίες το κρυσταλλική ανισοτροπία είναι ελάχιστη. Στον σίδηρο η εύκολη κατεύθυνση είναι η ακμή του κύβου $\langle 100 \rangle$. Η σταθερά κρυσταλλικής ανισοτροπίας (K_1) είναι ένα μέτρο της ενέργειας που απαιτείται για να στραφεί η το διάνυσμα της αυθόρμητης μαγνήτισης από την προτιμώμενη κατεύθυνση στην κατεύθυνση του εξωτερικού εφαρμοζόμενου εξωτερικά πεδίου. Εάν η K_1 πλησιάζει το μηδέν, είναι σχετικά εύκολο να στραφεί το διάνυσμα της μαγνήτισης προς οποιαδήποτε κατεύθυνση και η διαπερατότητα ενδέχεται να είναι υψηλή [35].

Η παρουσία χημικής και δομικής αταξίας στα άμορφα υλικά παράγει μια ανισοτροπία θέσεων που οδηγεί σε μια κατανομή στο μέγεθος των μαγνητικών ροπών και στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Αν και η μαγνητική τάξη εξαρτάται από τις αποστάσεις, η δομική αταξία η δομική αταξία δεν εμποδίζει την ύπαρξη συλλογικής μαγνητικής τάξης.

Οι πιθανές διευθετήσεις των μαγνητικών ροπών στα άμορφα υλικά σκιαγραφούνται στο παρακάτω σχήμα 4.2 [36].



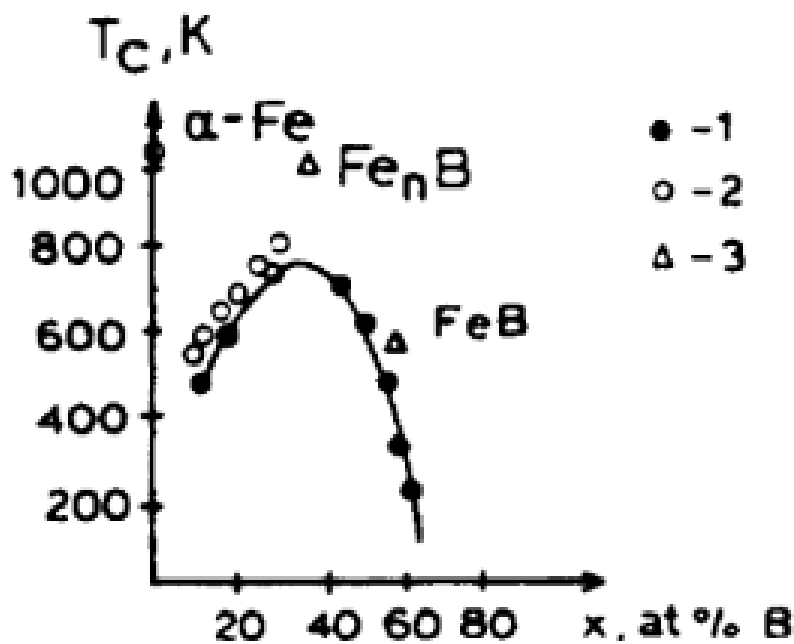
Εικόνα 4.2: Μαγνητικές ροπές σε άμορφα υλικά [35].

Ενδογενείς και εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες

Οι ενδογενείς μαγνητικές ιδιότητες είναι εκείνες που χαρακτηρίζουν ένα δεδομένο υλικό (π.χ. αυθόρμητη μαγνήτιση, σταθερά μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας κ.λπ.), ενώ οι εξωγενείς ιδιότητες επηρεάζονται έντονα από το σχήμα και το μέγεθος του μαγνητικού υλικού καθώς και από τις από τη μικροδομή τους. Το σημαντικότερο παράδειγμα είναι η μαγνητική ανισοτροπία σχήματος. Μια άλλη εξωγενής επίδραση είναι ο ρόλος της μηχανικής τάσης σε ένα δείγμα. Η μηχανική τάση μπορεί να είναι να αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής. Η τάση και η καταπόνηση μπορεί να μεταβάλλουν σημαντικά το σχήμα του βρόχου υστέρησης.

4.3 Θερμοκρασία Curie

Όπως δείχνουν πολυάριθμα πειράματα, η θερμοκρασία Curie των άμορφων μαγνητών είναι συνήθως χαμηλότερη από εκείνη των αντίστοιχων κρυσταλλικών μαγνητών. Άμορφα σιδηρομαγνητικά κράματα μετάλλου-μεταλλοειδούς έχουν θερμοκρασίες Curie που μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλοειδών. Ωστόσο, για ορισμένα κράματα (Fe-B, Co-B κ.λπ.), η εξάρτηση από τη συγκέντρωση δεν είναι μονότονη. Αρχικά, η θερμοκρασία Curie T_C αυξάνεται με τη συγκέντρωση του μεταλλοειδούς, στη συνέχεια φτάνει σε ένα μέγιστο και τέλος αρχίζει να μειώνεται απότομα [37]. Στο σχήμα 4.3 προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε B για τα άμορφα στερεά μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ό,τι για τους κρυστάλλους.



Εικόνα 4.3: Πειραματικά αποτελέσματα για τη θερμοκρασία Curie (T_C) του άμορφου κράματος Fe-B.

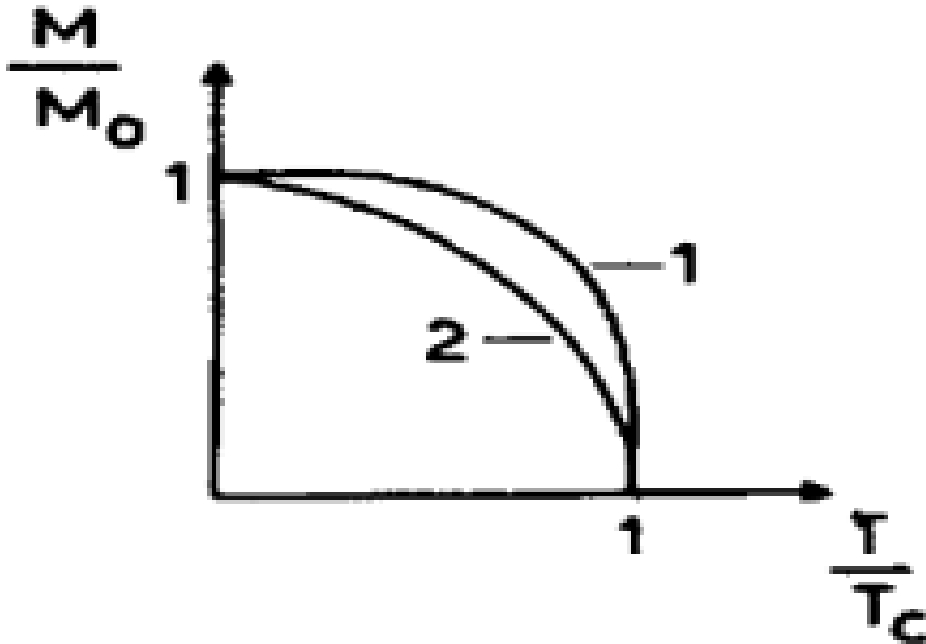
- 1: Ταινίες που παράχθηκαν με εναπόθεση μέσω ιοντικών βομβαρδισμών
- 2: Ταινίες που παρασκευάστηκαν με χύτευση. Παρουσιάζονται επίσης αποτελέσματα για κρυσταλλικό α-Fe και κρυσταλλικό Fe-B και Fe_nB με n=2 προς σύγκριση.

4.4 Εξάρτηση της μαγνήτισης από τη θερμοκρασία

Η εξάρτηση μαγνήτισης $M(T)/M(0)$ από τη θερμοκρασία T/T_c έχει για τους άμορφους σιδηρομαγνήτες ποιοτικά την ίδια μορφή όπως για τα κρυσταλλικά υλικά. Για χαμηλές θερμοκρασίες ισχύει ο νόμος του Bloch και στις δύο περιπτώσεις

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \sqrt{a\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \quad (4.1)$$

ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες - κοντά στη θερμοκρασία Curie - μια προσέγγιση μοριακού πεδίου μπορεί να περιγράψει καλά το φαινόμενο [2].



Εικόνα 4.4: Σύγκριση της τυπικής συμπεριφοράς της μαγνήτισης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για κρυσταλλικά (1) και άμορφα (2) συστήματα [37].

4.5 Μαγνητικές ιδιότητες και μέγεθος κόκκων

Το κλειδί στη βελτιστοποίηση των μαλακών μαγνητικών ιδιοτήτων ενός σιδηρομαγνητικού υλικού βρίσκεται στην ελαχιστοποίηση της μαγνητικής ανισοτροπίας. Η βασική πηγή ανισοτροπίας στα πολυκρυσταλλικά υλικά είναι η κρυσταλλική δομή και η ενδογενής διάθεση ευθυγράμμισης της μαγνητικής ροπής σε προτιμώμενους κρυσταλλογραφικούς άξονες εύκολης μαγνήτισης, προκαλώντας μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.

Η μέγιστη απόσταση στην οποία η διεύθυνση της μαγνητικής ροπής καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής με γειτονικά spin και όχι από τη μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία ονομάζεται σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής (ferromagnetic exchange length), L_{ex} και περιγράφεται από τη σχέση

$$L_{ex} = \frac{A}{\sqrt{K_1}} \quad (4.2)$$

όπου A το exchange stiffness και K_1 η σταθερά μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας ($L_{ex} \approx 2 - 3nm$). Στα πολυκρυσταλλικά υλικά όπου τα μεγέθη κόκκων ξεπερνούν τα σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής κατά πολλές τάξεις μεγέθους, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία καθορίζει τη διαδικασία μαγνήτισης, η οποία ακολουθεί τον εύκολο άξονα μαγνήτισης κάθε κόκκου. Σ' αυτή την περίπτωση το μέγεθος κόκκου σε σχέση με το πάχος των μαγνητικών τοιχωμάτων επηρεάζει τη μαγνητική σκλήρυνση. Επίσης, τα όρια κόκκων λειτουργούν σαν σημεία αγκύρωσης στην κίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων κατά τη διαδικασία μαγνήτισης. Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις η μαγνητική σκλήρυνση είναι πιο έντονη σε λεπτόκοκκα πολυκρυσταλλικά υλικά. Το φαινόμενο αυτό αντικατοπτρίζεται στην αντιστρόφως ανάλογη σχέση του συνεκτικού πεδίου H_c με το μέγεθος κόκκου D ($H_c \propto \frac{1}{D}$) στο σχήμα 4.5. Αντίθετα με τα παραπάνω, μείωση του μεγέθους κόκκου στα επίπεδα του σιδηρομαγνητικού μήκους ανταλλαγής L_{ex} εκμηδενίζει την επίδραση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας. Σαν συνέπεια αυτού η μαγνήτιση δεν ακολουθεί τον εύκολο άξονα μαγνήτισης των κόκκων, αλλά υποχρεώνεται να ευθυγραμμιστεί από τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, οδηγώντας σε χαμηλή συνολική μαγνητική ανισοτροπία λόγω της στατιστικής διανυσματικής άθροισης μεγάλου αριθμού τοπικών αξόνων ανισοτροπίας. Ο βαθμός στον οποίο η μαγνητική ανισοτροπία κατανέμεται περιγράφεται από το μοντέλο τυχαίας ανισοτροπίας (random anisotropy model) [38]. Εν συντομία, το μοντέλο τυχαίας ανισοτροπίας περιγράφει την μέση πυκνότητα ανισοτροπίας μιας ομάδας N συζευγμένων κόκκων, με μέση διάμετρο D και κρυσταλλικό κλάσμα v_{cr} και τυχαία προσανατολισμένους άξονες μαγνητοκρυσταλλικής

ανισοτροπίας. Η φαινόμενη σταθερά μαγνητοκρυσταλλικής δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

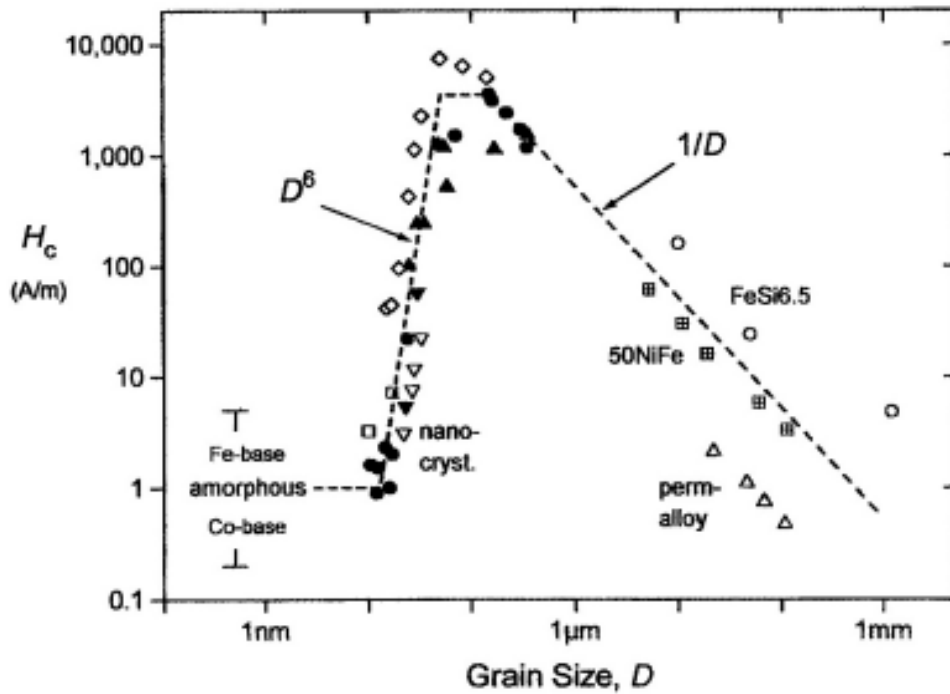
$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{v_{cr} K_1} \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.3)$$

όπου $\langle K \rangle$ η φαινόμενη σταθερά μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, v_{cr} το κρυσταλλικό κλάσμα, K_1 η σταθερά μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας και N ο αριθμός των συζευγμένων κόκκων. Επιπλέον, η ελαχιστοποίηση της μαγνητικής ανισοτροπίας έχει σαν αποτέλεσμα την επέκταση του χώρου στον οποίο κυριαρχεί η σύζευξη ανταλλαγής. Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων το μοντέλο τυχαίας ανισοτροπίας προβλέπει ότι η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία είναι συνάρτηση του μέσου μέγεθος κόκκου

$$\langle K \rangle \approx v_{cr}^2 K_1 \left(\frac{D}{L_0} \right)^6 \quad (4.4)$$

που αντικατοπτρίζεται από την συνάρτηση του συνεκτικού πεδίου από την έκτη δύναμη του $\approx D^6$ στο παρακάτω σχήμα [39]. Η επίδραση της μείωσης της συνολικής μαγνητικής ανισοτροπίας στην μαγνητική αποσκλήρυνση είναι πιο έντονη σε άμορφα υλικά, εφόσον η απουσία τάξης μέσης ή μακράς κλίμακας έχει σαν αποτέλεσμα την ευρύτερη κατανομή των τοπικών αξόνων ανισοτροπίας. Στην περίπτωση των νανοκρυσταλλικών υλικών με μεγέθη κόκκων κάτω από το σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής, οι σχετικά πιο τοπικά συγκεντρωμένοι άξονες ανισοτροπίας και στατιστικά μεγαλύτερες αποκλίσεις από τον μέσο όρο της συνολικής ανισοτροπίας έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλότερη ανισοτροπία από αυτή των αντίστοιχων άμορφων κραμάτων [21]. Συνέπεια των Εξισώσεων παραπάνω εξισώσεων είναι ότι η συνολική ανισοτροπία είναι ευθεία συνάρτηση του μεγέθους και του όγκου της νανοκρυσταλλικής φάσης. Επιπλέον, στα νανοκρυσταλλικά υλικά του προέρχονται από μερική κρυστάλλωση των άμορφων προδρομών η μέση απόσταση μεταξύ νανοκρυστάλλων είναι εξαιρετικής σημασίας, καθώς οι κόκκοι είναι μερικώς συζευγμένοι με τη φτωχή σε σιδηρομαγνητικά στοιχεία άμορφη φάση. Ταυτόχρονα όμως με την ελαφρά μαγνητική σκλήρυνση (αύξηση του συνεκτικού πεδίου H_c), η μερική κρυστάλλωση του υλικού έχει

σαν αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση της μέσης μαγνητικής διαπερατότητας και της μαγνήτισης κόρου σε σχέση με τους αντίστοιχες σύστασης άμορφους προδόμους. Επομένως με κατάλληλη επιλογή της κραματικής σύστασης και της τελικής μικροδομής είναι δυνατή η βελτιστοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοκρυσταλλικών υλικών [21].



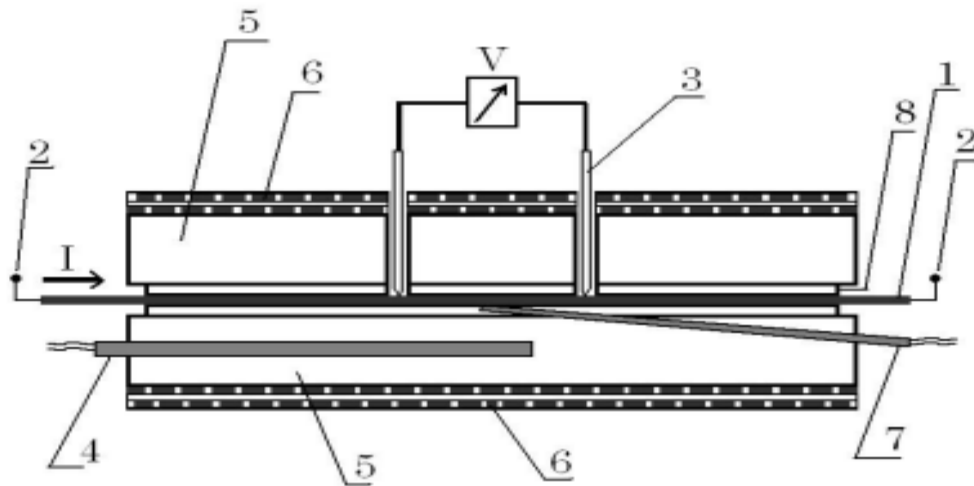
Εικόνα 4.5: Εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου H_c , μαλακών μαγνητικών υλικών από το μέσο μέγεθος κόκκου [40-41].

Κεφάλαιο 5: Πειραματικές τεχνικές

5.1 Ηλεκτρική αντίσταση

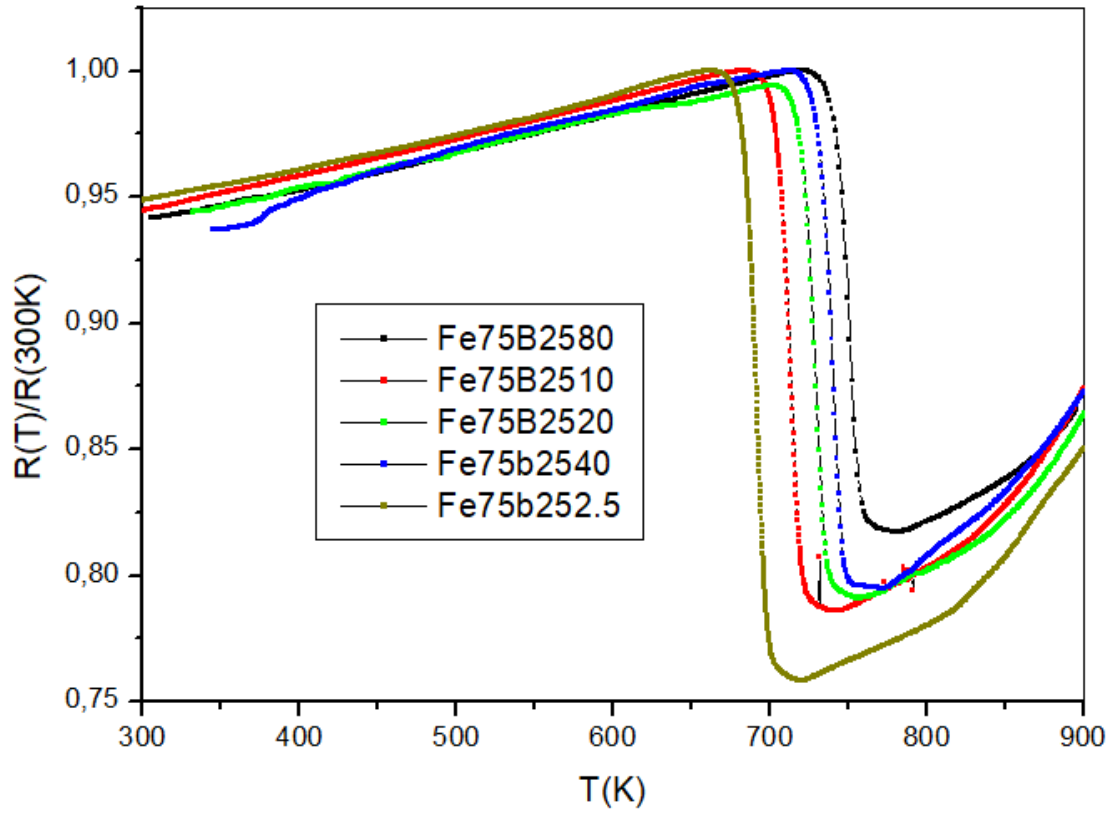
Η ηλεκτρική αντίσταση μετρήθηκε με υψηλή ακρίβεια με τη μέθοδο τεσσάρων σημείων υπό κενό, σε κλίβανο ειδικά σχεδιασμένο και κατασκευασμένο για δείγματα σε σχήμα ταινίας (Σχήμα 5.1). Ο κλίβανος της διάταξης αποτελείται από δύο χάλκινες πλάκες τοποθετημένες η μία πάνω στην άλλη. Οι πλάκες είναι φτιαγμένες από ηλεκτρολυτικό χαλκό και ζυγίζουν περίπου 1kg η κάθε μία (120mm διάμετρος 10mm πάχος) για να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη διάχυση της θερμότητας και επιχρωμιωμένες για προστασία από την οξείδωση και αύξηση του χρόνου ζωής και λειτουργίας.

Τα θερμαντικά στοιχεία είναι πλεγμένα γύρω από φύλλα μίκας και βρίσκονται τοποθετημένα εκατέρωθεν των δύο πλακών, με τα φύλλα μίκας να έχουν το ρόλο ηλεκτρικής μόνωσης μεταξύ των θερμαντικών στοιχείων και των πλακών χαλκού. Λεπτά μονωτικά στρώματα υπάρχουν επίσης και μεταξύ των χάλκινων πλακών, όπου τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα. Η θερμοκρασία του κλιβάνου μετράται και ελέγχεται από αντιστάτη πλατίνας στο εσωτερικό της κάτω πλάκας με την άκρη κοντά στο κέντρο της πλάκας και ένα ηλεκτρονικό ελεγκτή θερμοκρασίας του ελέγχει τον προγραμματισμό διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης και ψύξης καθώς και σταθερές υποθερμοκρασιακές μετρήσεις. Η θερμοκρασία του δείγματος μετράται ανεξάρτητα από θερμοζεύγος επίσης τοποθετημένο στο κέντρο της κάτω πλάκας με την άκρη του στο κέντρο της πλάκας να αγγίζει το δείγμα στο μέσον του, μεταξύ των εξόδων ηλεκτρικής τάσης. [42].

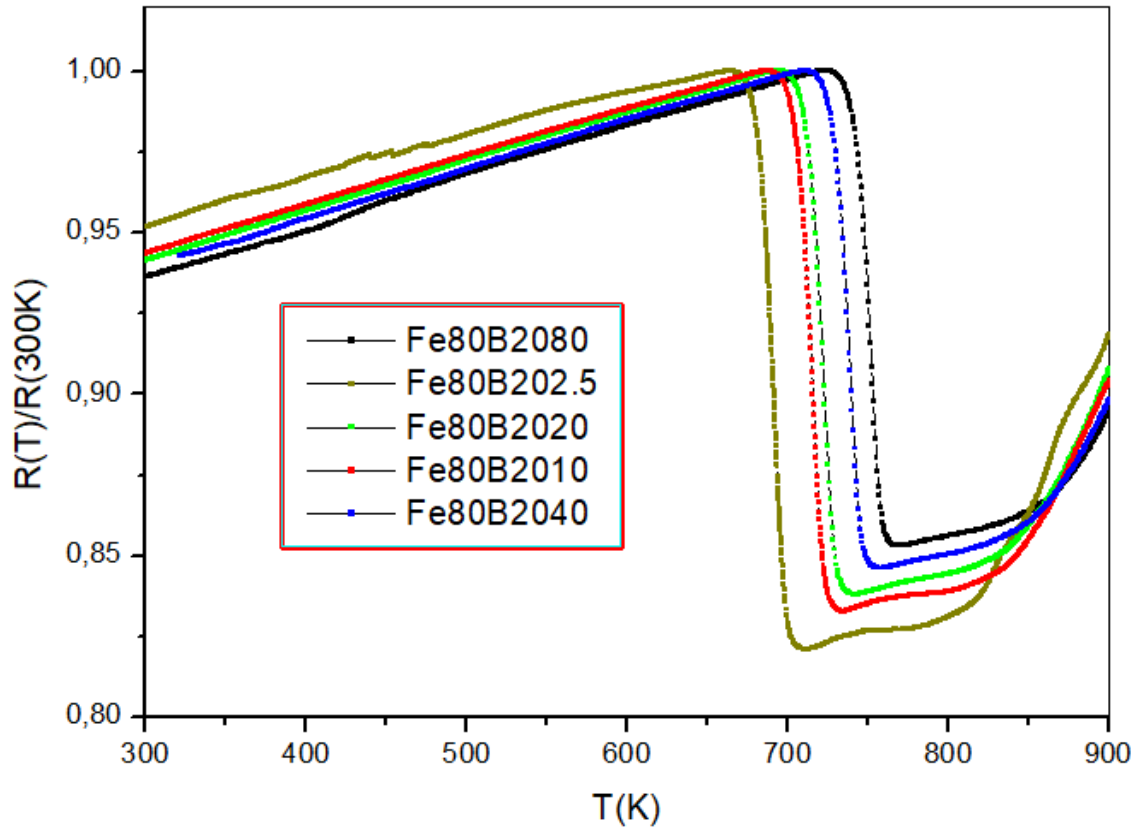


Σχήμα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα της τομής του κλιβάνου μέτρησης ηλεκτρικής αντίστασης. Διακρίνονται 1: δείγμα (ταινία). 2. ακροδέκτες ρεύματος 3 ακροδέκτες τάσης. 4: αντιστάτης Pt 5: Πλάκες χαλκού Cu. 6: Θερμαντικό στέλεχος. 7: θερμοζεύγος, δ: ηλεκτρική μόνωση.

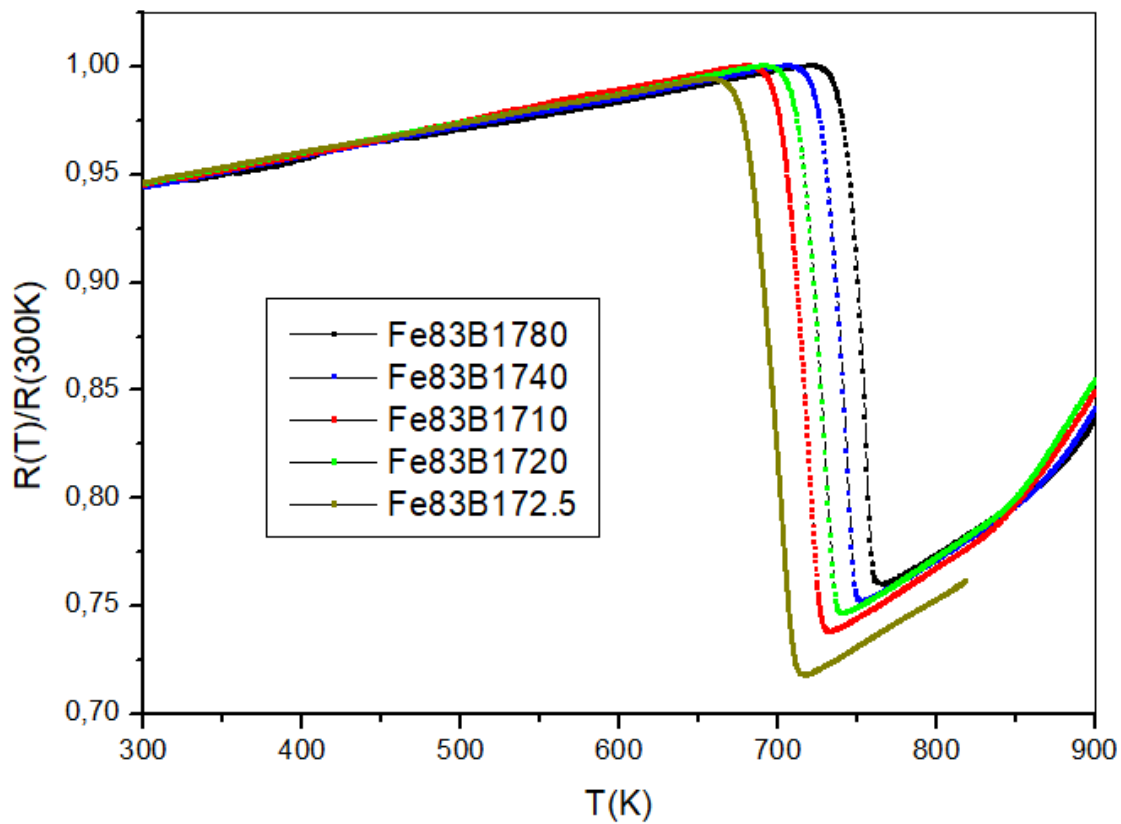
Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης έγιναν για τους εξής ρυθμούς θέρμανσης: 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min και 80K/min. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.



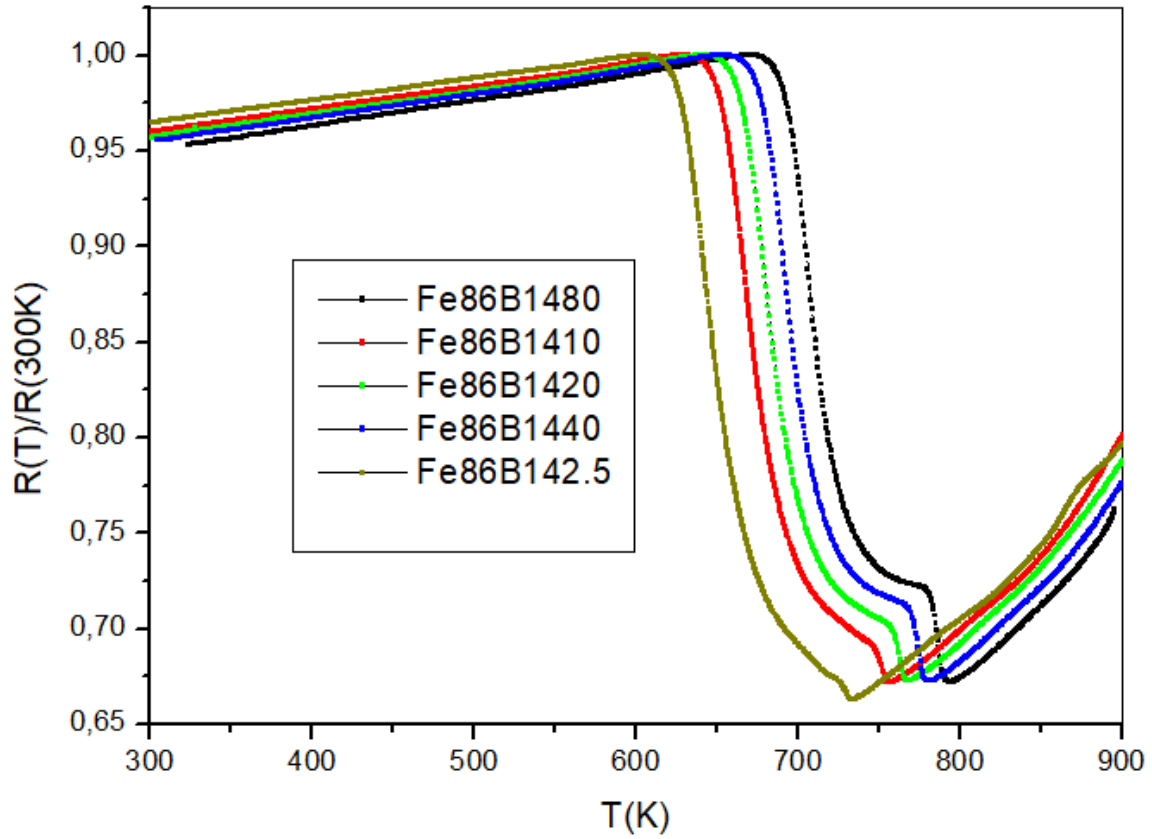
Εικόνα 5.2: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{75}B_{25}$ για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min.



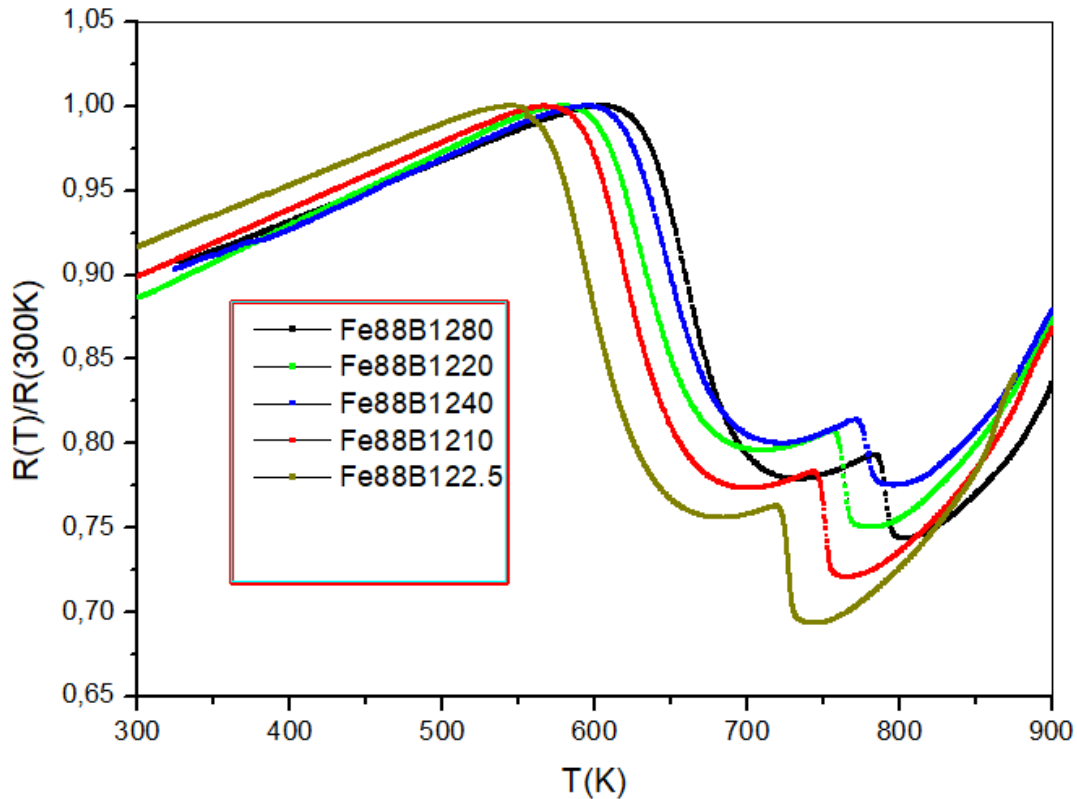
Εικόνα 5.3: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{80}B_{20}$ για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min.



Εικόνα 5.4: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{83}B_{17}$ για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min.



Εικόνα 5.5: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{86}B_{14}$ για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min.



Εικόνα 5.6: Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{88}B_{12}$ για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min.

Παρατηρείται πως τα δείγματα τα οποία περιέχουν λιγότερο από 17% βόριο έχουν ένα στάδιο κρυστάλλωσης ενώ τα υπόλοιπα έχουν δύο. Τα δείγματα παρουσιάζουν διαφορετικά είδη κρυστάλλωσης. Πιο συγκεκριμένα:

- $Fe_{75}B_{25}$ => πολυμορφική κρυστάλλωση
- $Fe_{80}B_{20}$ => ευτηκτοειδή κρυστάλλωση
- $Fe_{83}B_{17}$ => ευτηκτοειδή κρυστάλλωση
- $Fe_{86}B_{14}$ => πρωτογενή κρυστάλλωση
- $Fe_{88}B_{12}$ => πρωτογενή κρυστάλλωση

Επίσης, παρατηρείται πως η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης προκαλεί οριζόντια μετατόπιση στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x .

Παρακάτω παρατίθεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x για κάθε δείγμα για όλους τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης β .

Ρυθμός θέρμανσης β	Σύνθεση				
	Fe ₇₅ B ₂₅	Fe ₈₀ B ₂₀	Fe ₈₃ B ₁₇	Fe ₈₆ B ₁₄	Fe ₈₈ B ₁₂
	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης $T_x(K)$.				
2.5K/min	668	665	662	609	553
10K/min	689	687	684	633	576
20K/min	705	703	699	647	587
40K/min	717	713	709	660	603
80K/min	727	725	723	677	615

Πίνακας 5.1: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης κάθε σύνθεσης για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

5.1.1 Μέθοδος Kissinger

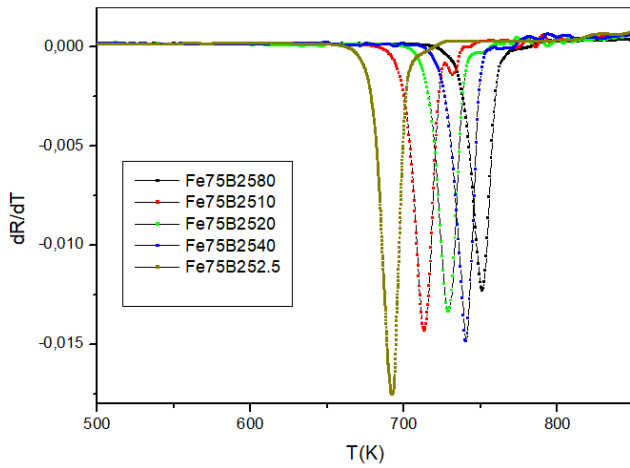
Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί με τη μέθοδο Kissinger. Η μέθοδος Kissinger βασίζεται στον προσδιορισμό του μεγίστου της θερμοκρασίας T_p , η οποία υπολογίζεται από τα πειραματικά δεδομένα. Πιο συγκεκριμένα, το μέγιστο της θερμοκρασίας μπορεί να προσδιοριστεί από τα διαγράμματα παραγώγου της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας ή από τις μετρήσεις θερμιδομετρίας DSC. Απαραίτητη προϋπόθεση για να εφαρμοστεί η μέθοδος Kissinger είναι η λήψη μετρήσεων με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Έτσι, η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για τη μετάβαση από την άμορφη φάση στην κρυσταλλική φάση υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_c}{RT_p} + C \quad (5.1)$$

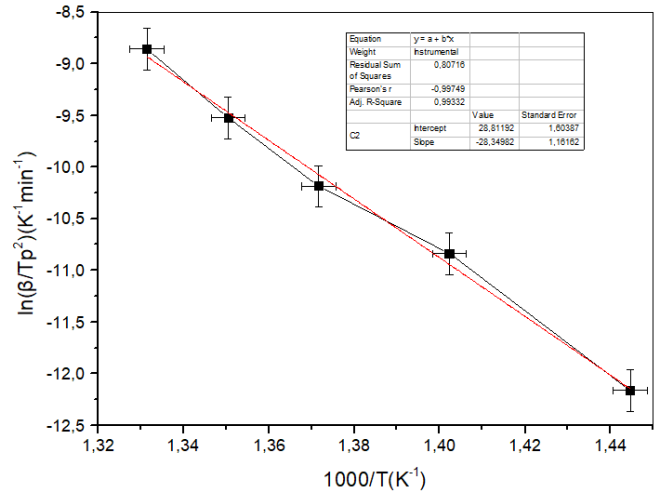
όπου β είναι ο ρυθμός θέρμανσης, T_p το μέγιστο της θερμοκρασίας, E_c η ενέργεια ενεργοποίησης, R η σταθερά των αερίων και C σταθερά [43].

Το μέγιστο της θερμοκρασίας προσδιορίζεται από το διάγραμμα παραγώγου αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα

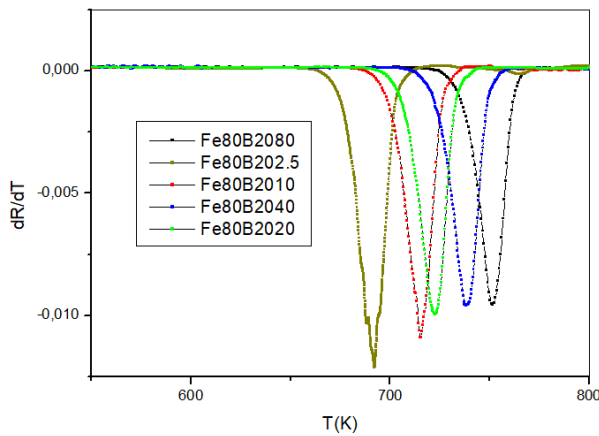
παραγώγου της αντίστασης για κάθε σύνθεση καθώς επίσης και τα διαγράμματα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$.



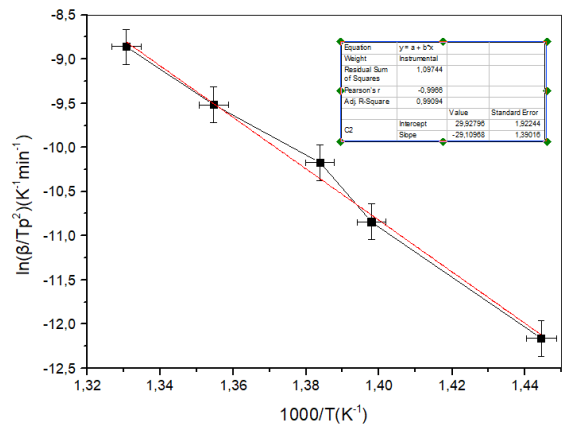
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα παραγώγου αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{75}B_{25}$.



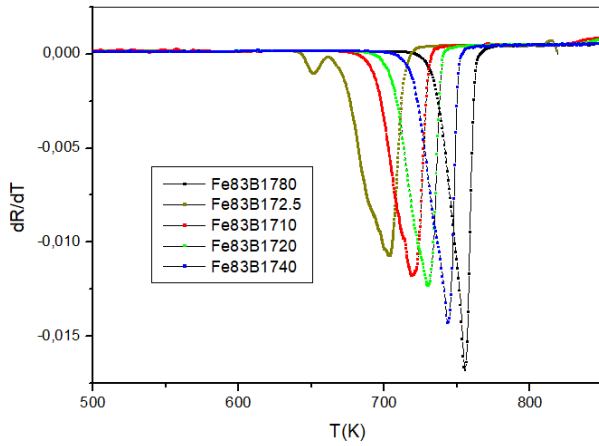
Εικόνα 5.8: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για $Fe_{75}B_{25}$.



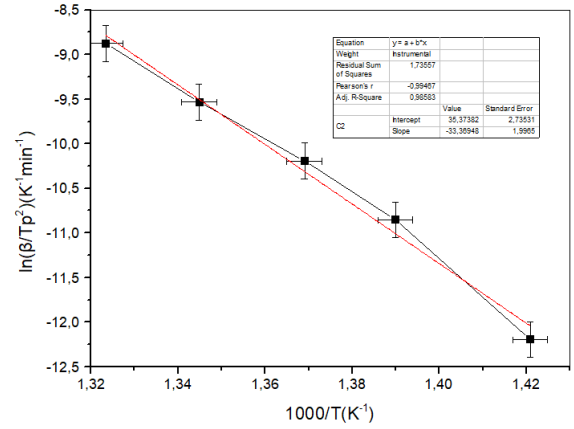
Εικόνα 5.9: Διάγραμμα παραγώγου αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{80}B_{20}$.



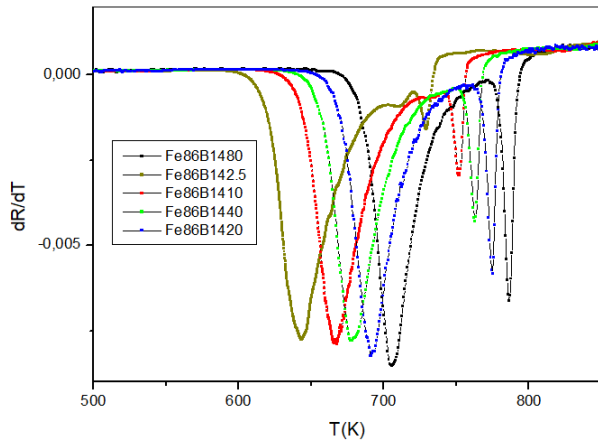
Εικόνα 5.10: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για $Fe_{80}B_{20}$.



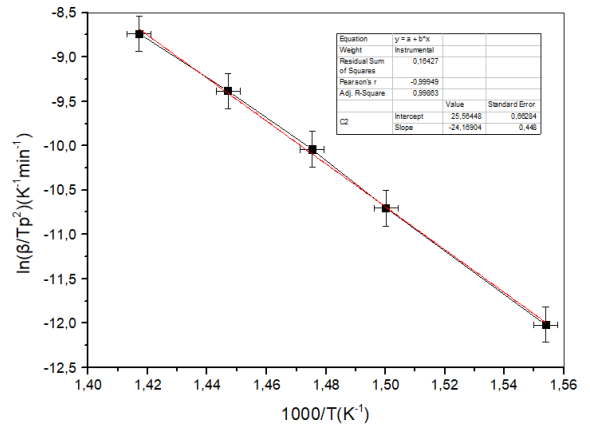
Εικόνα 5.11: Διάγραμμα παραγώγου αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{83}B_{17}$.



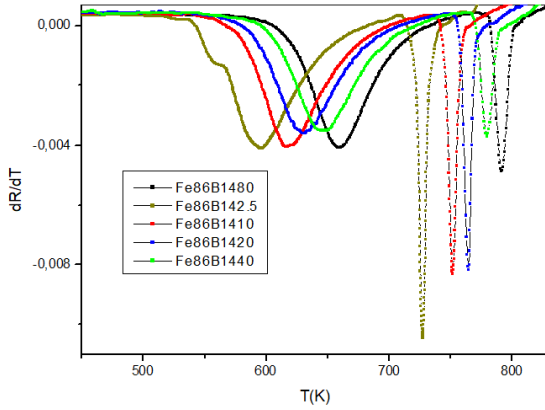
Εικόνα 5.12: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για $Fe_{83}B_{17}$.



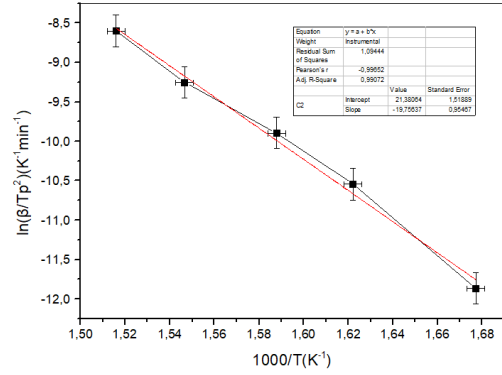
Εικόνα 5.13: Διάγραμμα παραγώγου αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{86}B_{14}$.



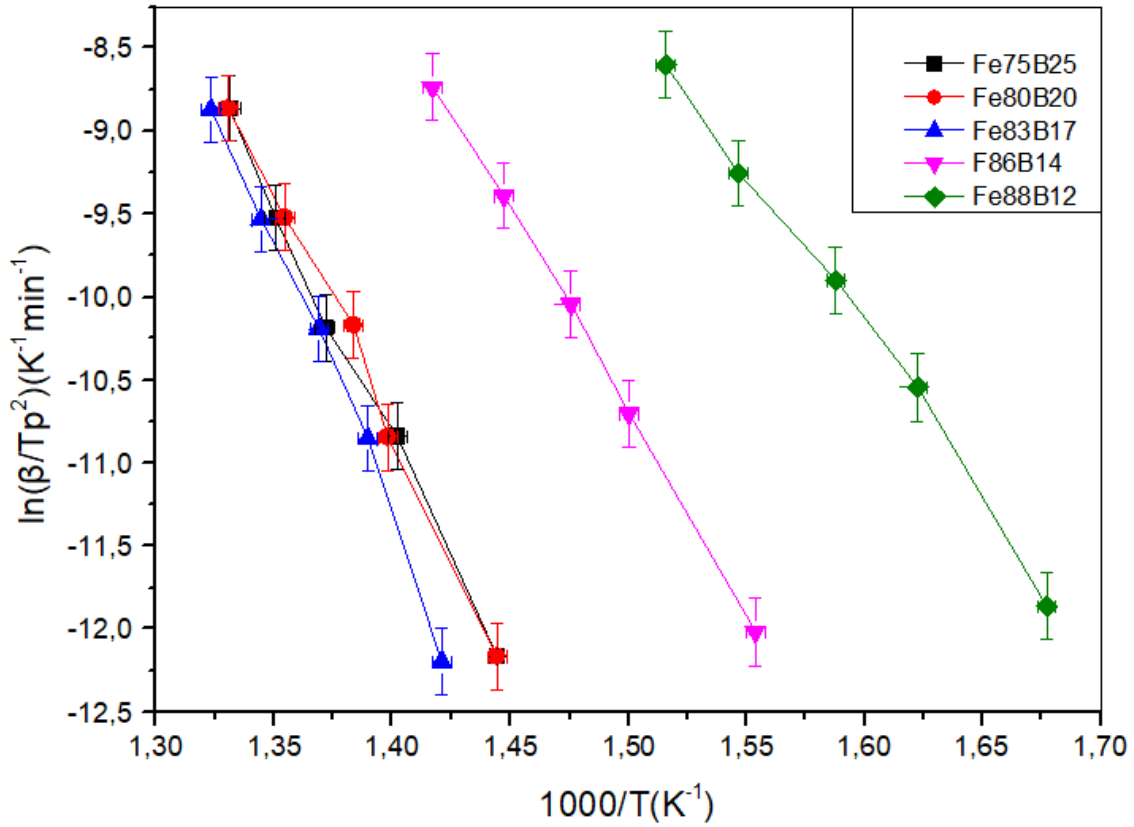
Εικόνα 5.14: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για $Fe_{86}B_{14}$.



Εικόνα 5.15: Διάγραμμα παραγώγου αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για $Fe_{88}B_{12}$.



Εικόνα 5.16: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για $Fe_{88}B_{12}$.



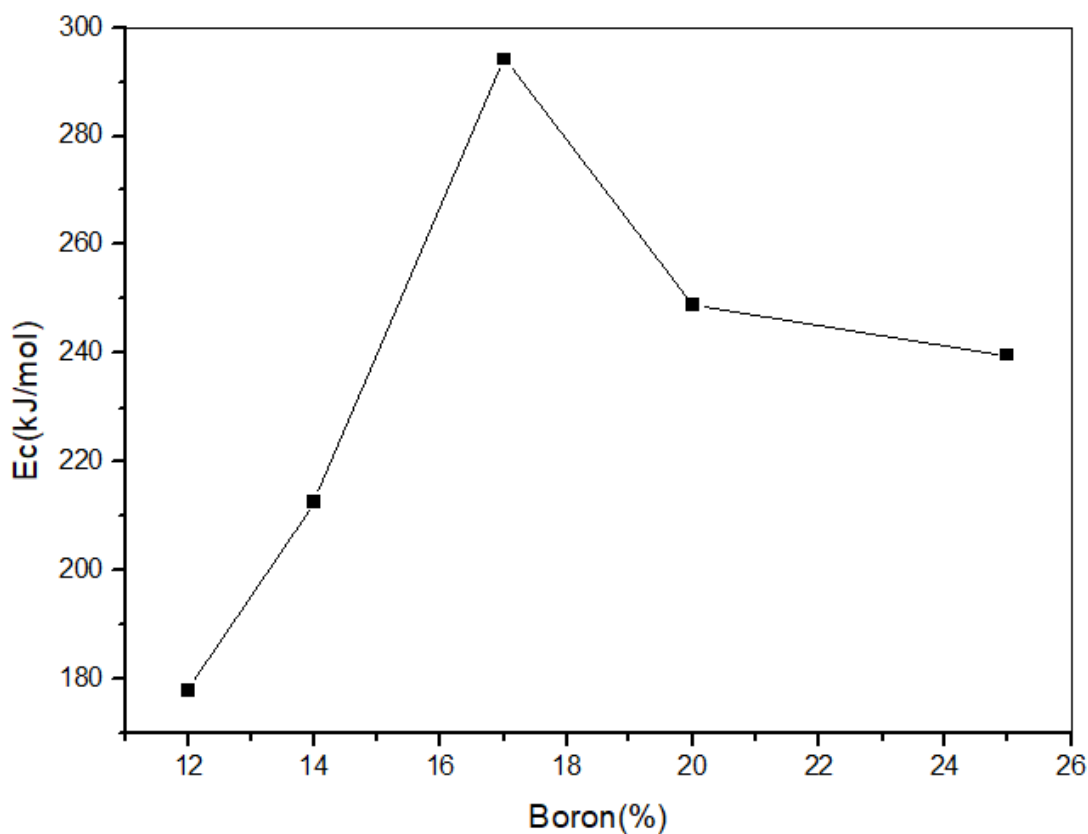
Εικόνα 5.17: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για όλα τα δείγματα.

Στον πίνακα 5.2 συνοψίζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε δείγμα.

	1 ^η κρυστάλλωση	2 ^η κρυστάλλωση
--	----------------------------	----------------------------

Σύνθεση	E_c (kJ/mol)	$\pm\delta E_c$ (kJ/mol)	E_c (kJ/mol)	$\pm\delta E_c$ (kJ/mol)
Fe ₇₅ B ₂₅	239,56	13,33	-	-
Fe ₈₀ B ₂₀	248,83	15,97	-	-
Fe ₈₃ B ₁₇	294,096	22,74	-	-
Fe ₈₆ B ₁₄	212,94	11,34	277,51	2,83
Fe ₈₈ B ₁₂	177,76	12,62	232,65	5,83

Πίνακας 5.2: Ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε δείγμα.



Εικόνα 5.18: Διάγραμμα της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του βορίου.

Παρατηρείται πως η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του βορίου μέχρι την τιμή 17 που αποτελεί το ευτηκτικό σημείο στο διάγραμμα φάσεων Fe-B. Μετά από αυτό το σημείο παρατηρείται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως τα δείγματα που έχουν λιγότερη περιεκτικότητα από 17% βόριο εμφανίζουν δύο στάδια κρυστάλλωσης. Έτσι, η ενέργεια που έχει υπολογιστεί είναι η ενέργεια που απαιτείται για να κρυσταλλωθεί ένα μέρος

του όγκου του δείγματος (αυτό της πρώτης κρυστάλλωσης) και όχι του συνολικού όγκου.

5.1.2 Μέθοδος Avrami

Η κινητική της κρυστάλλωσης μελετήθηκε από το μοντέλο Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov. Υπολογίστηκε ο εκθέτης n Avrami. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης Avrami n μπορεί να ληφθεί με τον υπολογισμό της κλίσης του $\ln[-\ln(1-x)]$ έναντι του $\ln(t-\tau)$. Επομένως,

$$n(x) = \frac{d\ln[-\ln(1-x)]}{d\ln(t-\tau)} \quad (5.2)$$

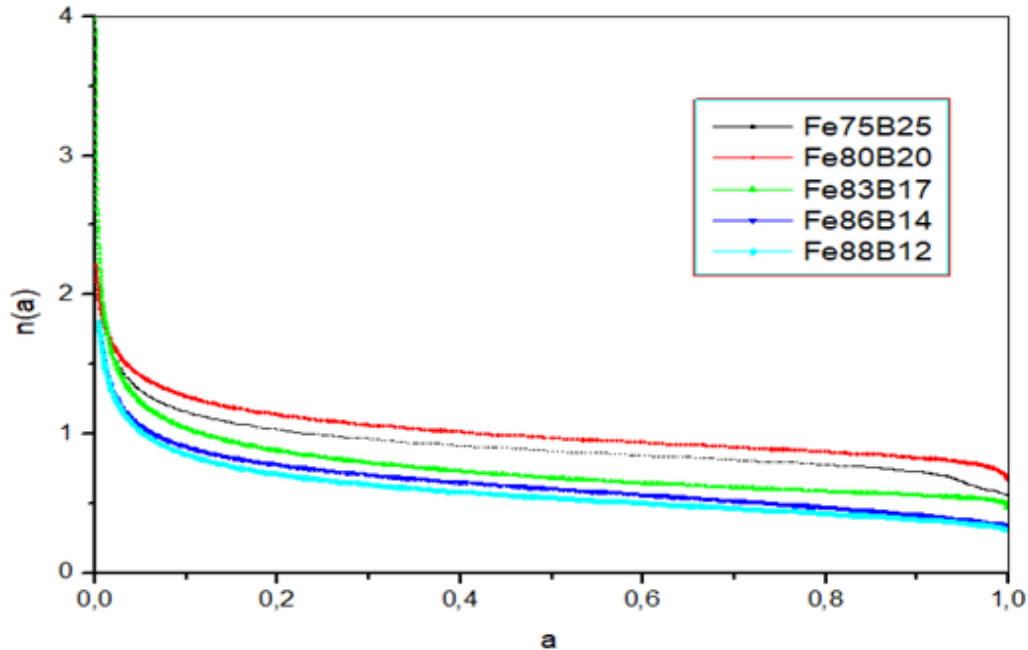
όπου x η κρυσταλλικότητα, t ο χρόνος και τ ο χρόνος εκκίνησης της κρυστάλλωσης.

Η εξίσωση JMA, ωστόσο, χρησιμοποιείται μόνο για ισόθερμη κρυστάλλωση. Ο Nakamura επέκτεινε την εξίσωση JMA για μη ισόθερμη κρυστάλλωση, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$n(x) = \frac{A d\ln[-\ln(1-x)]}{d\ln\left(\frac{T-T_0}{\beta}\right)} \quad \text{με} \quad A = \frac{1}{1 + \frac{E}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \quad (5.3)$$

όπου T_0 είναι η θερμοκρασία αρχής της κρυστάλλωσης και E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης [44].

Παρακάτω, παρατίθεται το διάγραμμα του δείκτη Avrami n συναρτήσει της κρυσταλλικότητας για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 5.19: Δείκτης Avrami n για κάθε σύνθεση συναρτήσει της κρυσταλλικότητας.

Σύμφωνα με τη θεωρία πυρήνωσης οι δείκτες Avrami σημαίνουν τα ακόλουθα:

- $1 < n < 1,5$ υποδηλώνει ανάπτυξη σωματιδίων από τον αρχικό όγκο.
- $n = 1,5$ δηλώνει ανάπτυξη σωματιδίων με ρυθμό πυρήνωσης κοντά στο μηδέν.
- $1,5 < n < 2,5$ αντιπροσωπεύει ανάπτυξη σωματιδίων με μειωμένο ρυθμό πυρήνωσης.
- $n = 2,5$ αντανακλά την ανάπτυξη σωματιδίων με σταθερό ρυθμό πυρήνωσης.
- $n > 2,5$ αντιστοιχεί σε ανάπτυξη μικρών σωματιδίων με αυξανόμενο ρυθμό πυρήνωσης [44].

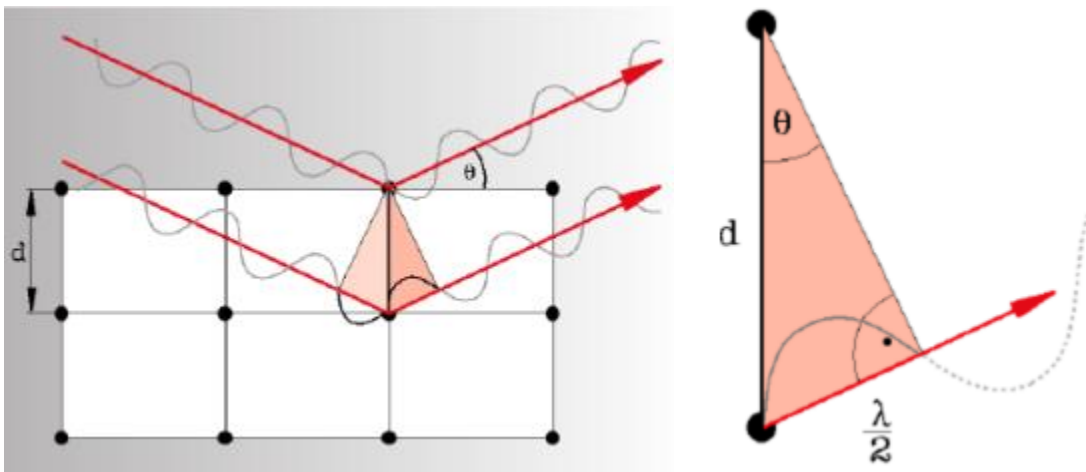
Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα όλα τα δείγματα βρίσκονται στην περίπτωση όπου ισχύει $1 < n < 1,5$ και σημαίνει πως η ανάπτυξη των σωματιδίων γίνεται από τον αρχικό όγκο του υλικού.

5.2 Περίθλαση ακτίνων (X-ray Diffraction) XRD

Η περίθλαση, περιγράφεται στη φυσική, ως το φαινόμενο της σκέδασης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Στην περίπτωση του κρυστάλλου, το

φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές (κενά μεταξύ των ατόμων) ίσου πλάτους d ($d \leq \lambda$). Μια δέσμη ακτίνων X θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση, να απορροφηθεί και να εκπεμφθεί εκ νέου, από μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου[45-47]. Ο Bragg παρατήρησε ότι ο συνδυασμός μήκους κύματος και διεύθυνσης πρόσπτωσης των ακτίνων X επιφέρει έντονες κορυφές (συμβολή) στην παρατηρούμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Κάθε κρυσταλλικό υλικό αποτελείται από παράλληλα πλεγματική επίπεδα, τα οποία ισαπέχουν απόσταση “ d ”. Θεώρησε ότι οι Ακτίνες X ανακλώνται από τα κρυσταλλικά αυτά επίπεδα και συμβάλλουν ενισχυτικά για μία συγκεκριμένη γωνία “ θ ”. Η προϋπόθεση για ενισχυτική συμβολή είναι η διαφορά του οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων X , ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Οι ακτίνες X διεγείρουν τα άτομα του κρυστάλλου[47]. Οι κρυσταλλίτες, των οποίων το επίπεδο είναι κάθετο στην προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X θα δώσει φαινόμενα περίθλασης. Για να υπάρξει “ενίσχυση” κατά την συμβολή δύο ακτίνων, θα πρέπει η διαφορά φάσης μεταξύ των ακτίνων αυτών που ανακλώνται από δύο διαδοχικά παράλληλα επίπεδα είναι ένα ακέραιο πολλαπλάσιο n του μήκους κύματος λ [48].

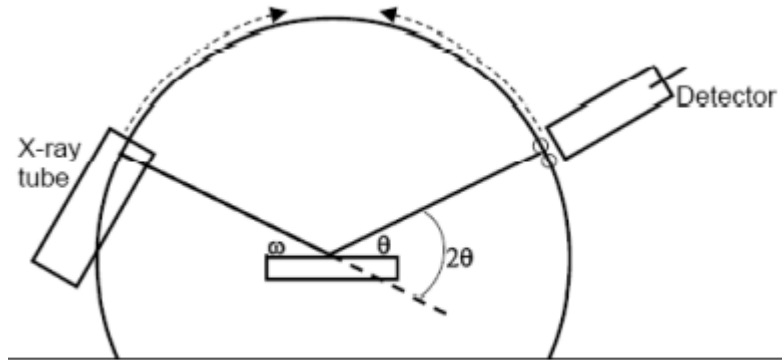
$$n * \lambda = 2 * d_{hkl} * \sin\theta \quad (5.4)$$



Εικόνα 5.20: Σχηματική αναπαράσταση δύο ακτίνων X που προσπίπτουν σε παράλληλα επίπεδα [48].

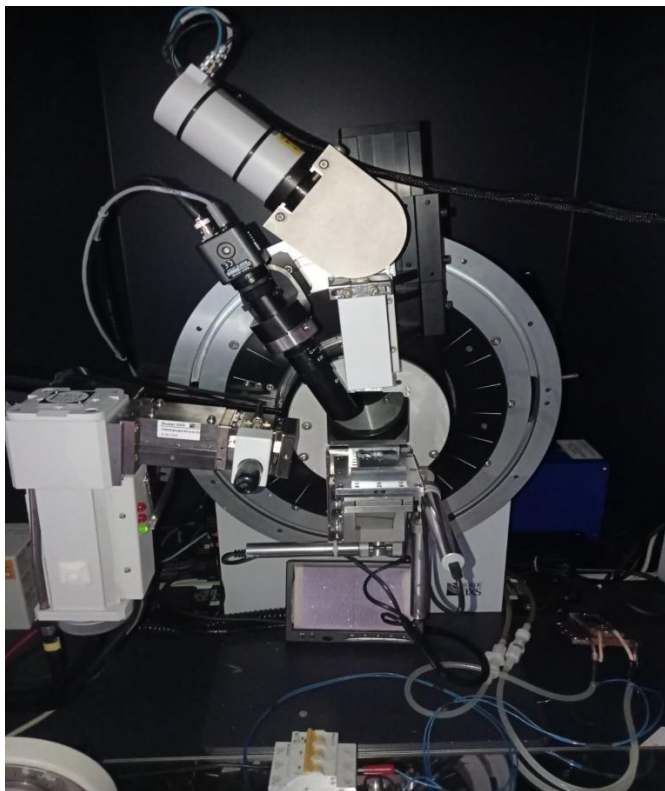
Το δοκίμιο περιστρέφεται με την βοήθεια κατάλληλου οργάνου, το οποίο ονομάζεται γωνιόμετρο. Με τον τρόπο αυτό, η επιφάνεια του δοκίμιου εκτίθεται μονίμως στη

μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος “ λ ”, ενώ η γωνία “ θ ” αυξάνεται συνεχώς, με επιλεγμένο βήμα και μεταξύ προεπιλεγμένων τιμών [48].



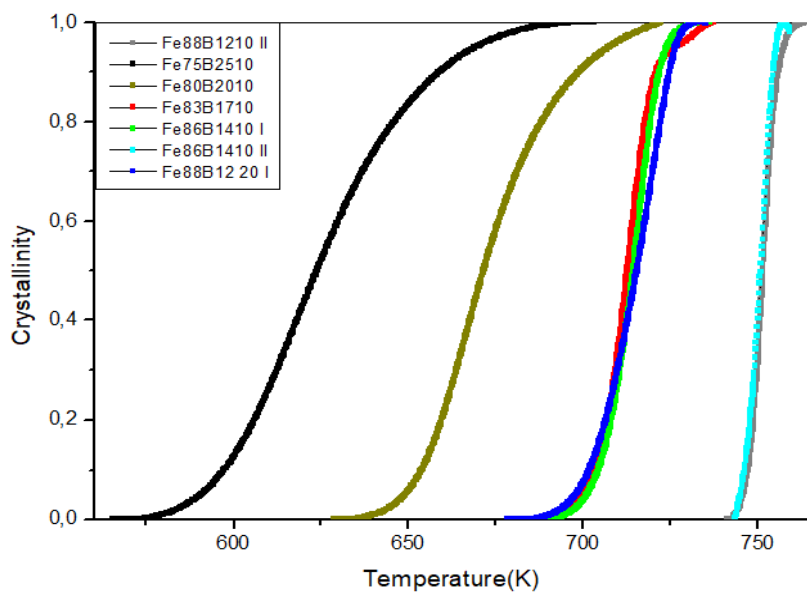
Εικόνα 5.21: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής XRD.

Καταγράφεται η ένταση σε ποσοστά, σε σχέση με το 100% της έντασης, η οποία προκύπτει όταν η δέσμη των ακτίνων X κτυπήσει κατ’ ευθείαν τον αισθητήρα. Ο αισθητήρας με την βοήθεια ηλεκτρονικών κυκλωμάτων μετατρέπει τα φωτόνια που δέχεται σε ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταγράφει ο καταγραφέας [48].



Εικόνα 5.22: Συσκευή XRD.

Μετρήσεις XRD έγιναν για τα δείγματα που ήταν σε άμορφη κατάσταση (as-cast) και στη συνέχεια αφού τα δείγματα υπέστησαν θερμική κατεργασία (annealing) επαναλήφθηκαν οι μετρήσεις XRD. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ώστε να γίνει η θερμική κατεργασία είναι τέτοιες ώστε κάθε δείγμα να φτάσει στο 5%, 50% και 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας. Οι θερμοκρασίες αυτές προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, τα οποία δημιουργήθηκαν σύμφωνα με τα διαγράμματα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι πληροφορίες ανάχθηκαν από το διάγραμμα αντίστασης – θερμοκρασίας με ρυθμό 10K/min καθώς επίσης και η θερμική κατεργασία έγινε με τον ίδιο ρυθμό. Στην εικόνα 5.23 παρατίθεται το διάγραμμα κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας καθώς επίσης και ο πίνακας με τις θερμοκρασίες.

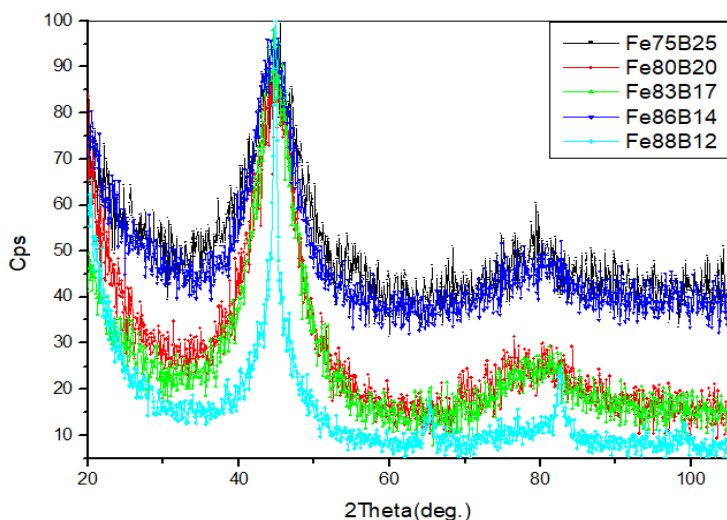


Εικόνα 5.23 : Ποσοστό κρυσταλλικότητας κάθε δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Κρυσταλλικότητα	Fe ₇₅ B ₂₅	Fe ₈₀ B ₂₀	Fe ₈₃ B ₁₇	Fe ₈₆ B ₁₄	Fe ₈₈ B ₁₂
5%	700K			648K	590K
50%	715K			671K	624K
95%	726K			711K	671K

Πίνακας 5.3: Οι θερμοκρασίες κάθε σύνθεσης για τα συγκεκριμένα ποσοστά κρυσταλλικότητας.

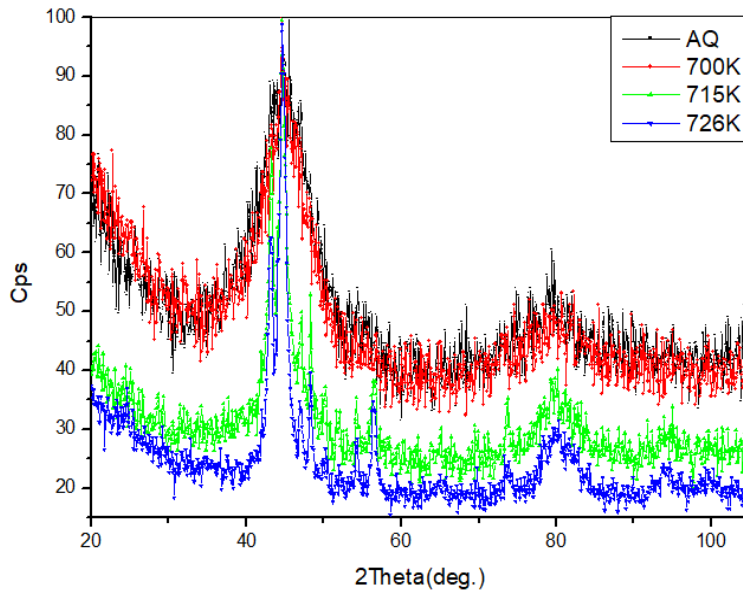
Αρχικά, έγιναν μετρήσεις XRD για τα δείγματα στην άμορφη κατάσταση. Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για τα δείγματα σε άμορφη κατάσταση.



Εικόνα 5.24: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για όλα τα δείγματα σε άμορφη κατάσταση.

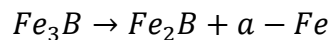
Παρατηρείται πως υπάρχουν δύο μέγιστα και πιο συγκεκριμένα ένα για $2\theta=40^{\circ}-50^{\circ}$ και ένα για $2\theta=70^{\circ}-90^{\circ}$. Επιβεβαιώνεται πως όλες οι συνθέσεις βρίσκονται σε άμορφη κατάσταση εκτός από τη σύνθεση $Fe_{88}B_{12}$. Όπως παρατηρείται στη συγκεκριμένη σύνθεση υπάρχουν κάποιες κορυφές, γεγονός που υποδηλώνει πως υπάρχει κάποιο μικρό ποσοστό κρυσταλλικότητας. Έπειτα από ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα HighScorePlus διαπιστώθηκε πως στο συγκεκριμένο δείγμα υπάρχουν οι φάσεις α -Fe και Fe_2B , με κυρίαρχη την πρώτη φάση.

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για κάθε σύνθεση σε άμορφη κατάσταση αλλά και μετά την ανόπτηση.

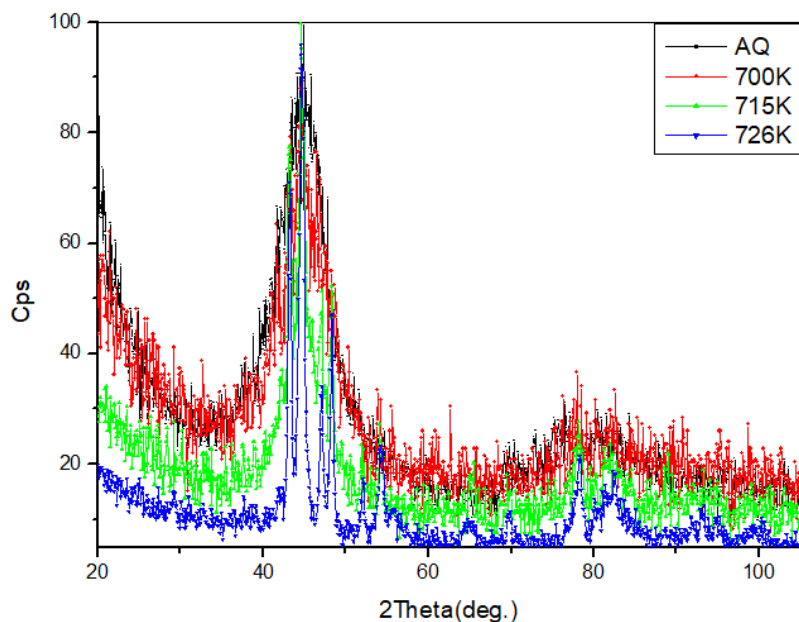


Εικόνα 5.25: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη σύνθεση $Fe_{75}B_{25}$ πριν και μετά την ανόπτηση.

Επιβεβαιώνεται η άμορφη κατάσταση της σύνθεσης $Fe_{75}B_{25}$. Στη σύνθεση $Fe_{75}B_{25}$ εμφανίζεται πολυμορφική κρυστάλλωση και επομένως αναμένεται η κυρίαρχη παρουσία της φάσης Fe_3B . Ωστόσο, παρατηρείται μικρό ποσοστό της φάσης α -Fe και Fe_2B . Σε θερμοκρασία 715K υπάρχουν οι προηγούμενες φάσεις αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό. Τέλος, στη θερμοκρασία 726K (95% κρυσταλλικότητας) υπάρχουν οι τρεις προαναφερθείσες φάσεις. Αυτό συμβαίνει καθώς η φάση Fe_3B είναι μια μετασταθής φάση και έτσι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανόπτησης θα έχουμε:

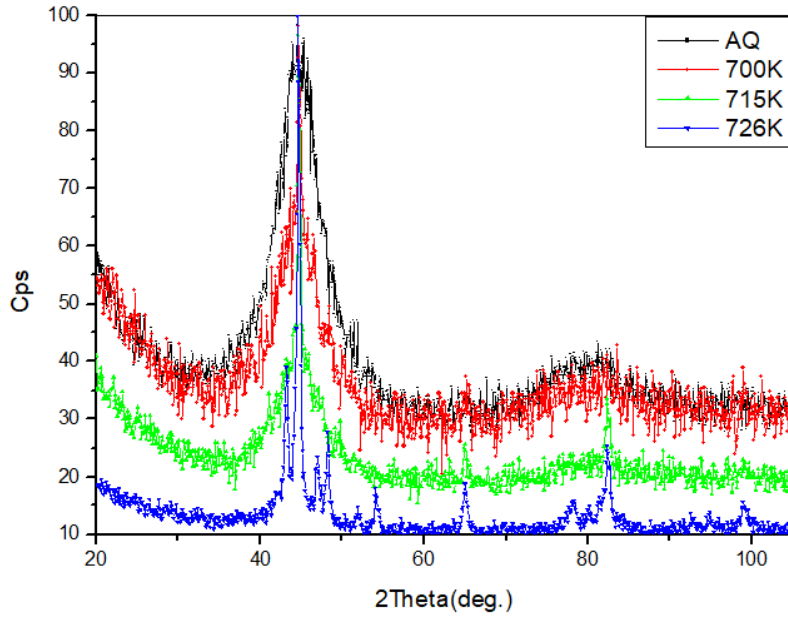


όπου οι φάσεις Fe_2B και α -Fe είναι σταθερές φάσεις [49].



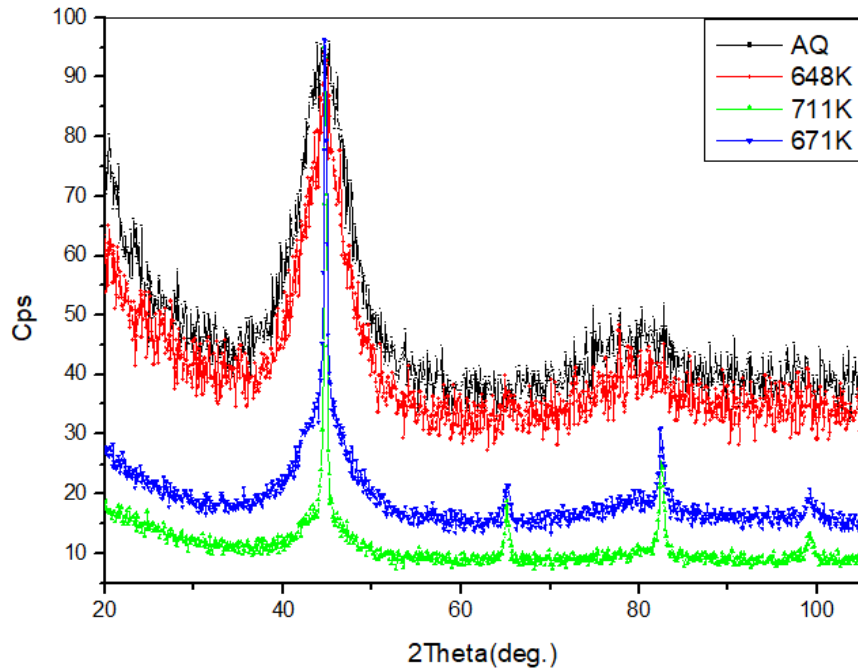
Εικόνα 5.26: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη σύνθεση $Fe_{80}B_{20}$ πριν και μετά την ανόπτηση.

Στη σύνθεση $Fe_{80}B_{20}$ συμβαίνει ευτηκτοειδή κρυστάλλωση και έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται α -Fe φάσεις και τετραγωνικές φάσεις Fe_3B [50]. Οι δύο αυτές φάσεις είναι κυρίαρχες μέχρι και στο ποσοστό 50% κρυσταλλικότητας. Στο 95% κρυσταλλικότητας εμφανίζεται ένα μικρό κλάσμα όγκου φάσης Fe_2B όπου αυτό γίνεται καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το σύστημα θέλει να περάσει σε σταθερές φάσεις. Αξιοσημείωτο είναι ωστόσο, πως σε μεγάλο ποσοστό κρυσταλλικότητας θα αναμενόταν η σταθερή φάση Fe_2B να βρίσκεται σε πιο μεγάλο ποσοστό. Το δείγμα βρίσκεται στη λεγόμενη μετασταθής ισορροπία.



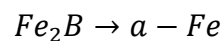
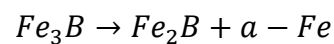
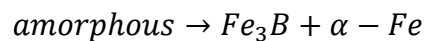
Εικόνα 5.27: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη σύνθεση $Fe_{83}B_{17}$ πριν και μετά την ανόπτηση.

Η συγκέντρωση 17% σε βόριο αποτελεί το ευτηκτικό σημείο στο διάγραμμα φάσεων και επομένως είναι και το όριο υποευτηκτοειδών και υπereυτηκτοειδών κραμάτων. Στη συγκεκριμένη σύνθεση συμβαίνει ευτηκτοειδή κρυστάλλωση ομοίως με την σύνθεση $Fe_{80}B_{20}$ [51]. Οι φάσεις που παρατηρούνται είναι α -Fe και Fe_3B φάσεις και το δείγμα βρίσκεται σε μετασταθή ισορροπία.

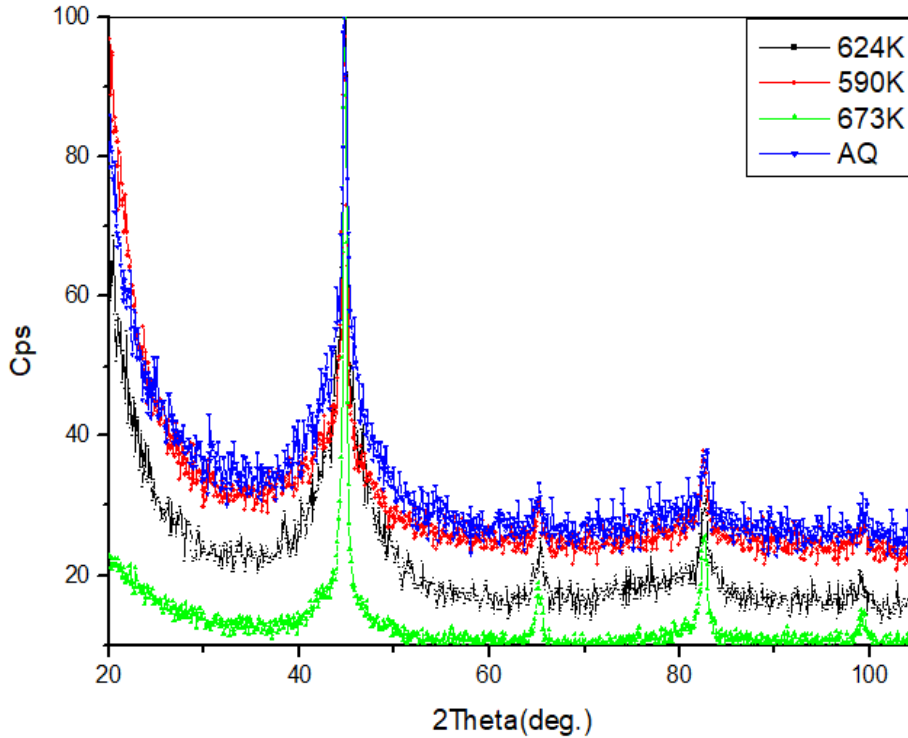


Εικόνα 5.28: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη σύνθεση $Fe_{86}B_{14}$ πριν και μετά την ανόπτηση.

Στη συγκεκριμένη σύνθεση συμβαίνει πρωτογενή κρυστάλλωση. Η κρυστάλλωση μπορεί να συνοψιστεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις [52]:

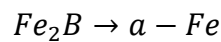
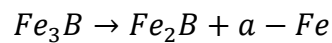


Σε ποσοστό 5% κρυσταλλικότητας το δείγμα είναι ακόμη σε μεγάλο ποσοστό άμορφο. Ωστόσο, σε ποσοστά κρυσταλλικότητας 50% και 95% σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, πράγματι παρατηρείται πως κυριαρχεί η φάση α -Fe.



Εικόνα 5.29: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τη σύνθεση Fe₈₈B₁₂ πριν και μετά την ανόπτηση.

Το συγκεκριμένο υλικό όπως προαναφέρθηκε πριν την ανόπτηση είναι νανοκρυσταλλικό και εμφανίζονται οι φάσεις α-Fe και Fe₂B. Η σύνθεση Fe₈₈B₁₂ εμφανίζει πρωτογενή κρυστάλλωση. Κατά την κρυστάλλωση όμοια με πριν γίνονται οι ακόλουθες αντιδράσεις με τη διαφορά πως στη συγκεκριμένη σύνθεση η αντίδραση δεν ξεκινά από άμορφη μήτρα.



Πράγματι, σε όλα τα ποσοστά κρυσταλλικότητας η κυρίαρχη φάση είναι η α-Fe.

Στον παρακάτω πίνακα προσδιορίζονται οι πλεγματικές παράμετροι των φάσεων που εντοπίστηκαν στα δείγματα (α-Fe, Fe₂B, και Fe₃B)

Φάση	Ομάδα	a(nm)	b(nm)	c(nm)
------	-------	-------	-------	-------

	διαστήματος			
α -Fe	Im-3m	0,287	0,287	0,287
Fe ₂ B	I-42m	0,5099	0,5099	0,424
Fe ₃ B	P-42/n	0,869	0,869	0,432

Πίνακας 5.4: Πλεγματικές παράμετροι των φάσεων.

Τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα για (bcc) α -Fe είναι (110), (200), (211), (220).

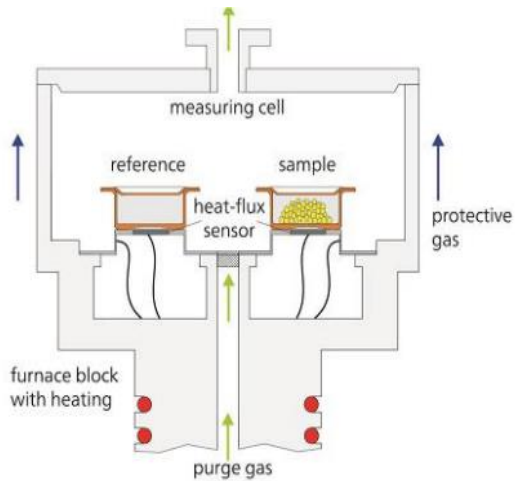
5.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) DSC

Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης (thermal analysis, TA) εκμεταλλεύονται τον τρόπο που μεταβάλλονται οι ιδιότητες ορισμένων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι μεταβολές αυτές, άλλοτε σημαντικές και άλλοτε μικρότερες, μελετώνται σε κατάλληλα διαγράμματα, τα οποία με τη σειρά τους μας προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες (πχ είδος αντίδρασης, θερμοκρασία υάλωσης κλπ). Οι δύο πιο γνωστές μέθοδοι θερμικής ανάλυσης είναι η DTA και η DSC. Η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis-DTA) είναι η πιο απλή και πρώτη μέθοδος θερμικής ανάλυσης. Αφορά τη μελέτη στις αλλαγές φάσης ενός υλικού κατά την αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας. Έτσι, σε διαδικασίες ψύξης ή θέρμανσης, προκύπτει αντίστοιχο διάγραμμα (θερμογράμμα) και υποδεικνύει αν πραγματοποιούνται ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές. και όπως και στην επόμενη μέθοδο, έχουμε ένα υλικό(στην παρούσα εργασία πολυμερές) προς μελέτη και ένα υλικό αναφοράς που συνήθως είναι αλουμίνα Al₂O₃ σε μορφή σκόνης [53]. Αυτά θερμαίνονται ομοιόμορφα σε μία κατάλληλη διάταξη και με κατάλληλο πρόγραμμα προκύπτουν τα θερμογράμματα. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) ονομάζεται έτσι διότι μας δίνει την δυνατότητα να μετράμε και καταγράφουμε κατά την διάρκεια του πειράματος την διαφορά ροής θερμότητας μεταξύ της προς μελέτη ουσίας και μιας ουσίας αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου. Αποτελεί, επομένως, τεχνική ανίχνευσης φυσικό/χημικών ιδιοτήτων υλικών που συνοδεύονται από ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.

Σε μία διάταξη, όπως στην εικόνα, αυξάνουμε ή μειώνουμε την ισχύ του συστήματος, ώστε με την κατάλληλη ΔT , προκαλείται θέρμανση ή ψύξη στο εσωτερικό του φούρνου. Η μεταβολή αυτή της ισχύος λοιπόν, οδηγεί σε μεταβολή της θερμοκρασίας του εξεταζόμενου δοκιμίου ή του χρόνου και κατ' επέκταση της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το σταδιακά. Η μέθοδος αυτή είναι μεγάλης ακριβείας, καθώς μελετά μικρές ποσότητες υλικού (ακόμα και σε mg) και με μικρές μεταβολές ισχύος (ακόμα και σε mW). Αξιοσημείωτο είναι ότι οι ρυθμοί θέρμανσης ή ψύξης είναι δυνητικά από 0.3 έως 320K/min, ενώ μπορεί να μελετηθούν και ισόθερμες μετρήσεις με τη DSC. Ο σκόπος είναι η καταγραφή της θερμότητας που ανταλλάσσει το καψίδιο με ένα καλά ορισμένο περιβάλλον αναφοράς κατά την θέρμανση ή ψύξη και των δύο με «σχεδόν» σταθερό ρυθμό $dT/dt = \text{const}$ [53].

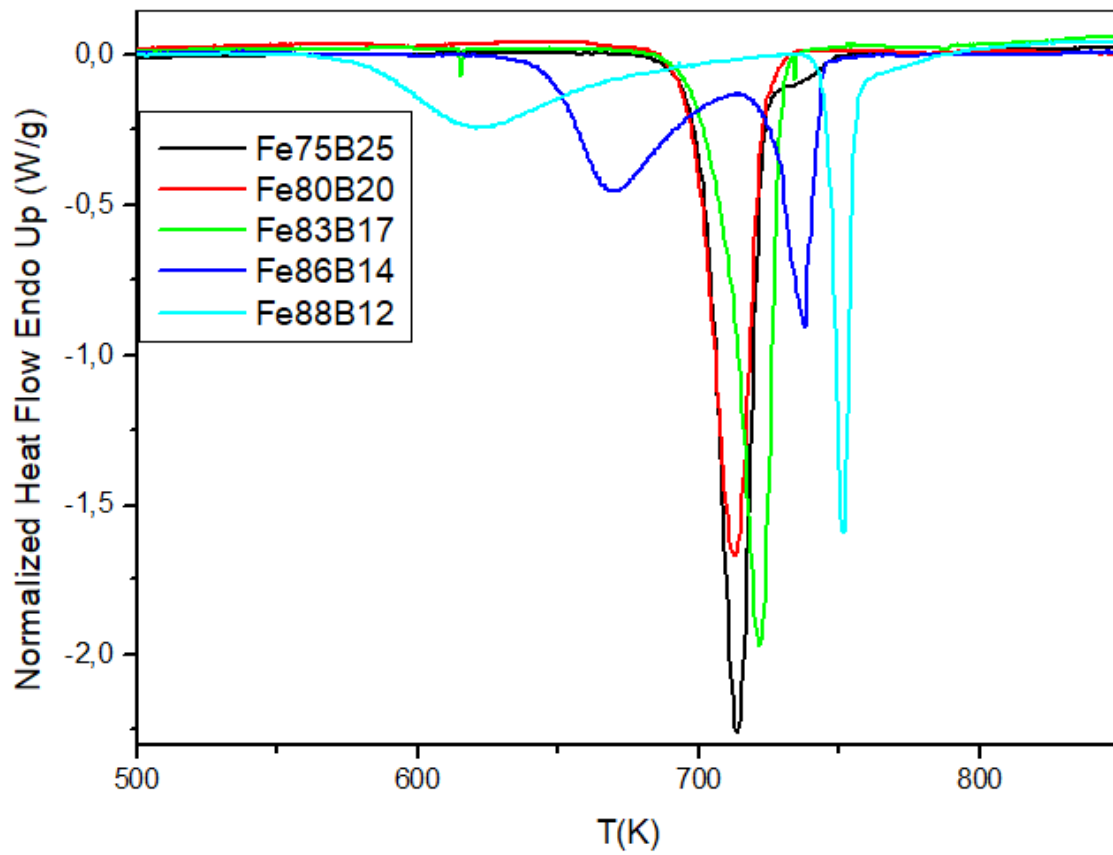
5.3.1 Περιγραφή της συσκευής

Η διάταξη DSC αποτελείται από το θερμιδόμετρο, τον φούρνο, την υπολογιστική μονάδα και μια φιάλη αερίου αζώτου.. Στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετούμε το υπό μελέτη καψίδιο, καθώς και το καψίδιο με την ουσία αναφοράς μέσα στις θερμαινόμενες υποδοχές. Η ουσία αναφοράς πρέπει να είναι ένα υλικό που δεν παρουσιάζει μεταβολή φάσης για τις υπό μελέτη θερμοκρασίες. Εξαιτίας του μικρού μεγέθους των καψιδίων και της ακρίβειας της μεθόδου, απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (mg). Στην συνέχεια, μέσω της υπολογιστικής μονάδας, ορίζεται η θερμότητα που αρχίζει να ρέει στο σύστημα. Η φιάλη αερίου αζώτου χρησιμεύει στο περιβάλλον των υποδοχέων αφού δημιουργεί αδρανή ατμόσφαιρα μέσω της ροής του στο φούρνο, με σκοπό την βέλτιστη μεταφορά θερμότητας. Η διάταξη αυτή καταγράφει την τιμή ΔQ , το οποίο μπορεί να είναι είτε θετικό είτε αρνητικό, ανάλογα αν δεσμεύει ή αποβάλλει το υλικό θερμότητα, συναρτήσει της θερμοκρασίας (ψύξη ή θέρμανση) [53].



Εικόνα 5.30: Διάταξη DSC.

Οι μετρήσεις DSC έγιναν με ρυθμό 10K/min και πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δείγματα. Παρακάτω παρατίθεται η καμπύλη DSC.



Εικόνα 5.31: Μετρήσεις DSC για όλα τα δείγματα με γραμμική θέρμανση και ρυθμό 10K/min.

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας που παρουσιάζει τη θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης T_x καθώς και τα μέγιστα θερμοκρασιών T_{p1} και T_{p2} .

Σύνθεση	T_x (K)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)
Fe ₇₅ B ₂₅	689	713	-
Fe ₈₀ B ₂₀	688	712	-
Fe ₈₃ B ₁₇	685	721	-
Fe ₈₆ B ₁₄	643	669	742
Fe ₈₈ B ₁₂	577	618	751

Πίνακας 5.5: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x και μέγιστα θερμοκρασιών T_{p1} και T_{p2} κάθε σύνθεσης από DSC μετρήσεις.

Εδώ, αξίζει να συγκριθούν οι τιμές των ίδιων μεγεθών με εκείνες που προκύπτουν από το διάγραμμα παραγώγου της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας με ρυθμό 10K/min. Οι συγκεκριμένες τιμές συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα

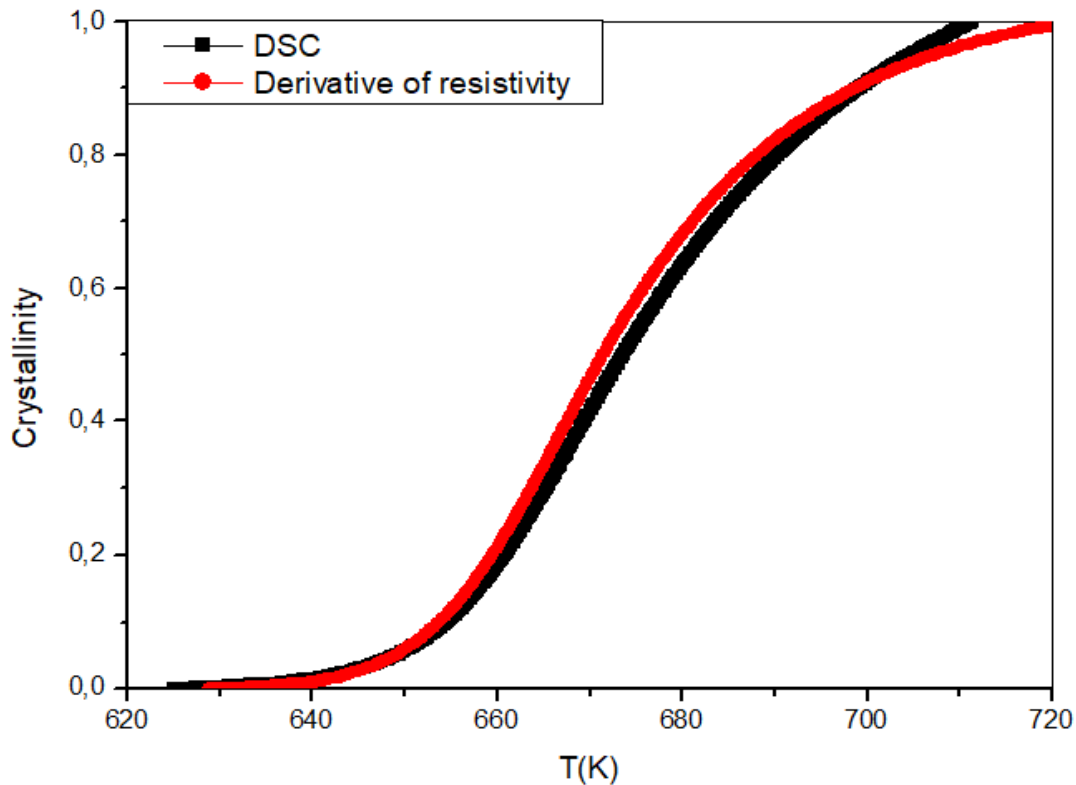
Σύνθεση	T_x (K)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)
Fe ₇₅ B ₂₅	689	713	-
Fe ₈₀ B ₂₀	687	714	-
Fe ₈₃ B ₁₇	684	720	-
Fe ₈₆ B ₁₄	633	668	749
Fe ₈₈ B ₁₂	576	618	750

Πίνακας 5.6: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x και μέγιστα θερμοκρασιών T_{p1} και T_{p2} κάθε σύνθεσης από διαγράμματα παραγώγου της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων και των μεθόδων ανάλυσης.

Όπως παρατηρείται, σε όλα τα δείγματα οι θερμοκρασίες είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Ωστόσο, μια μικρή διαφορά υπάρχει στη σύνθεση Fe₈₆B₁₄ όπου μπορεί να δικαιολογηθεί από τα σφάλματα οργάνων. Αυτές οι θερμοκρασίες είναι αρκετά σημαντικές για τη συνέχεια του πειράματος καθώς από αυτά τα διαγράμματα θα προκύψουν οι θερμοκρασίες ώστε να επιτευχθούν συγκεκριμένα ποσοστά κρυσταλλικότητας σε κάθε δείγμα. Για αυτό το λόγο, γίνεται η σύγκριση των

διαγραμμάτων κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τη σύνθεση $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$.

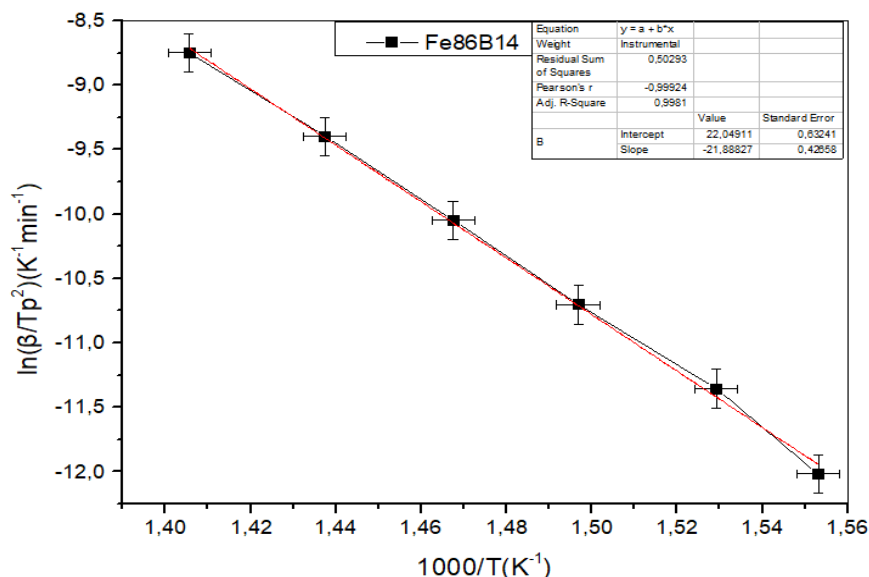


Εικόνα 5.32: Διάγραμμα ποσοστού κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας από DSC και από παράγωγο αντίστασης για τη σύνθεση $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$.

Παρατηρείται πως τα διαγράμματα κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης του πρώτου σταδίου κρυστάλλωσης για τη σύνθεση $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ με τη μέθοδο Kissinger. Οι μετρήσεις DSC για το συγκεκριμένη σύνθεση έγιναν με ρυθμούς 2.5K/min, 5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα το διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$.



Εικόνα 5.33: Διάγραμμα $\ln \frac{\beta}{Tp^2}$ συναρτήσει $\frac{1000}{T}$ για $Fe_{86}B_{14}$.

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του πρώτου σταδίου κρυστάλλωση της σύνθεσης $Fe_{86}B_{14}$ που υπολογίστηκαν από τις DSC μετρήσεις και της παραγώγου αντίστασης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

1 ^η κρυστάλλωση				
	Παράγωγος αντίστασης		DSC	
Σύνθεση	E_c (kJ/mol)	$\pm \delta E_c$ (kJ/mol)	E_c (kJ/mol)	$\pm \delta E_c$ (kJ/mol)
$Fe_{86}B_{14}$	212,94	11,34	195,92	3,56

Πίνακας 5.7: Ενέργεια ενεργοποίησης του πρώτου σταδίου κρυστάλλωσης της σύνθεσης $Fe_{86}B_{14}$ από παράγωγο αντίστασης και DSC.

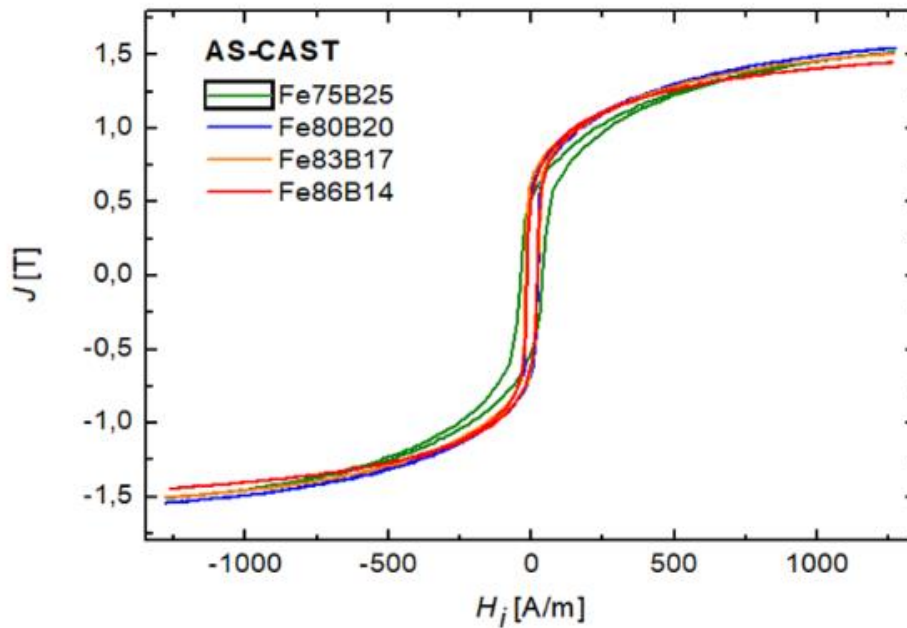
Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης είναι πολύ κοντά μεταξύ τους και οι διαφορές μπορούν να δικαιολογηθούν από τα σφάλματα.

5.4 Βρόχος υστέρησης

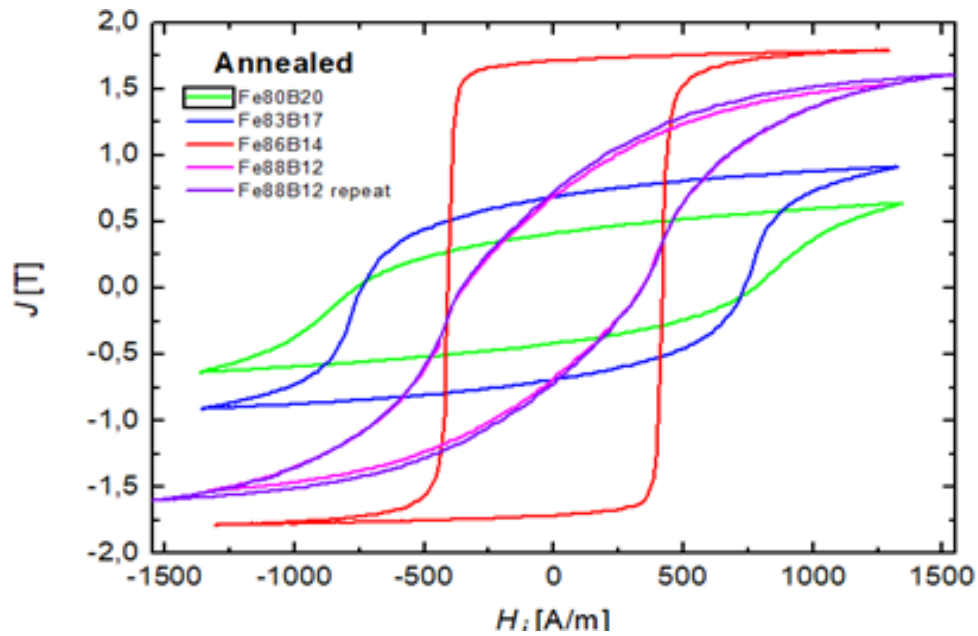
Οι μαγνητικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν με μετρήσεις των βρόχων υστέρησης στα δείγματα. Οι βρόχοι υστέρησης καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας έναν ψηφιοποιητικό υστερογράφο σε τυπική εναλλασσόμενη (συχνότητα 21 Hz) με ημιτονοειδής διέγερση H σε πηνία κίνησης Helmholtz με διαμήκη κατεύθυνση σε δείγματα μήκους 10 cm.

Προκειμένου οι βρόχοι να είναι ανεξάρτητοι της γεωμετρίας του δείγματος το αποτέλεσμα απομαγνήτισης αφαιρέθηκε χρησιμοποιώντας τον τύπο $H_i = H_{ext} - \frac{DJ}{\mu_0}$ όπου H_i και H_{ext} είναι το εσωτερικό και εξωτερικό πεδίο διέγερσης αντίστοιχα $D (\approx 10^{-5})$ είναι ο γεωμετρικός παράγοντας απομαγνήτισης που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ελλειπτικά ολοκληρώματα.

Παρακάτω παρατίθενται οι βρόχοι υστέρησης των δειγμάτων πριν και μετά την ανόπτηση.



Εικόνα 5.34: Βρόχος υστέρησης των δειγμάτων as-cast.



Εικόνα 5.35: Βρόχος υστέρησης των δειγμάτων μετά την ανόπτηση.

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα που ανάχθηκαν από τους βρόχους υστέρησης.

Σύνθεση	H_c [A/m]	H_c [A/m] Annealed	J_{1300} [T] As-cast	J_{1300} [T] Annealed	W_m [J/m ³] As-cast	W_m [J/m ³] Annealed
Fe ₇₅ B ₂₅	37.4	-*	1.51	-*	322	-*
Fe ₈₀ B ₂₀	18.8	757	1.55	0.64	301	132
Fe ₈₃ B ₁₇	20.9	734	1.50	0.92	265	122
Fe ₈₆ B ₁₄	18.4	412	1.45	1.80	224	43
Fe ₈₈ B ₁₂	370	345	0.78	1.54	383	362

Πίνακας 5.8: Συνεκτικό πεδίο H_c , μαγνητική πόλωση J_{1300} για τα δείγματα πριν και μετά την ανόπτηση.

Οι μαγνητικές μετρήσεις δεν είναι ιδανικές καθώς παρατηρείται αύξηση του συνεκτικού πεδίου H_c και επομένως δεν υπάρχει βελτίωση των μαλακών μαγνητικών ιδιοτήτων. Ανόπτηση του μεταλλικού γυαλιού, ειδικά σε το εύρος θερμοκρασίας μεταξύ της θερμοκρασίας Curie, T_c , και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, T_x , έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει σημαντικά τις μαλακές μαγνητικές ιδιότητες των κραμάτων. Αυτό ισχύει καθώς στη συγκεκριμένη περίπτωση το βόριο έχει υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε σχέση με εκείνη του σιδήρου και έτσι στο εύρος αυτό των περιοχών το βόριο δεν έχει κρυσταλλωθεί (δεν υπάρχουν βορίδια). Έτσι, με αυτόν τον τρόπο το υλικό αποτελείται μόνο από μικρούς κόκκους φάσης α -Fe με διάμετρο $<10\text{nm}$, οι οποίοι περικλείονται από την άμορφη μήτρα. Η ανόπτηση σε όλα τα δείγματα έγινε για θερμοκρασίας που ξεπερνάνε τις θερμοκρασίες T_x και T_c , γεγονός που επιβεβαιώνει πως η ύπαρξη βοριδίου καταστρέφει τις μαλακές μαγνητικές ιδιότητες.

5.5 Θερμοβαρυτική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA)

Η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) είναι μία μέθοδος θερμικής ανάλυσης και βασίζεται στην μείωση της μάζας του υλικού κατά τη θέρμανση. Η θέρμανση γίνεται με ελεγχόμενο ρυθμό και η θερμοκρασία αλλάζει γραμμικά με το χρόνο. Με αυτόν τον τρόπο αποκτάται ένα γράφημα της αλλαγής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (θερμοβαρυτική καμπύλη – TG curve) [54].

Όταν ένα δείγμα τοποθετηθεί εντός μαγνητικού πεδίου θα δεχτεί ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις. Τα αντισιδηρομαγνητικά, παραμαγνητικά και σιδηρομαγνητικά υλικά δέχονται ελκτικές δυνάμεις. Ο αντισιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται σε μέταλλα που προκύπτουν από στοιχεία μετάπτωσης. Η μαγνητική επιδεκτικότητα εκφράζει το πόσο εύκολα ένα υλικό μπορεί να μαγνητιστεί. Για σταθερό εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ) δίνεται από τη σχέση

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H} \quad (5.5)$$

όπου M η μαγνήτιση του υλικού και H η ένταση του μαγνητικού πεδίου. Για εναλλασσόμενο εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο η μαγνητική επιδεκτικότητα δίνεται από τη σχέση

$$\chi_{ac} = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (5.6)$$

Τα υλικά τα οποία έχουν θετική μαγνητική επιδεκτικότητα αποχτούν μαγνήτιση παράλληλη με το πεδίο (παραμαγνητικά) ενώ τα υλικά με αρνητική μαγνητική επιδεκτικότητα αποχτούν μαγνήτιση αντιπαράλληλη με το πεδίο (διαμαγνητικά). Ορισμένα διατηρούν τη μαγνήτιση τους και μετά την απομάκρυνση του πεδίου (σιδηρομαγνητικά).

Η μαγνητική επιδεκτικότητα μάζας ορίζεται ως

$$s = \frac{\chi}{\rho} \quad (5.7)$$

Όπου χ η μαγνητική επιδεκτικότητα και ρ η πυκνότητα του υλικού.

Η θερμοκρασία επιδρά σημαντικά στον προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι τυχαίες θερμικές κινήσεις του υλικού γίνονται εντονότερες και διαταράσσουν την διάταξη των μαγνητικών ροπών. Σε συγκεκριμένη θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία Curie (T_c), η μαγνήτιση κόρου μηδενίζεται και το υλικό αποχτά μαγνητικές ροπές με τυχαίο προσανατολισμό. Άρα, στη θερμοκρασία T_c το σιδηρομαγνητικό υλικό γίνεται παραμαγνητικό και η μαγνητική επιδεκτικότητα δίνεται από τον τύπο Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (5.8)$$

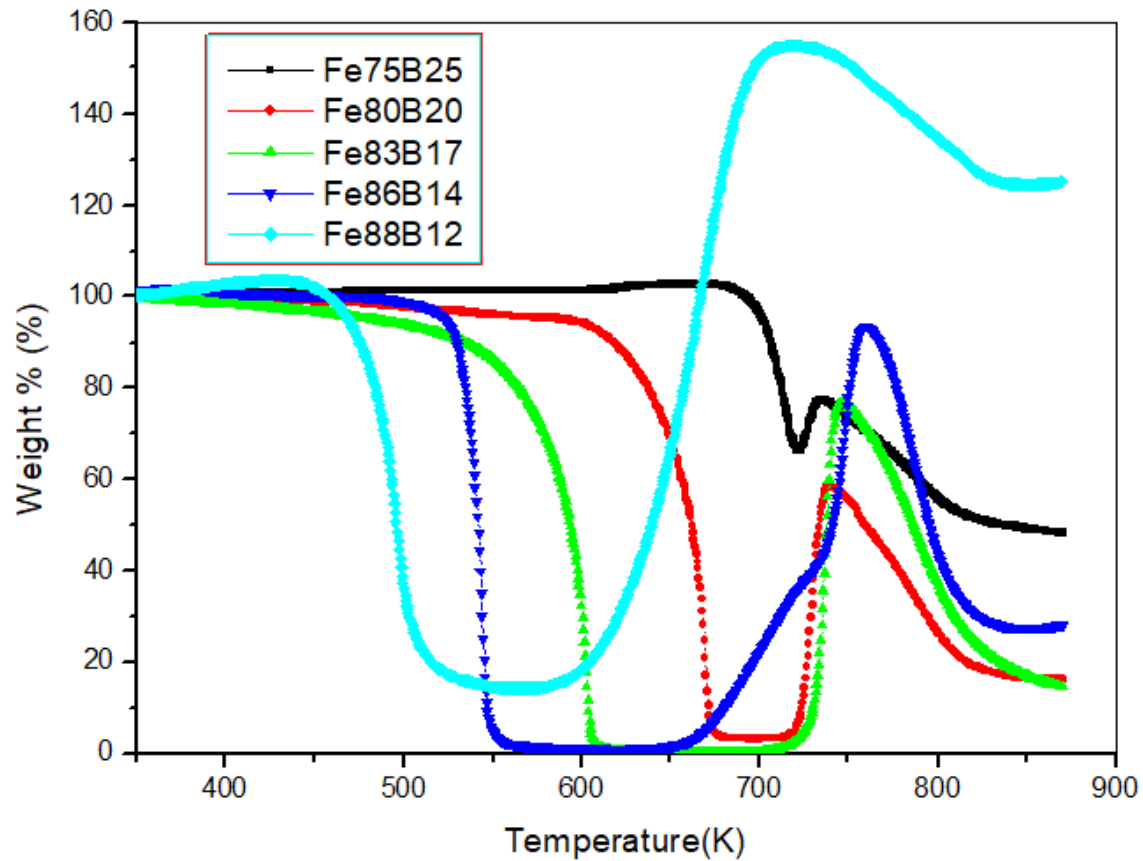
όπου C σταθερά Weiss, T η θερμοκρασία και T_c η θερμοκρασία Curie.

Κατά τις θερμοβαρυτικές μετρήσεις εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο στο δείγμα. Η φαινομενική μάζα του δείγματος είναι το άθροισμα της πραγματικής μάζας του δείγματος και της μαγνητικής δύναμης που δέχεται το δείγμα. Το μαγνητικό πεδίο

μπορεί να εφαρμόζεται περιοδικά ώστε να γίνεται σύγκριση της πραγματικής μάζας και της φαινομενικής μάζας [55].

Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε θερμοβαρυμετρικός αναλυτής TGS7 από Perkin Elmer. Η ακρίβεια ζύγισης είναι 0,1μg και η ακρίβεια θερμοκρασίας είναι καλύτερη από 1,5K. Ο κλίβανος είναι τοποθετημένος κάτω και κατακόρυφα στη θέση του δείγματος. Ο μηχανισμός ισορροπίας γίνεται με την προσθήκη ενός μη μαγνητικού διαφράγματος ακριβώς πάνω από τον κλίβανο. Ο κλίβανος καλύπτεται με λεπτή στρώση πλατίνας για να διατηρείται η θερμοκρασία γύρω από το φούρνο και αποφεύγεται η υπερθέρμανση της λεπτής ωμικής στρώσης πλατίνας. Η θερμοκρασία του δείγματος ανιχνεύεται από ένα θερμοστοιχείο chromel-alumel που βρίσκεται περίπου 1mm κάτω από το δείγμα πλατίνας. Το όριο του κλιβάνου είναι 1100K αλλά δεν απαιτείται τόσο υψηλή θερμοκρασία για τις μετρήσεις μας. Ο τυπικός ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 K/min. Η ισορροπία έγινε πριν εφαρμοστεί το μαγνητικό πεδίο για να ληφθεί μόνο η μαγνητική συνεισφορά ως μετρούμενη τιμή καθώς τα δείγματα δεν παρουσιάζουν άλλες απώλειες μάζας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Το «μαγνητικό» βάρος ήταν συνήθως της τάξης των 2,5 mg για κάθε δείγμα.

Οι μετρήσεις TGA έγιναν για όλα τα δείγματα με ρυθμό θέρμανσης 10K/min.



Εικόνα 5.36: Μετρήσεις TGA για κάθε δείγμα.

Η θερμοκρασία Curie του κάθε δείγματος προσδιορίστηκε από τις μετρήσεις TGA και συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Σύνθεση	T _c (K)
Fe ₇₅ B ₂₅	708,72
Fe ₈₀ B ₂₀	670,13
Fe ₈₃ B ₁₇	605,3
Fe ₈₆ B ₁₄	552,84
Fe ₈₈ B ₁₂	496,84

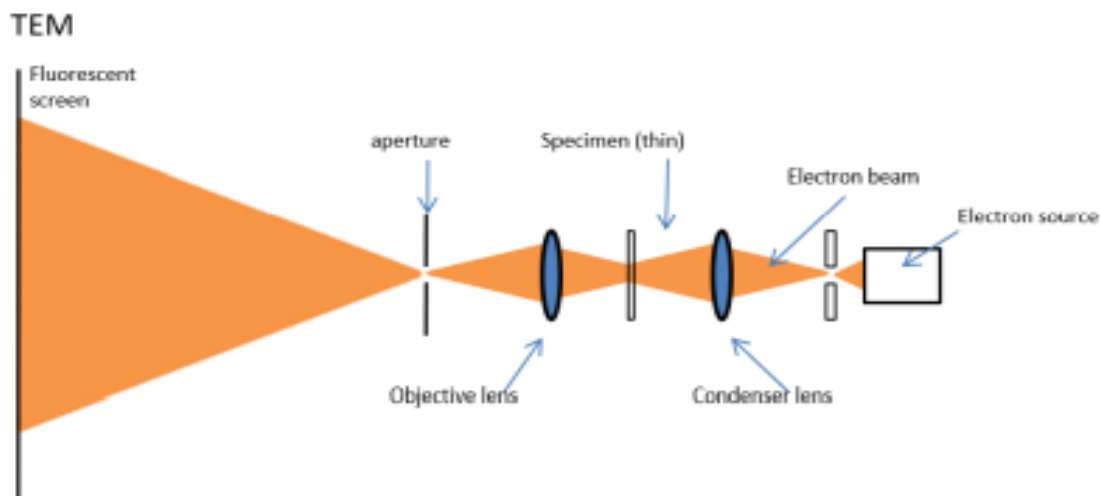
Πίνακας 5.9: Θερμοκρασία Curie για κάθε σύνθεση.

Η θερμοκρασία των μεταλλικών γυαλιών είναι στην περιοχή από 500 έως 800 K, και είναι σχετικά χαμηλά σε σύγκριση με τα κρυσταλλικά αντίστοιχά τους. Οι τιμές των

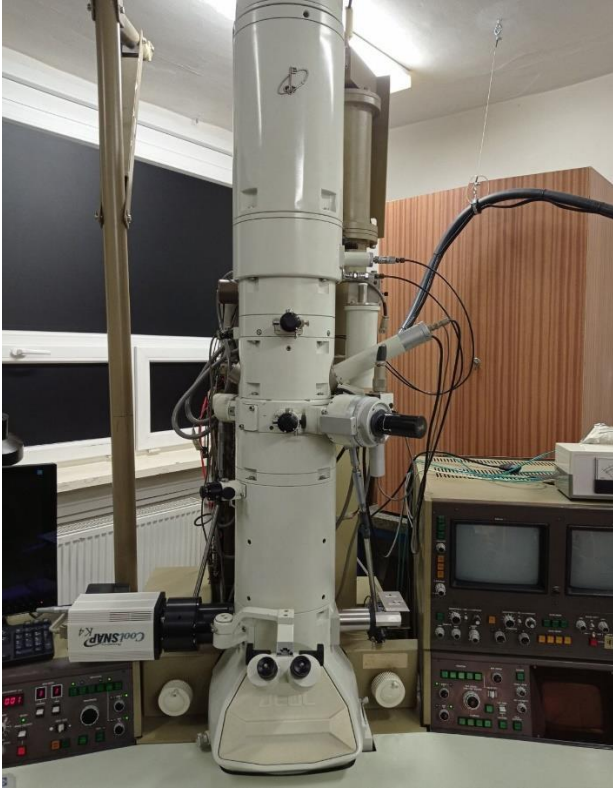
δειγμάτων βρίσκονται στα παραπάνω όρια. Παρατηρείται πως μείωση της περιεκτικότητάς του σιδήρου οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας Curie.

5.6 Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (Transmission Electron Microscopy) TEM

Σε ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης, η δέσμη των ηλεκτρονίων εστιάζεται στο δείγμα χρησιμοποιώντας ένα σύστημα συγκεντρωτικών (ηλεκτρομαγνητικών) φακών. Η παραγόμενη εικόνα εστιάζεται μέσω του αντικειμενικού φακού/πηνίου σε ένα σημείο. Στη συνέχεια, αυτή η εικόνα μεγεθύνεται από μια σειρά προβολικών φακών/πηνίων, το αντίστοιχο μέγεθος της οποίας αποτυπώνεται σε μία φθορίζουσα οθόνη. Η αλλαγή του ρεύματος ενός ηλεκτρομαγνητικού φακού αλλάζει το εστιακό του μήκος αλλάζοντας τη μεγέθυνση [56].



Εικόνα 5.37: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του TEM [48].



Εικόνα 5.38: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης

Πηγή δέσμης ηλεκτρονίων

Θερμαινόμενο Βολφράμιο: Θερμαινόμενο νήμα από μεταλλικό βολφράμιο το οποίο έχει παρόμοια λειτουργία με τον κοινό λαμπτήρα πυρακτώσεως. Παραγωγή ηλεκτρονίων λόγω θερμοϊονικής εκπομπής (φαινόμενο Joule) και απαίτηση κενού (10^{-3} Pa) [57].



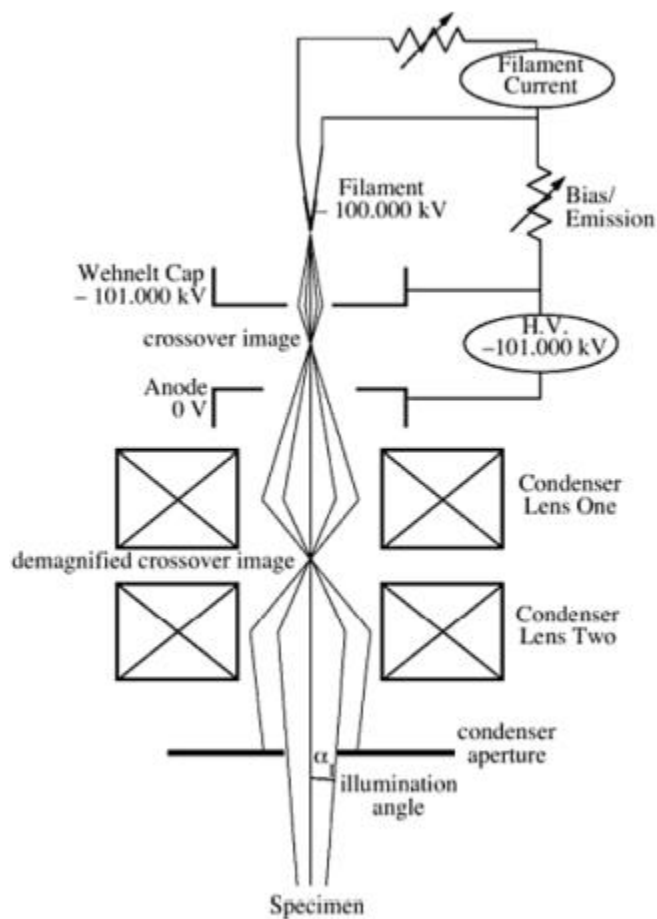
Εικόνα 5.39: Νήμα βολφραμίου [48].

Σύστημα Συγκέντρωσης Δέσμης Ηλεκτρονίων

Ηλεκτροστατικός Φακός-Πεδίο: Το Wehnelt (ή η 2η άνοδος σε ένα FEG) εστιάζει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε ένα σημείο (crossover – σημείο διασταύρωσης - διατομή δέσμης), η οποία στην συνέχεια επιταχύνεται λόγω του εφαρμοζόμενου δυναμικού επιτάχυνσης

1^{ος} Ηλεκτρομαγνητικός Φακός-Πεδίο: Ο πρώτος συγκεντρωτικός φακός συγκεντρώνει (από-μεγεθύνει) την διατομή της δέσμης, ώστε να σχηματιστεί μια περισσότερο συγκεντρωμένη ακτινοβολία. Αναφέρεται ως C1 ή Spot Size (μέγεθος διατομής δέσμης)

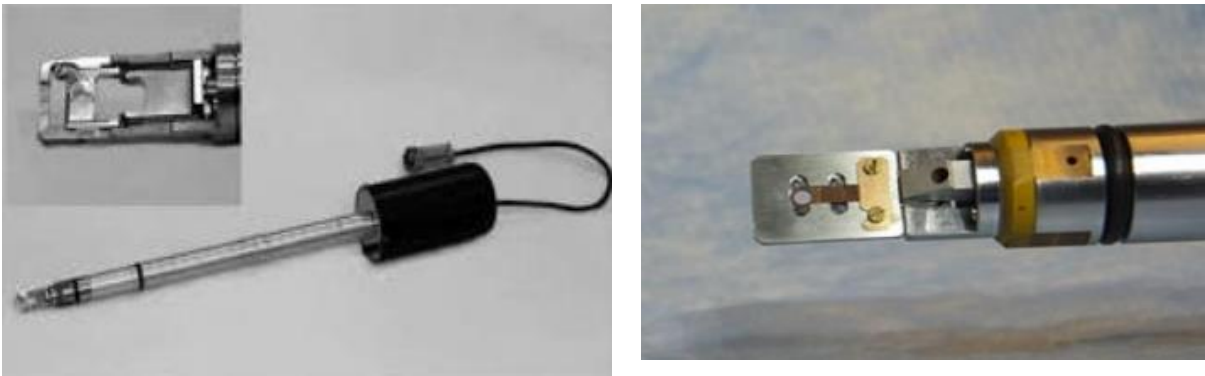
2^{ος} Ηλεκτρομαγνητικός Φακός-Πεδίο: Ο δεύτερος συγκεντρωτικός φακός (C2) χρησιμοποιείται είτε για τη σύγκλιση (converge) της δέσμης ηλεκτρονίων είτε για την εξάπλωση της δέσμης στο δείγμα (ένταση φωτεινότητας) [48].



Εικόνα 5.40: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του TEM [48].

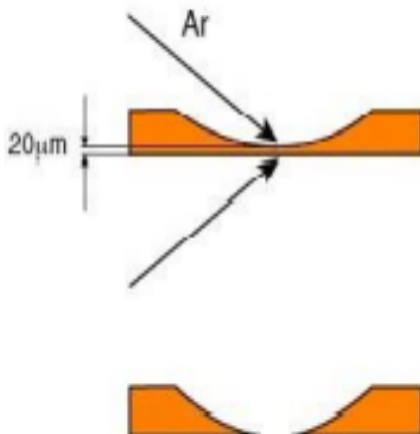
Διαμόρφωση δείγματος

Μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας επιβραδύνεται γρήγορα ή ακόμα και σταματά όταν περνάει μέσα από ένα σώμα αν αυτό είναι σχετικά χονδρό. Για παράδειγμα, μπορεί να διαπεράσει ένα στρώμα αέρα πάχους μόνο μερικών χιλιοστών (mm), ή ένα στρώμα νερού πάχους μόνο μερικών μικρών (μm). Στην περίπτωση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης το δείγμα πρέπει να είναι εξαιρετικά λεπτό, ή αν πρέπει να είναι αποτεθεί σε ένα υπόστρωμα. Τα δείγματα πρέπει να έχουν κυκλική διατομή, με διάμετρο 3mm, τα οποία ασφαρίζονται στο εμπρόσθιο τμήμα του δειγματοφορέα. Το δείγμα εισάγεται στον θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού και τοποθετείται σε διάταξη μικρομετρικών μετατοπίσεων [48].



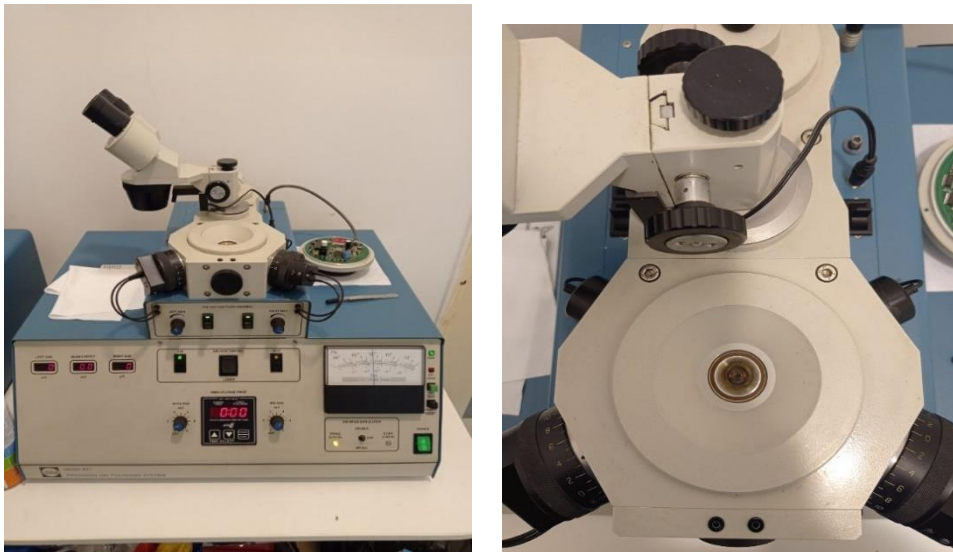
Εικόνα 5.41: Τοποθέτηση δείγματος στο δειγματοφορέα TEM.

Το πάχος του δείγματος μπορεί να μειωθεί με λείανση με Δέσμη Ιόντων. Πιο συγκεκριμένα πλάσμα ιόντων Ar, βομβαρδίζει (εκλέπτυνση) την διαμορφωμένη περιοχή του δείγματος, ώστε να δημιουργηθούν ηλεκτροπερατές περιοχές πάχους της τάξης των nm.



Εικόνα 5.42: Λείανση δειγμάτων [48].

Η λείανση των δειγμάτων έγινε με το μηχάνημα GATAN Precision Ion Polishing System (PIPS).

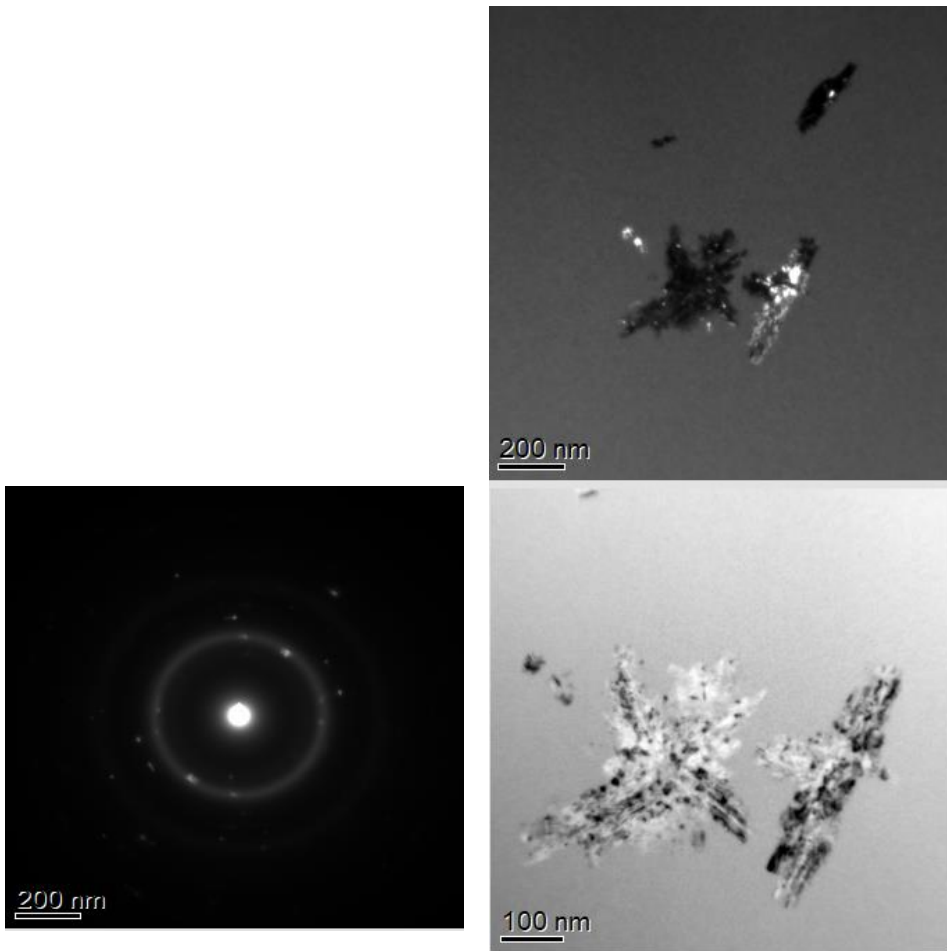


Εικόνα 5.43: Μηχάνημα GATAN Precision Ion Polishing System (PIPS).

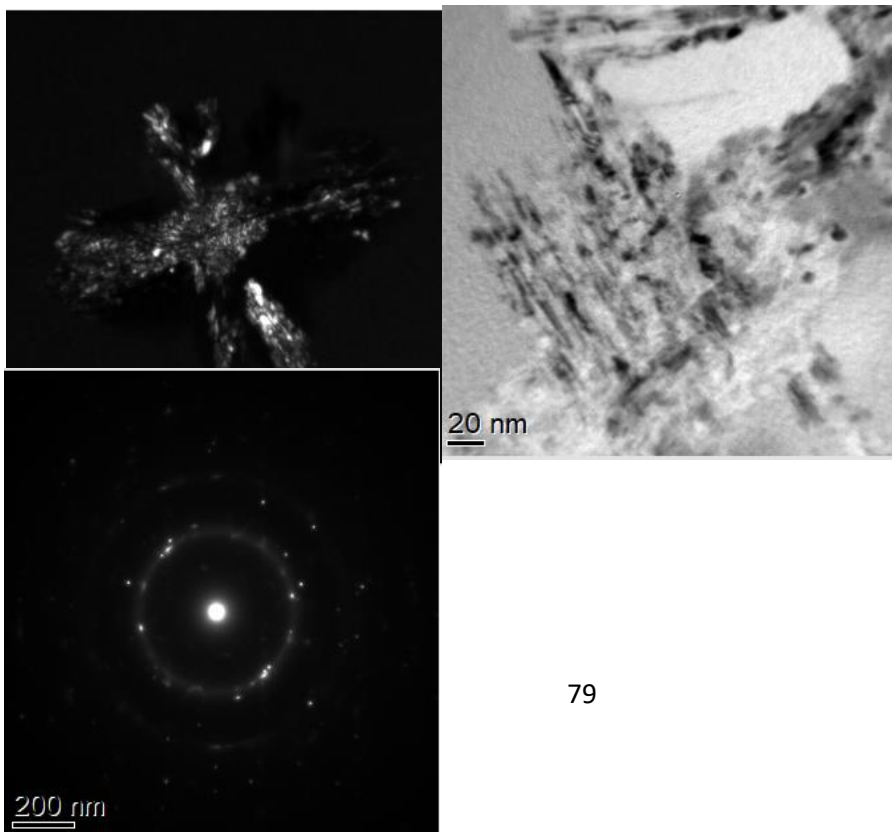
Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες TEM των δειγμάτων.

Εικόνες TEM $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$

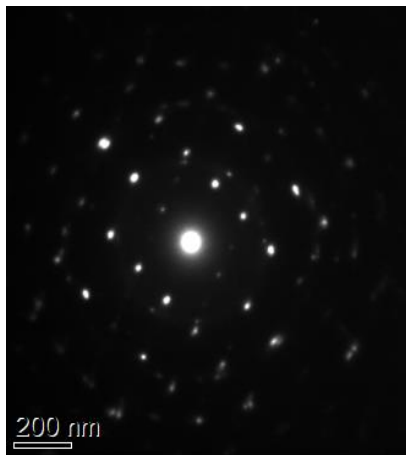
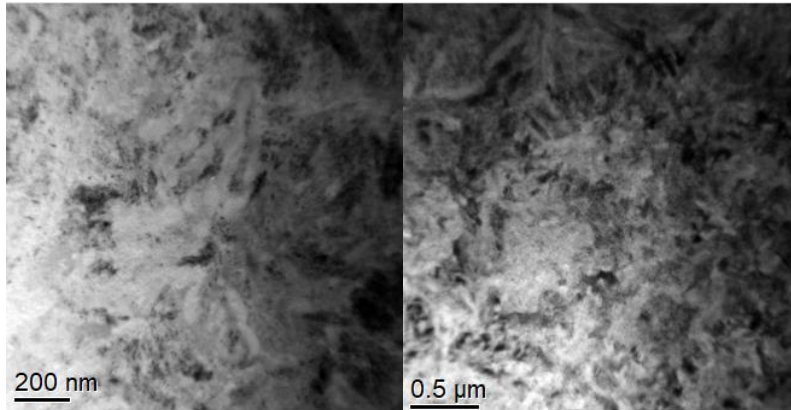
Για τη σύνθεση $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ λήφθηκαν εικόνες TEM σε 5%, 50% και 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας.



Εικόνες 5.44i) TEM για το δείγμα $Fe_{75}B_{25}$ για 5% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 700K.



Εικόνες TEM 5.44ii) για το δείγμα $Fe_{75}B_{25}$ για 50% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 715K.

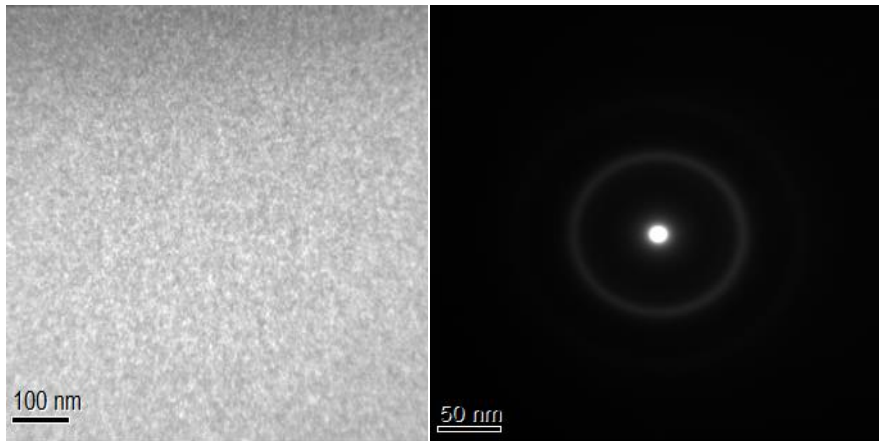


Εικόνες TEM 5.44iii) για το δείγμα $Fe_{75}B_{25}$ για 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 726K.

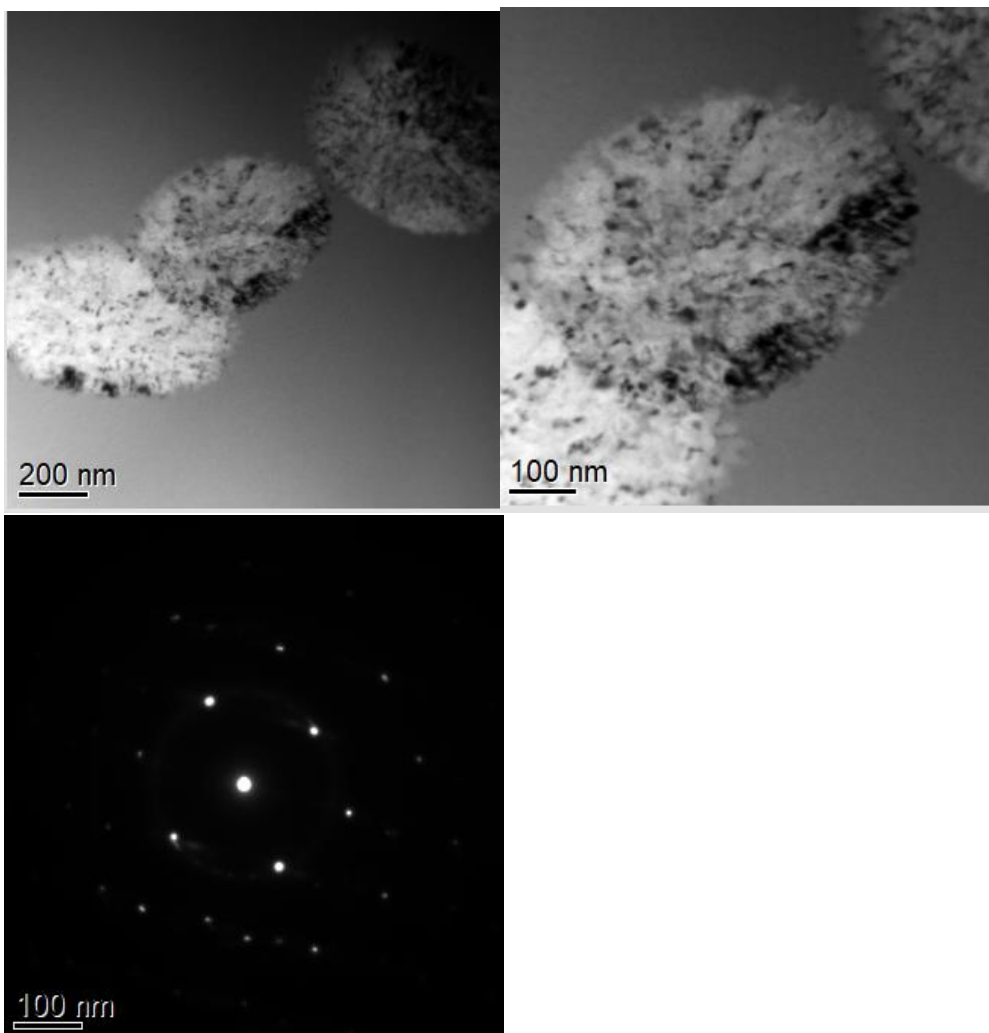
Το δείγμα στις εικόνες 5.44i) βρίσκεται σε πολύ χαμηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας (5%) κατά την πολυμορφική κρυστάλλωση). Παρόλα αυτά παρατηρείται η ανάπτυξη τετραγωνικών bct κρυσταλλιτών Fe_3B που περικλείονται από την άμορφη μήτρα. Σε θερμοκρασία 715K (50% κρυσταλλικότητα) αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών ενώ παράλληλα ταυτόχρονα έχουν αρχίσει να σχηματίζονται και σφαιρικοί κόκκοι φάσης α -Fe (εικόνες 5.44ii). Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς σε μεγαλύτερα ποσοστά

κρυσταλλικότητας είναι πιο πιθανό να υπάρξουν σταθερές φάσεις. Όσο αναφορά την εικόνα περίθλασης της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι ορατές ανακλάσεις εντός των δακτυλίων, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη βοριδίου. Τέλος, σε θερμοκρασία 726K (95% κρυσταλλικότητα) οι εικόνες 5.44iii) υποδεικνύουν πως το δείγμα βρίσκεται σε υψηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας. Το δείγμα είναι υπερκορεσμένο και δεν υπολείπεται καθόλου άμορφη μήτρα. Οι φάσεις Fe_2B , α -Fe και Fe_3B συνυπάρχουν και καταλαμβάνουν όλο τον όγκο του δείγματος.

Εικόνες TEM $Fe_{80}B_{20}$



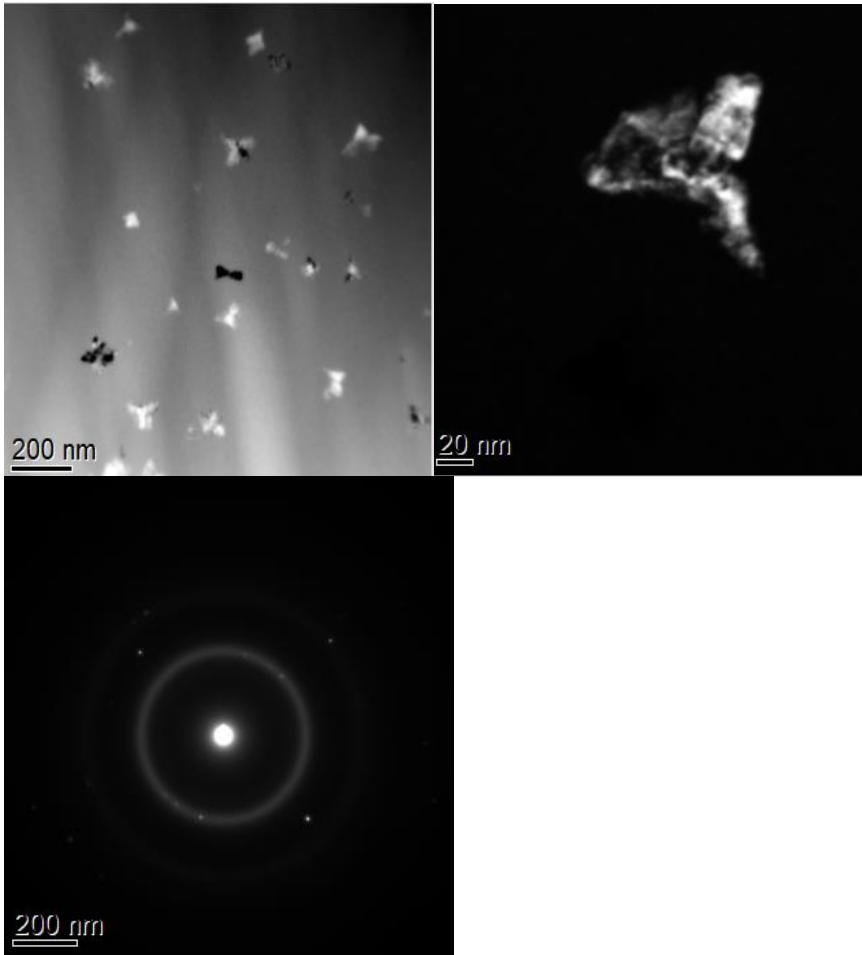
Εικόνες TEM 5.45i) για το δείγμα $Fe_{80}B_{20}$ σε άμορφη κατάσταση.



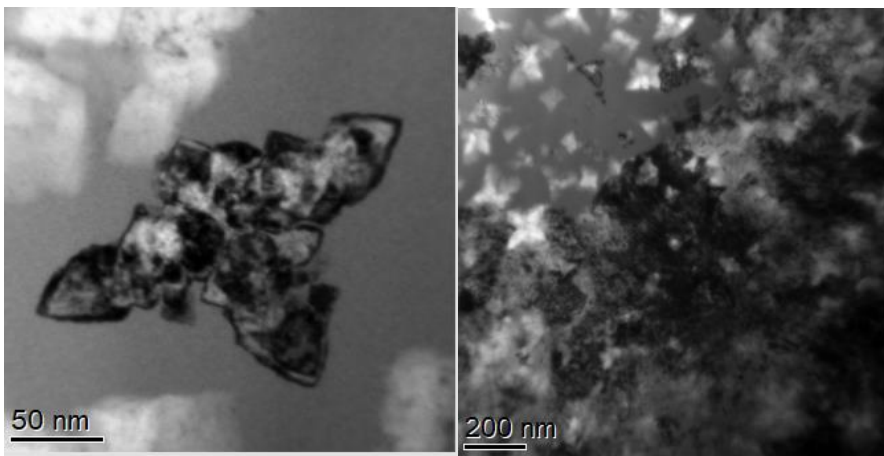
Εικόνες TEM 5.45ii) για το δείγμα $Fe_{80}B_{20}$ για 5% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 700K.

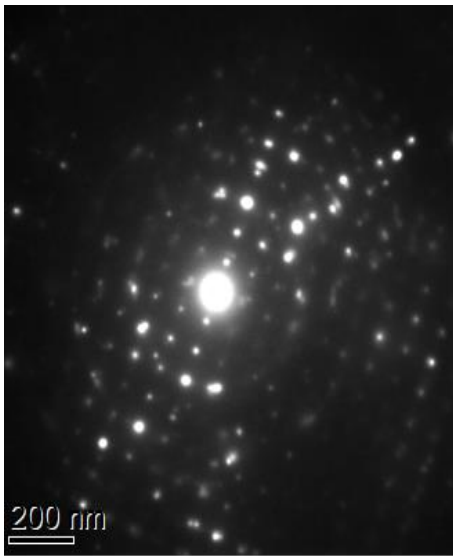
Στις εικόνες 5.45i) επιβεβαιώνεται η άμορφη κατάσταση του δείγματος καθώς δεν υπάρχουν κόκκοι και δεν υπάρχουν ανακλάσεις στην εικόνα περίθλασης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Η σύνθεση $Fe_{80}B_{20}$ εμφανίζει ευτηκτοειδής κρυστάλλωση με συστατικά Fe_3B και $\alpha-Fe$. Στις εικόνες 5.45ii) φαίνεται πως οι κόκκοι φάσης Fe_3B και $\alpha-Fe$ έχουν σχήμα σφαιρουλίτη.

Εικόνες TEM $Fe_{83}B_{17}$



Εικόνες TEM 5.46i) για το δείγμα $Fe_{83}B_{17}$ για 5% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 700K.

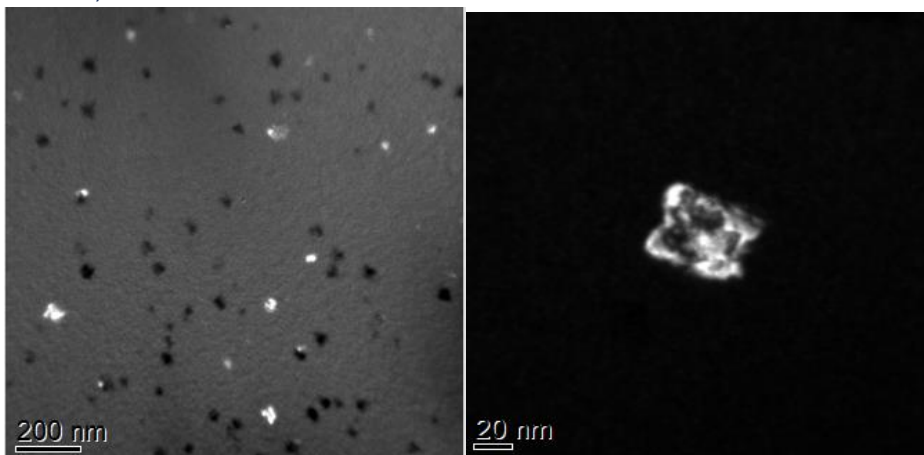


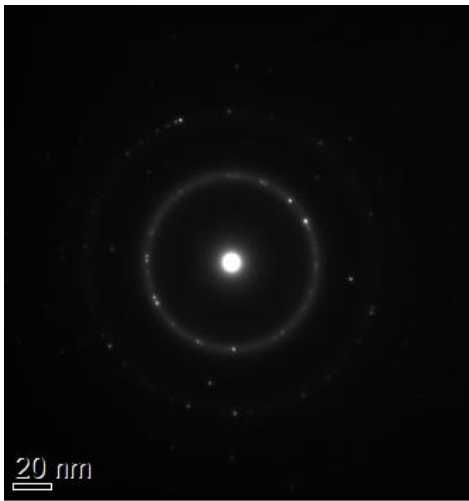


Εικόνες TEM 5.46ii) για το δείγμα $Fe_{83}B_{17}$ για 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 726K.

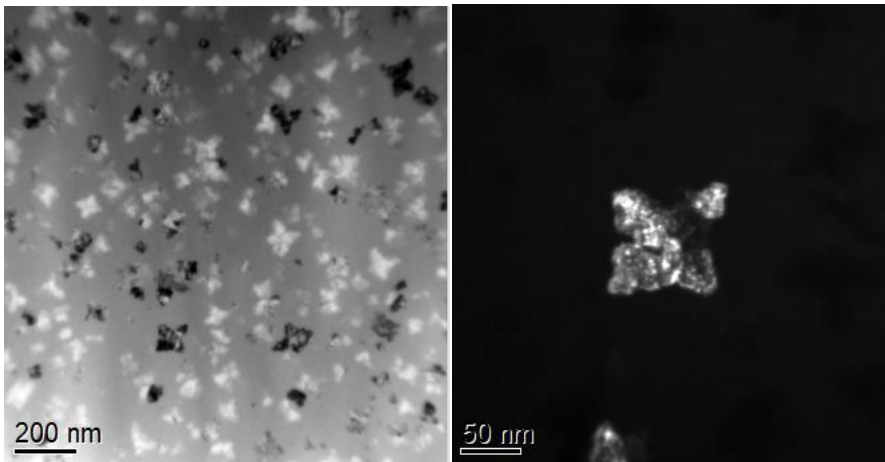
Στη συγκεκριμένη σύνθεση συμβαίνει ευτηκτοειδής κρυστάλλωση. Παρατηρείται η δενδριτική ανάπτυξη της φάσης α -Fe και οι τετραγωνικές φάσεις Fe_3B . Οι άξονες των κόκκων α -Fe αυξάνονται όσο ανεβαίνουμε ποσοστά κρυσταλλικότητας. Πιο συγκεκριμένα, ο άξονας του κόκκου α -Fe στο δείγμα που βρίσκεται σε 5% ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι περίπου 60-80nm (εικόνες 5.46i) ενώ σε 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι περίπου 100-150nm (εικόνες 5.46ii). Σε θερμοκρασία 700K (5% κρυσταλλικότητα) υπάρχουν λίγοι κόκκοι που περικλείονται από την άμορφη μήτρα ενώ σε θερμοκρασία 726K (95% κρυσταλλικότητα) τα κλάσματα όγκων των φάσεων α -Fe και Fe_3B αυξηθεί σημαντικά καλύπτοντας πάνω από το 80% του όγκου του δείγματος.

Εικόνες TEM $Fe_{86}B_{14}$

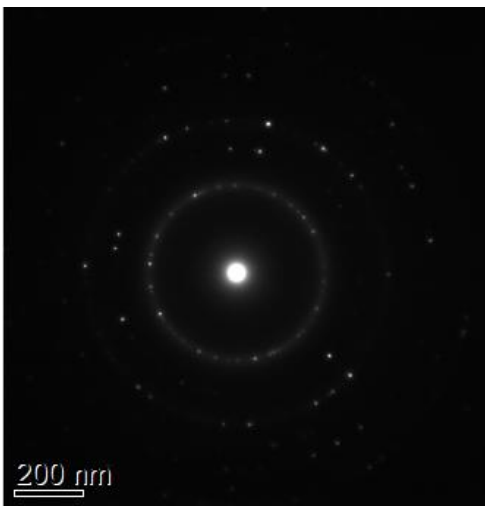
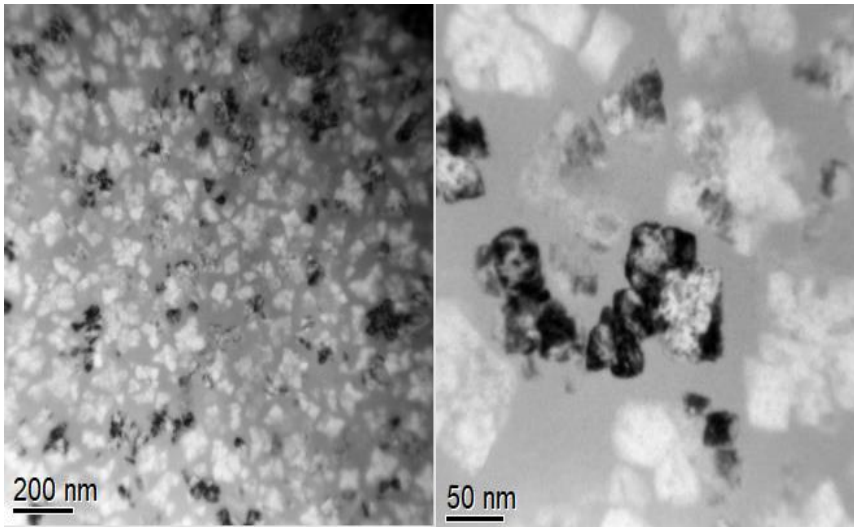




Εικόνες TEM 5.47i) για το δείγμα $Fe_{86}B_{14}$ για 5% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 648K.

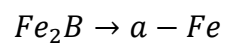
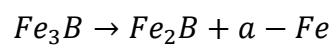
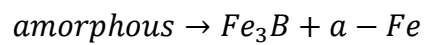


Εικόνες TEM 5.47ii) για το δείγμα $Fe_{86}B_{14}$ για 50% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 671K.



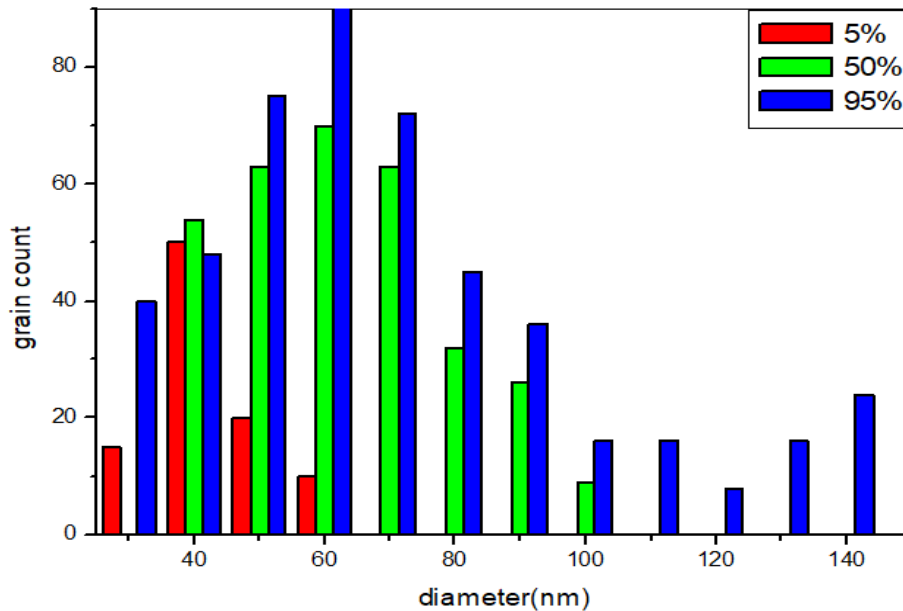
Εικόνες TEM 5.47iii) για το δείγμα $Fe_{86}B_{14}$ για 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 711K.

Όπως προαναφέρθηκε η πρωτογενής κρυστάλλωση μπορεί να συνοψιστεί από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι κόκκοι που παρατηρούνται είναι κόκκοι φάσης α -Fe, το μέγεθος των οποίων αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Το υλικό είναι κατά κύριο λόγο μονοφασικό καθώς κυρίαρχη φάση είναι α -Fe και υπάρχει αρκετά μικρό ποσοστό φάσης Fe_2B .

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα ιστόγραμμα της αύξησης των κόκκων για κάθε ποσοστό κρυσταλλικότητας.



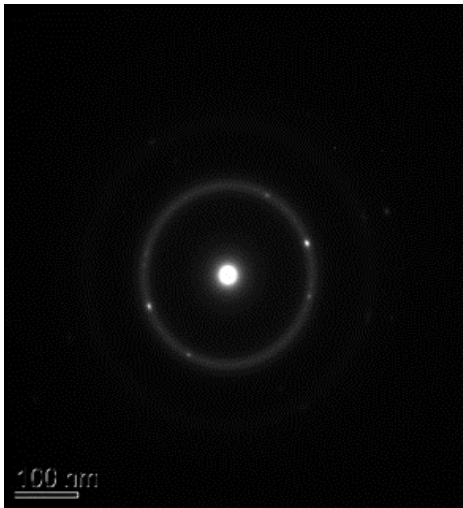
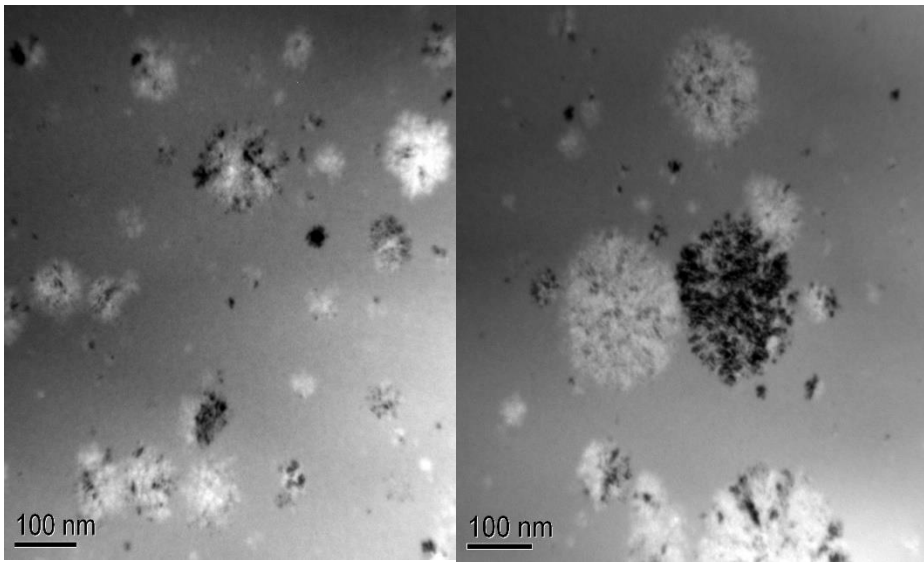
Εικόνα 5.48: Κατανομή μεγέθους κόκκων για το δείγμα $Fe_{86}B_{14}$.

Όπως είναι αναμενόμενο για μεγαλύτερα ποσοστά κρυσταλλικότητας εντοπίζονται μεγαλύτεροι διαμέτρου κόκκοι. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα εύρη τιμών διαμέτρου κόκκων για κάθε ποσοστό κρυσταλλικότητας.

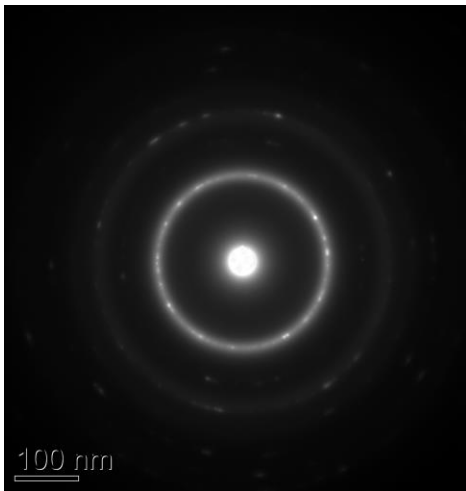
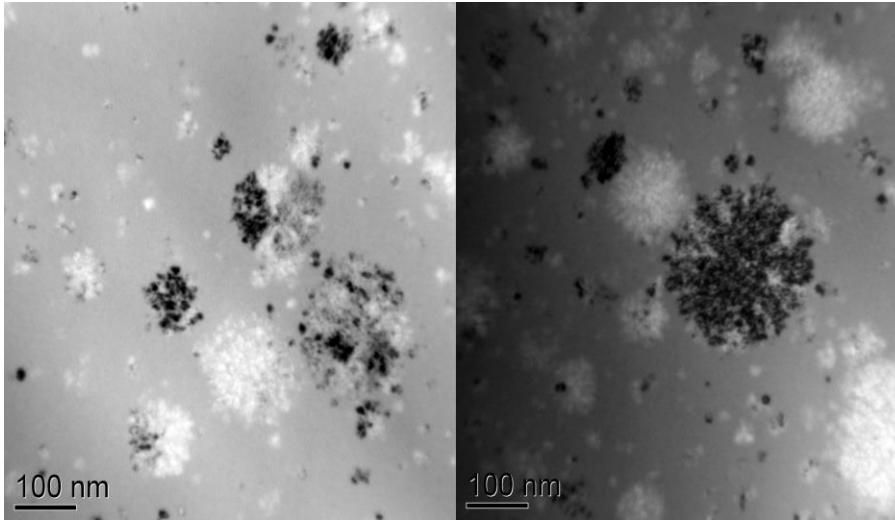
Ποσοστά κρυσταλλικότητας	Εύρος τιμών διαμέτρου κόκκων (nm)
5%	30-60
50%	40-100
95%	30-140

Πίνακας 5.10: Εύρος τιμών της διαμέτρου των κόκκων για κάθε ποσοστό κρυσταλλικότητας.

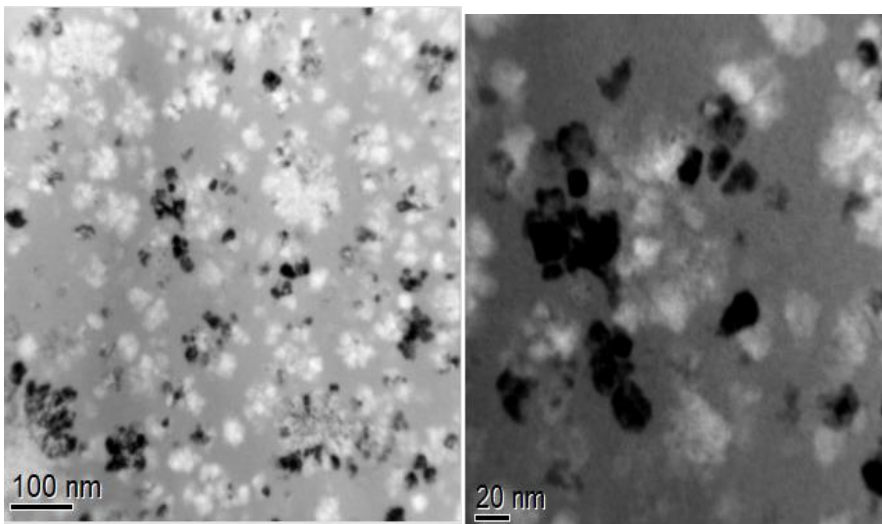
Εικόνες TEM $Fe_{88}B_{12}$

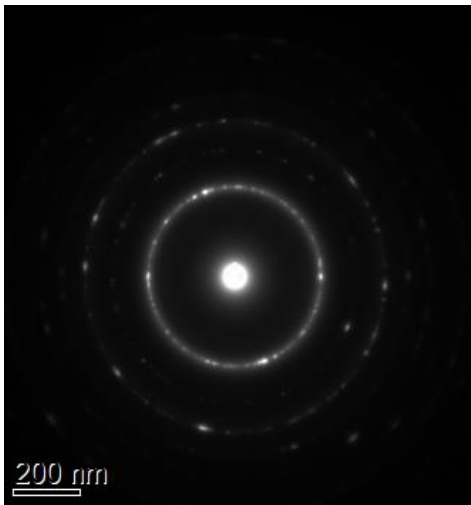


Εικόνες TEM 5.49i) για το δείγμα $Fe_{88}B_{12}$ as-cast.

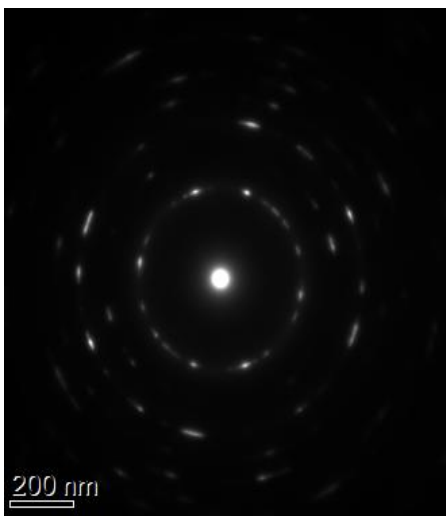
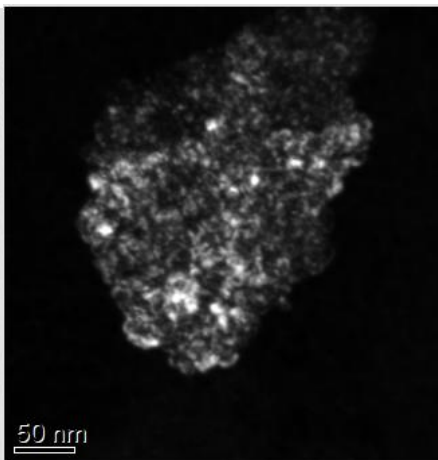
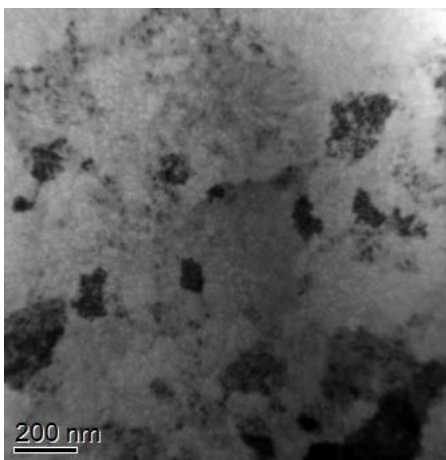


Εικόνες TEM 5.49ii) για το δείγμα $Fe_{88}B_{12}$ για 5% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 590K.





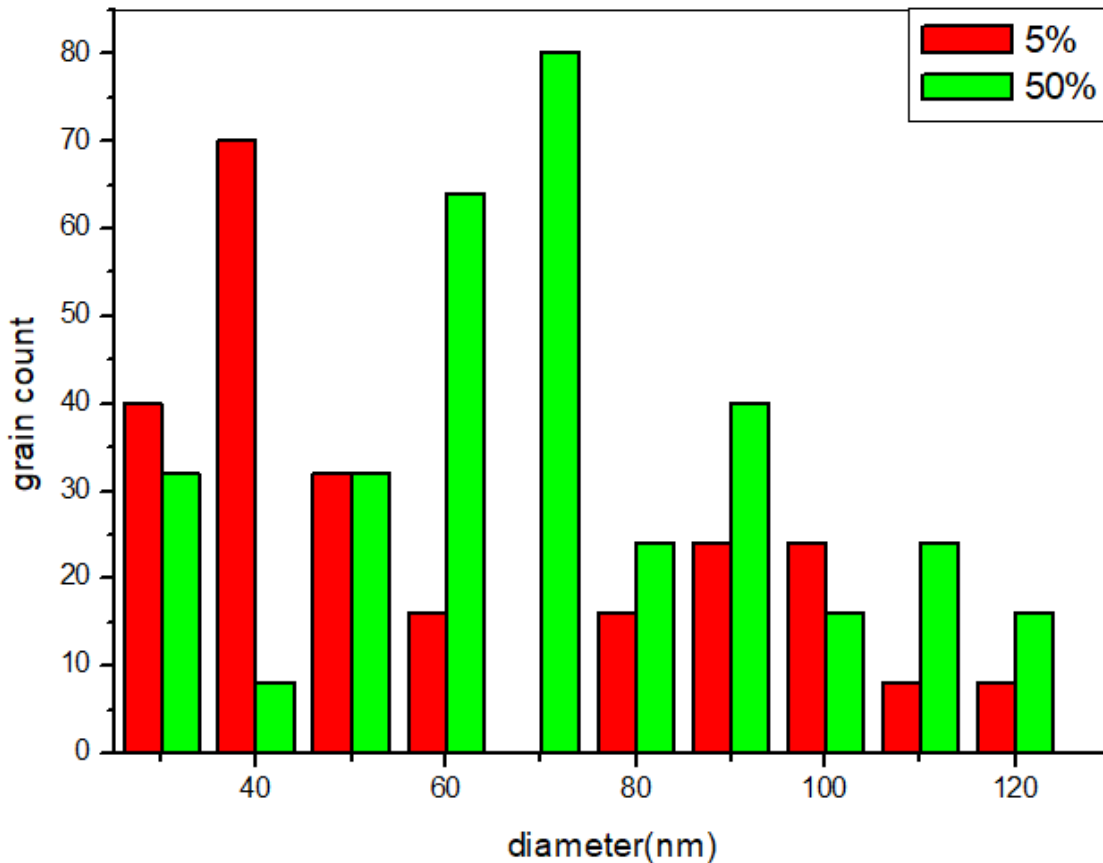
Εικόνες TEM 5.49iii) για το δείγμα $Fe_{88}B_{12}$ για 50% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 624K.



Εικόνες TEM 5.49iv) για το δείγμα $Fe_{88}B_{12}$ για 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασία 671K.

Παρατηρείται πως το δείγμα $Fe_{88}B_{12}$ πριν την ανόπτηση είναι νανοκρυσταλλικό και όχι άμορφο(εικόνες 5.49i). Πιο συγκεκριμένα, σφαιρικοί κόκκοι φάσης α -Fe και Fe_2B περικλείονται από άμορφη μήτρα. Σε υψηλότερα ποσοστά κρυσταλλικότητας το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται και κυριαρχεί η φάση α -Fe. Μάλιστα σε ποσοστό 95% κρυσταλλικότητας (εικόνες 5.49iv) το δείγμα είναι υπερκορεσμένο καθώς οι κόκκοι καλύπτουν περίπου το 85-90% του όγκου του δείγματος. Ομοίως με τη σύνθεση $Fe_{86}B_{14}$ οι περισσότεροι κόκκοι είναι φάση α -Fe ενώ υπάρχουν πολύ λίγοι φάσης Fe_2B .

Παρακάτω παρατίθεται το ιστόγραμμα για 5% και 50% ποσοστά κρυσταλλικότητας.



Εικόνα 5.50: Κατανομή μεγέθους κόκκων για το δείγμα $Fe_{88}B_{12}$.

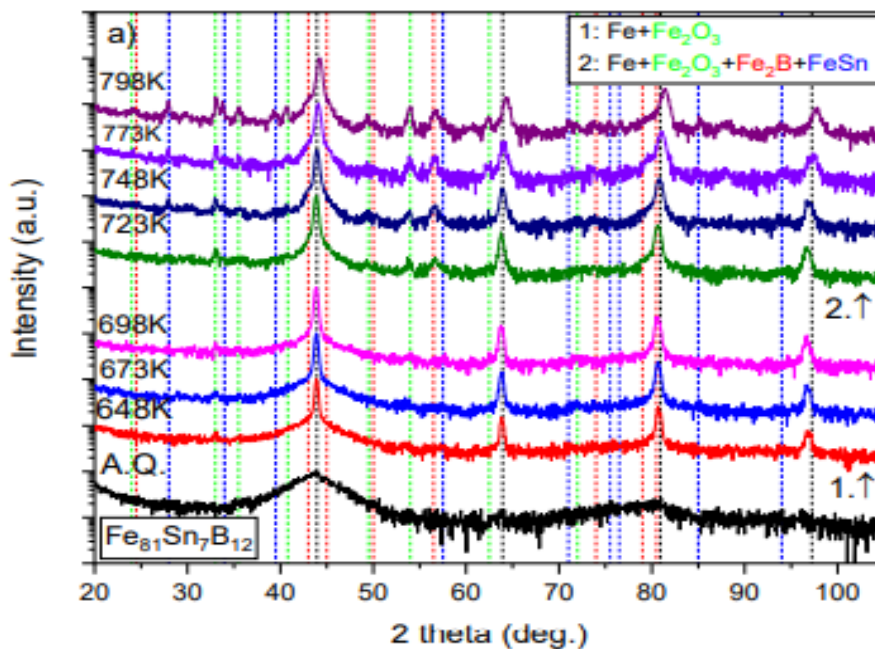
Επιβεβαιώνεται πως για μεγαλύτερα ποσοστά κρυσταλλικότητας εντοπίζονται μεγαλύτεροι κόκκοι. Συγκριτικά, με την σύνθεση $Fe_{86}B_{14}$, η οποία βρίσκεται σε ίδια

ποσοστά κρυσταλλικότητας το μέγεθος των κόκκων είναι όμοιο με εκείνους της σύνθεσης Fe₈₈B₁₂.

Κεφάλαιο 6: Σύγκριση συνθέσεων $Fe_{88}B_{12}$ - $Fe_{81}Sn_7B_{12}$

Στο πλαίσιο των πειραμάτων έγινε σύγκριση της σύνθεσης $Fe_{88}B_{12}$ με τη σύνθεση $Fe_{81}Sn_7B_{12}$. Η τελευταία σύνθεση εξετάζεται από τον υποψήφιο διδάκτορα Alen Fos. Η σύγκριση έγινε με σκοπό να βρεθεί πως η αντικατάσταση μιας ποσότητας σιδήρου Fe σε κασσίτερο Sn μπορεί να επηρεάσει την κρυστάλλωση της σύνθεσης κρατώντας ίδια ποσότητα βορίου. Μετρήσεις XRD έγιναν και για τις δύο συνθέσεις ενώ προσδιορίστηκε και η ενέργεια ενεργοποίησης των δειγμάτων. Ωστόσο, η ενέργεια ενεργοποίησης της σύνθεσης $Fe_{88}B_{12}$ υπολογίστηκε μέσω των διαγραμμάτων της παραγώγου της αντίστασης ενώ της σύνθεσης $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ μέσω των μετρήσεων DSC.

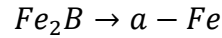
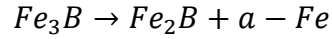
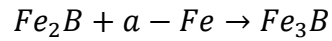
Στη συνέχεια, παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων XRD για τη σύνθεση $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ πριν και μετά την ανόπτηση.



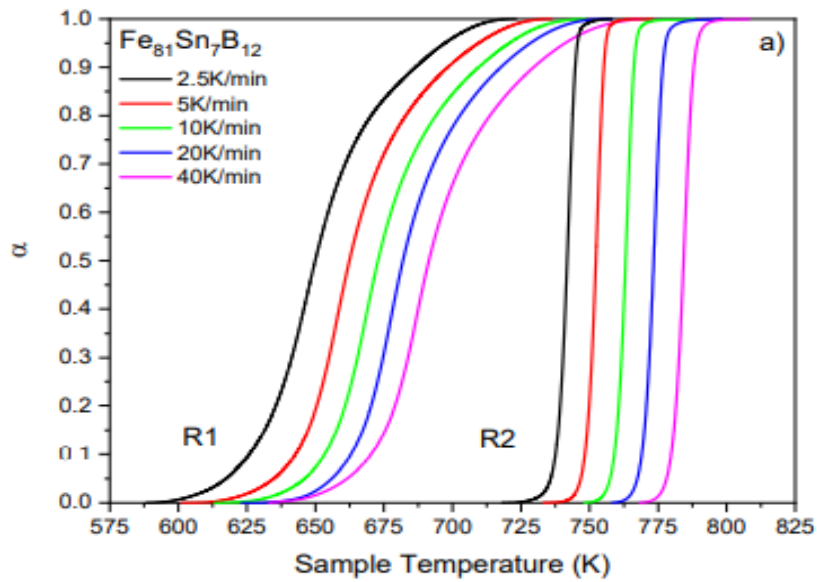
Εικόνα 6.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για τη σύνθεση $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ πριν και μετά την ανόπτηση.

Παρατηρείται πως το δείγμα $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ σε as-cast μορφή είναι πλήρως άμορφο καθώς δεν παρατηρούνται κορυφές ενώ όπως έχει γίνει αναφορά η σύνθεση $Fe_{88}B_{12}$ πριν την ανόπτηση είναι νανοκρυσταλλικό και εμφανίζονται οι φάσεις α -Fe και Fe_2B

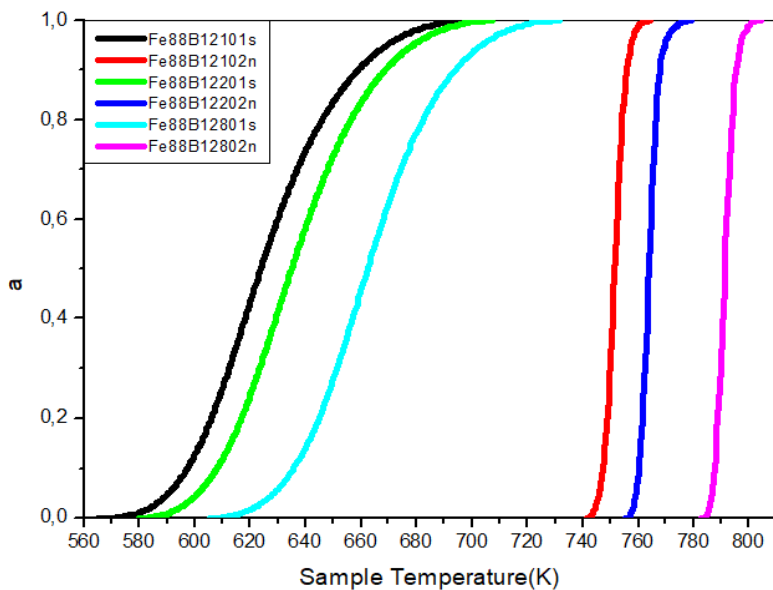
Επιπλέον, η σύνθεση $Fe_{88}B_{12}$ καταλήγει στη σταθερή φάση $\alpha - Fe$ μετά τις ακόλουθες αντιδράσεις



ενώ η σύνθεση $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ καταλήγει σε $\alpha - Fe$, Fe_2B και $FeSn$. Επίσης, υπάρχει παρουσία οξειδίων φάσης Fe_2O_3 που ενδεχομένως σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία της ανόπτησης.



Εικόνα 6.2: Ποσοστό κρυσταλλικότητας της σύνθεσης $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ για ρυθμό θέρμανσης 2.5K/min, 5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min και 80K/min.



Εικόνα 6.3: Ποσοστό κρυσταλλικότητας της σύνθεσης $Fe_{88}B_{12}$ 10K/min, 20K/min και 80K/min.

Παρατηρείται πως η μείωση της περιεκτικότητας σιδήρου Fe και η αντικατάσταση του με Sn οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται περίπου 30-40K.

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση των τιμών ενεργοποίησης των δύο συνθέσεων. Στο παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης.

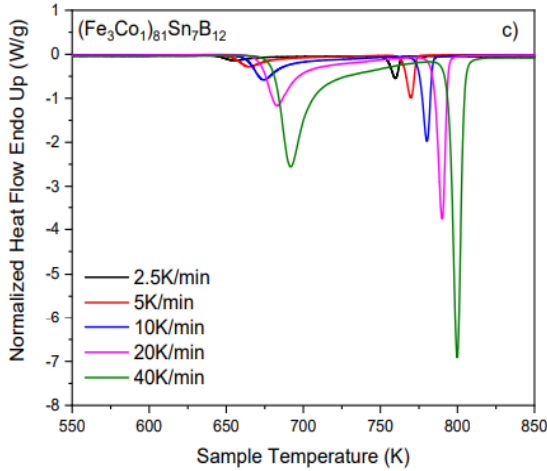
	Ενέργεια ενεργοποίησης E_c (kJ/mol)	
	1 ^η κρυστάλλωση	2 ^η κρυστάλλωση
Σύνθεση		
$Fe_{81}Sn_7B_{12}$	251±6	305±3
$Fe_{88}B_{12}$	178±12	233±6

Πίνακας 6.1: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για τις συνθέσεις $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ και $Fe_{88}B_{12}$.

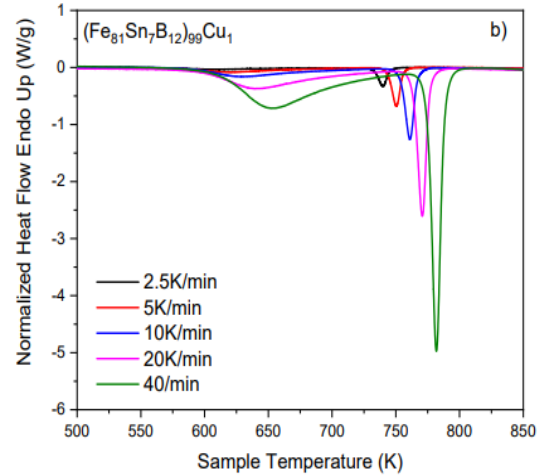
Παρατηρείται πως η προσθήκη Sn οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης.

Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη κοβαλτίου Co και χαλκού Cu στη σύνθεση $Fe_{81}Sn_7B_{12}$ και προέκυψαν οι εξής συνθέσεις: $(Fe_3Co_1)_{81}Sn_7B_{12}$ and $(Fe_{81}Sn_7B_{12})_{99}Cu_1$.

Έτσι, μελετήθηκαν οι αλλαγές που προκύπτουν με τη προσθήκη κοβαλτίου Co και χαλκού Cu μέσω DSC μετρήσεων.



Εικόνα 6.4: DSC μετρήσεις για $(Fe_3Co_1)_{81}Sn_7B_{12}$.



Εικόνα 6.5: DSC μετρήσεις για $(Fe_{81}Sn_7B_{12})_{99}Cu_1$.

Τα συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα: τα υπό εξέταση κράματα παρουσιάζουν δύο στάδια κρυστάλλωσης. Στο πρώτο στάδιο της κρυστάλλωσης η φάση α-Fe σχηματίζεται από την άμορφη φάση. Στο δεύτερο στάδιο της κρυστάλλωσης το υπόλοιπο της άμορφης μήτρα κρυσταλλώνεται σε φάσεις FeSn και Fe₂B. Η προσθήκη Cu μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης της πρώτου σταδίου της κρυστάλλωσης κατά 60 K, ενώ η προσθήκη Co αυξάνει τόσο την T_{x1} κατά 10 K όσο και την T_{x2} κατά 15 K. Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε με τη μέθοδο Kissinger για το κράμα Fe₈₁Sn₇B₁₂ ήταν 251±6 kJ/mol για το πρώτο και 305±3 kJ/mol για το δεύτερο στάδιο κρυστάλλωσης. Η προσθήκη Cu μειώνει την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για το πρώτο στάδιο κρυστάλλωσης σε 233±15 kJ/mol, αλλά δεν επηρεάζει το δεύτερο στάδιο κρυστάλλωσης, ενώ η προσθήκη Co αυξάνει τις ενέργειες ενεργοποίησης τόσο για το πρώτο (από 251±6 kJ/mol σε 277±4 kJ/mol) όσο και για το δεύτερο στάδιο (από 305±3 kJ/mol σε 335±5 kJ/mol) της κρυστάλλωσης.

Κεφάλαιο 7: Σύνοψη – συμπεράσματα

Σκοπός της εργασίας μου ήταν να μελετηθούν οι μετασχηματισμοί φάσεων από την άμορφη κατάσταση του άμορφου κράματος Fe-B και επίδραση της ανόπτησης στη μορφολογία και στις ιδιότητες. Η εστίαση στρέφεται κυρίως στη μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης και στα προϊόντα κρυστάλλωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες άνω των 550K. Τα δείγματα που μελετήθηκαν παράχθηκαν με τη μέθοδο χύτευσης επίπεδης ροής με τη χρήση περιστρεφόμενου χάλκινου τροχού με ταχύτητα 40 m/s. Τα μελετώμενα δείγματα είχαν τη μορφή ταινιών με διαστάσεις 6mm και 10mm πλάτος και πάχος ~20μm. Η άμορφη κατάσταση μελετήθηκε με τη χρήση XRD. Μετά την διαπίστωση της νανοκρυσταλλικής φάσης στη σύνθεση $Fe_{88}B_{12}$ και της άμορφης φάσης σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ειδικής αντίστασης για να μελετηθεί η κινητική της κρυστάλλωσης. Οι μετρήσεις ειδικής αντίστασης έγιναν με ρυθμούς 2.5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min. Δημιουργήθηκαν διαγράμματα παραγώγου της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας προκειμένου να υπολογιστούν οι ενέργειες ενεργοποίησης μέσω της μεθόδου Kissinger. Κατάλληλες θερμοκρασίες επιλέχθηκαν για την ανόπτηση των δειγμάτων ώστε να επιτευχθεί 5%, 50% και 95% ποσοστό κρυσταλλικότητας σε κάθε σύνθεση για περαιτέρω έρευνες σε XRD και TEM. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις αντίστασης επιβεβαιώθηκαν μέσω μετρήσεων DSC. Οι μετρήσεις DSC έγιναν με ρυθμό 10K/min. Για τη σύνθεση $Fe_{86}B_{14}$ έγιναν DSC μετρήσεις με ρυθμούς θέρμανσης 2.5K/min, 5K/min, 10K/min, 20K/min, 40K/min and 80K/min. Με αυτόν τον τρόπο εκτιμήθηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της σύνθεσης $Fe_{86}B_{14}$ και έγινε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε από τα διαγράμματα παραγώγου της αντίστασης. Μετρήσεις TGA έλαβαν χώρα με ρυθμό θέρμανσης 10K/min και προσδιορίστηκε η θερμοκρασία Curie κάθε δείγματος. Τόσο οι θερμάνσεις σε κάθε μετρηση όσο και η διαδικασία της ανόπτησης έγιναν με γραμμική θέρμανση.

Οι μετρήσεις XRD μας παρείχαν πληροφορίες σχετικά με τις φάσεις που αναπτύχθηκαν σε κάθε σύνθεση μετά την ανόπτηση. Με αυτή τη διαδικασία προσδιορίστηκαν οι σχηματισμοί των φάσεων α -Fe, Fe_2B και Fe_3B . Οι εικόνες TEM έδωσαν μια εικόνα της

μορφολογίας και του μεγέθους των κόκκων. Οι μετρήσεις έγιναν για δείγματα που υποβλήθηκαν σε ανόπτηση.

	Fe ₇₅ B ₂₅		Fe ₈₀ B ₂₀		Fe ₈₃ B ₁₇		Fe ₈₆ B ₁₄		Fe ₈₈ B ₁₂	
Κρυστ.	1 ^η	-	1 ^η	-	1 ^η	-	1 ^η	2 ^η	1 ^η	2 ^η
(R/R _{T0})	689		687		684		633		576	
T _x (K)										
DSC	689		688		685		643		577	
T _x (K)										
dR/dT	713		714		720		668	749	618	750
T _p (K)										
DSC	713		712		721		669	742	618	751
T _p (K)										
Phase	α-Fe Fe ₂ B Fe ₃ B		α-Fe Fe ₃ B		α-Fe Fe ₃ B		α-Fe Fe ₂ B		α-Fe Fe ₂ B	
T _c (K)	709		670		605		553		497	
dR/dT	240±13		249±16		294±23		213±12	277±3	177±13	232±6
E _c (kJ/mol)										
DSC							196±4			
E _c (kJ/mol)										

Πίνακας 7.1: Συγκέντρωση πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης προκαλεί οριζόντια μετατόπιση στην θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης T_x. Επίσης, τα δείγματα τα οποία περιέχουν λιγότερο από 17% βόριο έχουν ένα στάδιο κρυσταλλοποίησης ενώ τα υπόλοιπα έχουν δύο. Τα δείγματα παρουσιάζουν διαφορετικά είδη κρυστάλλωσης. Πιο συγκεκριμένα,

- Fe₇₅B₂₅ => πολυμορφική κρυστάλλωση
- Fe₈₀B₂₀ => ευτηκτοειδή κρυστάλλωση

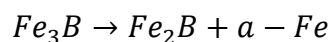
- $Fe_{83}B_{17}$ => ευτηκτοειδή κρυστάλλωση
- $Fe_{86}B_{14}$ => πρωτογενή κρυστάλλωση
- $Fe_{88}B_{12}$ => πρωτογενή κρυστάλλωση

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του βορίου μέχρι την τιμή 17 που αποτελεί το ευτηκτικό σημείο στο διάγραμμα φάσεων Fe-B. Μετά από αυτό το σημείο παρατηρείται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως τα δείγματα που έχουν λιγότερη περιεκτικότητα από 17% βόριο εμφανίζουν δύο στάδια κρυστάλλωσης.

Η μέθοδος Avrami έδειξε πως όλα τα δείγματα βρίσκονται στην περίπτωση όπου ισχύει $1 < n < 1,5$ και σημαίνει πως η ανάπτυξη των σωματιδίων γίνεται από τον αρχικό όγκο του υλικού.

Όσο αφορά τη θερμοκρασία Curie παρατηρείται πως μείωση της περιεκτικότητάς του σιδήρου οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας Curie.

Η σύνθεση $Fe_{75}B_{25}$ παρουσιάζει πολυμορφική κρυστάλλωση και αναμένεται η κυρίαρχη παρουσία της φάσης Fe_3B . Ωστόσο, παρατηρείται μικρό ποσοστό της φάσης α -Fe και Fe_2B . Στο μεγαλύτερο ποσοστό της κρυσταλλικότητας (95%) η φάση Fe_3B είναι μια μετασταθής φάση και έτσι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ανόπτησης γίνεται η ακόλουθη αντίδραση:

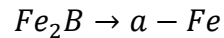
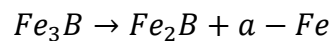
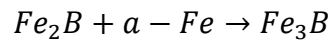


όπου οι φάσεις Fe_2B και α -Fe είναι σταθερές φάσεις

Στις συνθέσεις $Fe_{80}B_{20}$ και $Fe_{83}B_{17}$ συμβαίνει ευτηκτοειδή κρυστάλλωση και έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται α -Fe και Fe_3B φάσεις. Οι δύο αυτές φάσεις είναι κυρίαρχες μέχρι και στο ποσοστό 50% κρυσταλλικότητας. Στο 95% κρυσταλλικότητας εμφανίζεται ένα μικρό κλάσμα όγκου φάσης Fe_2B όπου αυτό γίνεται καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες το σύστημα θέλει να περάσει σε σταθερές φάσεις.

Στη σύνθεση $Fe_{84}B_{16}$ όπου πρωτογενή κρυστάλλωση σε υψηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας μόνο η φάση α -Fe.

Το συγκεκριμένο υλικό όπως προαναφέρθηκε πριν την ανόπτηση είναι νανοκρυσταλλικό και εμφανίζονται οι φάσεις α -Fe και Fe_2B . Η σύνθεση $Fe_{88}B_{12}$ εμφανίζει πρωτογενή κρυστάλλωση. Κατά την κρυστάλλωση γίνονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Πράγματι, σε όλα τα ποσοστά κρυσταλλικότητας η κυρίαρχη φάση είναι η α -Fe.

Οι κατανομές των κόκκων στις συνθέσεις $Fe_{84}B_{16}$ και $Fe_{88}B_{12}$ έδειξαν πως έχουν παρόμοιο μέγεθος κόκκων.

Αξίζει να τονιστεί η σημαντικότητα της αποκάλυψης νανοκρυσταλλικότητας στη σύνθεση $Fe_{88}B_{12}$ στην as-cast μορφή. Αυτό είναι ιδιαίτερα σπουδαίο καθώς έγινε παραγωγή νανοκρυσταλλικού υλικού από μία και μόνο διεργασία χωρίς καμία περαιτέρω θερμική επεξεργασία (ανόπτηση).

Αναφορές

- [1] Διπλωματική Εργασία Πίσσας Βασίλειος, *Παρασκευή και χαρακτηρισμός νέων άμορφων συμπαγών κραμάτων για εφαρμογές σε μηχανικές και σε ηλεκτρομαγνητικές διατάξεις*, Πάτρα, Φεβρουάριος, 2010.
- [2] M. Mchenry, F. Johnson, H. Okumura, T. Ohkubo, V. Ramanan και D. Laughlin, «The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials,» *Scripta Materialia*, τόμ. 48, pp. 881-887, April 2003.
- [3] GOGOTSI, Y., *Nanomaterials handbook, Materials Science at the Nanoscale* C.N.R. Rao Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India A.K. Cheetham University of California, Santa (2006), ISBN 0-8493-2308-8
- [4] H. Hilzinger, «Recent advances in rapidly solidified soft magnetic materials,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, τόμ. 83, pp. 370-374, January 1990.
- [5] M. Willard, D. Laughlin, M. Mchenry, D. Thoma, K. Sickafus, J. Cross και V. Harris, «Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_{7}\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 84, pp. 6773-6777, 15 December 1998.
- [6] Y. Swilem, E. Sobczak, R. Nietubyć και A. Ślawska-Waniewska, «EXAFS analysis of nanocrystallization process in $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_{7}\text{B}_6\text{Cu}_2$ alloys by using cumulant method,» *Physica B: Condensed Matter*, τόμ. 364, pp. 71-77, July 2005.
- [7] C. Kittel και H. Fan, «Introduction to Solid State Physics,» *American Journal of Physics*, τόμ. 25, pp. 330-330, 2004.
- [8] R. Umetsu, R. Tu και T. Goto, «Thermal and Electrical Transport Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability,» *MATERIALS TRANSACTIONS*, τόμ. 53, pp. 1721-1725, 2012.

- [9] T. Egami, P. Flanders και C. Graham, «Low-field magnetic properties of ferromagnetic amorphous alloys,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 26, pp. 128-130, February 1975.
- [10] H. Warlimont, «The Impact of Amorphous Metals on the Field of Soft Magnetic Materials,» σε *Rapidly Quenched Metals 6*, τόμ. 99, Elsevier, 1988, pp. 1-10.
- [11] W. Johnson, «Bulk amorphous metal—An emerging engineering material,» *JOM*, τόμ. 54, pp. 40-43, March 2002.
- [12] W. Johnson και J. Plummer, «Is metallic glass poised to come of age,» *Nat. Mater.*, τόμ. 14, p. 553–555, 2015.
- [13] M. Cohen και D. Turnbull, «Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems,» *Nature*, τόμ. 189, pp. 131-132, January 1961.
- [14] J. Jiang, J. Olsen, L. Gerward, S. Abdali, J. Eckert, N. Schlorke-De Boer, L. Schultz, J. Trukenbrodt και P. Shi, «Pressure effect on crystallization of metallic glass Fe₇₂P₁₁C₆Al₅B₄Ga₂ alloy with wide supercooled liquid region,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 87, pp. 2664-2666, March 2000.
- [15] P. Chaudhuri, L. Berthier και S. Sastry, *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 104, p. 165701, 2010.
- [16] D. Turnbull, «Under what conditions can a glass be formed?,» *Contemporary Physics*, τόμ. 10, pp. 473-488, September 1969.
- [17] C. Suryanarayana, I. Seki και A. Inoue, «A critical analysis of the glass-forming ability of alloys,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, τόμ. 355, pp. 355-360, March 2009.
- [18] F. Frank και J. Kasper, «Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles,» *Acta Crystallographica*, τόμ. 11, pp. 184-190, 10 March 1958.

- [19] F. Frank και J. Kasper, «Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures,» *Acta Crystallographica*, τόμ. 12, pp. 483-499, 10 July 1959.
- [20] D. Thoma, «Intermetallics: Laves Phases,» σε *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 4205-4213.
- [21] Διδακτορική διατριβή Δέσποινα Μαρία Κεπαπτσόγλου, *Στοιχεία από την (νανο)κρυστάλλωση των άμορφων ταινιών (Fe_xCo_y)₇₃Nb₇Si₅B₁₅, Ανάπτυξη νέων νανοκρυσταλλικών υλικών για ηλεκτρονικές εφαρμογές*, Αθήνα, Φεβρουάριος, 2007.
- [22] M. Mchenry, M. Willard και D. Laughlin, «Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets,» *Progress in Materials Science*, τόμ. 44, pp. 291-433, October 1999.
- [23] R, «Cahn: ‘Glasses and Amorphous Materials’,» *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, τόμ. 9, p. 493–548, 1991.
- [24] M. Scott, «Crystallization,» σε *Amorphous Metallic Alloys*, F. E. Luborsky, Επιμ., Elsevier, 1983, pp. 144-168.
- [25] S. Rassolov, V. Tkatch και N. Selyakova, «Diffusion-limited crystal growth in metallic glasses under continuous heating,» *Journal of Applied Physics*, τόμ. 92, pp. 6340-6342, 2003.
- [26] A. Yavari και D. Negri, «Effect of concentration gradients on nanostructure development during primary crystallization of soft-magnetic iron-based amorphous alloys and its modelling,» *Nanostructured Materials*, τόμ. 8, pp. 969-986, 1998.
- [27] M. Narasimhan, 1979, p. 4142571.
- [28] P. Pietrokowsky, *Rev. Sci. Instrum*, τόμ. 34, p. 445–446, 1963.

- [29] D. Harbur, J. Anderson και W. Maraman, *Trans. Metall. Soc. AIME*, τόμ. 245, p. 1055–1061, 1969.
- [30] P. Duwez και R. Willens, *Trans. Metall. Soc. AIME*, τόμ. 227, p. 362–365, 1963.
- [31] P. Ramachandrarao, M. Laridjani και R. Cahn, *Z. Metallk*, τόμ. 63, p. 43–49, 1972.
- [32] Διπλωματική Εργασία Κυριαζής Αλέξανδρος, *Ανάπτυξη Διάταξης Συνεχούς Μαγνητικού Διαχωρισμού*, Αθήνα, Νοέμβριος, 2019.
- [33] Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών Και Διατάξεων, Ε. Kasar και Παπασωτηρίου, 2004, p. 851–872.
- [34] A. Ermakov, E. Yurchikov και V. Barinov, *Phys. Met. Metallogr*, τόμ. 52, p. 50–58, 1981.
- [35] ASM HANDBOOK Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials, Volume 2, direction of the ASM International Handbook Committee, 199+. Douglas W. Dietrich, Carpenter Technology Corporation, Magnetically Soft Materials, 2179-2232 s. ISBN 0-87170-378-5 (v. 2)
- [36] K. Buschow και F. De Boer, «Soft-Magnetic Materials,» σε *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, τόμ. 6, Springer US, 2003, pp. 147-163.
- [37] N. Kovalenko, U. Krasny και U. Krey, *Physics of Amorphous Metals*, τόμ. 77, p. 3–527, 2001.
- [38] G. Herzer, «Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets,» *IEEE Transactions on Magnetics*, τόμ. 26, pp. 1397-1402, 1990.
- [39] K. Suzuki, J. Cadogan, J. Dunlop και V. Sahajwalla, «Two-stage nanostructural formation process in Fe–Nb–B soft magnetic alloys,» *Applied Physics Letters*, τόμ. 67, pp. 1369-1371, 4 September 1995.

- [40] G. Herzer, «Chapter 3 Nanocrystalline soft magnetic alloys,» σε *Handbook of Magnetic Materials*, τόμ. 10, K. H. J. Buschow, Επιμ., Elsevier, 1997, pp. 415-462.
- [41] G. Herzer, «Soft magnetic nanocrystalline materials,» *Scripta Metallurgica et Materialia*, τόμ. 33, pp. 1741-1756, December 1995.
- [42] M. Deanko, D. Kepaptsoglou, D. Muller, D. Janickovic, I. Skorvanek, E. Hristoforou και P. Svec, «Identification and quantification of microstructures formed during nanocrystallization of amorphous (Fe, Co)-Nb-(Si, B) systems,» *Journal of Microscopy*, τόμ. 223, pp. 260-263, September 2006.
- [43] A. Gadalla, F. Anas, A. Qasem, E. Yousef και E. Shaaban, «Optical constants and dispersion parameters of amorphous $\text{Se}_{65-x}\text{As}_{35}\text{Sb}_x$ thick films for optoelectronics,» *Indian Journal of Physics*, τόμ. 95, pp. 1853-1863, 8 October 2020.
- [44] S. Zhang, C. Wei, J. Lv, H. Zhang, Z. Shi, X. Zhang και M. Ma, «Non-isothermal crystallization kinetics of the $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{34}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ amorphous alloy,» *Materials Letters*, τόμ. 307, p. 130996, January 2022.
- [45] V. Randle και O. Engler, *Introduction to Texture Analysis, Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping University of Wales*, τόμ. 53, Swansea, UK, Los Alamos National Laboratory, USA ,by OPA: Overseas Publishers Association, 2000, p. 65–86.
- [46] R. Guinebretiere, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE, 2007.
- [47] R. Tilley, «University of Cardiff,» σε *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [48] Σημειώσεις μαθήματος ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών Π. Τσακιρίδης "Ηλεκτροχημικές μέθοδοι και μέθοδοι μικροσκοπίας, Αθήνα, 2020.
- [49] Y. Katao, M. Kiritani και F. Fujita, «Electron-microscopical observation of crystal growth in amorphous $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ alloy,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 19, pp.

3375-3388, October 1984.

- [50] F. v. d. W. J. W. D. A. S. Schaafsma και S. Radelaar, «Amorphous to crystalline transformation of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$,» 1979.
- [51] K. Georgarakis, D. Dudina, I. Vyacheslav, A. Mali, N. Anisimov, A. Bulina, A. Jorge και Yavari, «Crystallization of $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ amorphous alloy by electric pulses produced by a capacitor discharge,» *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, τόμ. 120, 2015.
- [52] R. Parsons, B. Zang, K. Onodera, H. Kishimoto, T. Shoji, A. Kato και K. Suzuki, «Nanocrystallisation and magnetic softening in Fe–B binary alloys induced by ultra-rapid heating,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, τόμ. 51, p. 415001, 5 September 2018.
- [53] CZICHOS, H., Handbook of Materials Measurement Methods. Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), University of Applied Sciences Berlin Germany, 2006. 408-417,490,822 s. ISBN-13: 978-3-540-20785-6
- [54] A. Gusev και A. Rempel, *Nanocrystalline materials. Cambridge International Science publishing*, 2004, p. 132–136.
- [55] J. Coey, σε *Magnetism and Magnetic Materials*, New York, Cambridge University Press, 2009.
- [56] NAN YAO, Handbook of Microscopy for Nanotechnology. USA: Princeton University Princeton, 2005. 323 s. ISBN 1-4020-8003-4
- [57] E. Kaufmann, *Common Concepts in Materials Characterization*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003, p. 835–1027.

CV

- Η συγκεκριμένη μελέτη έγινε δεκτή για παρουσίαση poster στο 25^ο συνέδριο Soft Magnetic Materials SMM25, το οποίο διεξήχθη στη Γκρενόμπλ της Γαλλίας 2-5 Μαΐου 2022. Η παρουσίαση έγινε από τον κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου.
- Έχει γίνει υποβολή paper στο περιοδικό Journal of Magnetism and Magnetic Materials και αναμένεται η απόφαση.
- Έχει γίνει δεκτή η υποβολή paper στο περιοδικό Journal of non-crystalline solids και αναμένεται η δημοσίευση.