



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΜΟΡΦΩΝ, ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΤΑΙΝΙΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΡΗΝΗ Θ. ΒΑΡΟΥΤΗ

Διπλωματούχου Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ:

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΜΟΡΦΩΝ, ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΤΑΙΝΙΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΡΗΝΗ Θ. ΒΑΡΟΥΤΗ

Διπλωματούχου Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Χ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2012

«...Δε θέλω του κισσού το πλάνο ψήλωμα
σε ξένα αναστυλώματα δεμένο.
Άς είμαι ένα καλάμι, ένα χαμόδεντρο,
μα όσο ανεβαίνω, μόνος ν' ανεβαίνω.
Δε θέλω του γυαλιού το λαμπροφέγγισμα,
που δείχνεται άσπρο με του ήλιου τη χάρη,
θέλω να δίνω φως από τη φλόγα μου
κι ας είμαι ταπεινό λυχνάρι...»
Γ.ΔΡΟΣΙΝΗΣ

«...Κι αυτό ακόμα το σκαλί το πρώτο
πολύ από τον κοινό τον κόσμο απέχει.
Εις το σκαλί για να πατήσεις τούτο
πρέπει με το δικαίωμά σου να 'σαι
πολίτης εις των ιδεών την πόλι...»
Κ.ΚΑΒΑΦΗΣ

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους, που με βοήθησαν κατ' οποιονδήποτε τρόπο. Ιδιαίτερω, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους:

❖ κ. Ε.Χριστοφόρου, Καθηγητή ΕΜΠ, για την ανάθεση και την καθοδήγηση της μεταπτυχιακής εργασίας και κυρίως για την άψογη και εποικοδομητική συνεργασία.

❖ Ιδιαίτερες ευχαριστίες στα μέλη της τριμελούς επιτροπής:

κ. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

κ. Χ. Παναγόπουλο Καθηγητή ΕΜΠ.

❖ Στην ερευνητική ομάδα του τμήματος Μεταλλικής Φυσικής της Σλοβακικής Ακαδημίας Επιστημών για την ουσιαστικότητα συμβολή τους και την αμέριστη φιλοξενία τους. Και πιο συγκεκριμένα ευχαριστώ θερμά τους:

RNDr. Emilia Illeková, RNDr. Igor Mat'ko-PhD., RNDr. Dusan Janickovic,

Dipl. Eng. Ivo Vánvra-PhD, Dipl. Eng. Peter Svec- DrSc, Dipl. Eng. Peter Svec,

Dipl. Eng. Irena Janotoná, Dipl. Eng. Josef Hosko, RNDr. Gabriel Vlasak-PhD,

Mária Reháková, Michal Halasz,

❖ Την οικογένεια μου που δεν έπαψαν να είναι στο πλάι μου.

Σύνοψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η προσπάθεια παρασκευής και χαρακτηρισμού άμορφων κραμάτων με τις ακόλουθες χημικές συστάσεις $Fe_{80}Si_xB_{20-x}$ ($x=5,6,8$) and $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$. Για την μελέτη και την αποσαφήνιση της θερμικής σταθερότητας των άμορφων ταινιών και τις δομικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά το μετασχηματισμό από την άμορφη στην κρυσταλλική κατάσταση, επιστρατεύθηκαν οι μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης και Θερμοβαρυντικής Ανάλυσης με παράλληλη επιβολή μαγνητικού πεδίου. Η προκύπτουσα μικροδομή εξετάστηκε με χρήση Περιθλασιμετρίας Ακτινών Χ. Τέλος παρουσιάζεται η κινητική μελέτη των βημάτων κρυστάλλωσης των άμορφων δειγμάτων.

Λέξεις κλειδιά: Άμορφες μαγνητικές ταινίες, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, Θερμοβαρυντική Ανάλυση, Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ, Κινητική Ανάλυση

Abstract

The aim of this study is to contribute to a better understanding of the properties, structure and crystallization process of the amorphous Fe-based ribbon with the following chemical compositions: $Fe_{80}Si_xB_{20-x}$ ($x=5,6,8$) and $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$. Thermal analysis, including Differential Scanning Calorimetry and Magnetic-Thermogravimetric Analysis, were used to shed light in the thermal stability and structural changes taking place during the transformation from the amorphous state to the crystalline state. The arising microstructure was observed via X-ray diffraction. Finally, the results of the crystallization process are demonstrated.

Keywords: Amorphous magnetic ribbons, Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetry, X-ray diffraction, Kinetic analysis.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε προσπάθεια μελέτης και αποσαφήνισης της διαδικασίας κρυστάλλωσης και του είδους των φάσεων που προκύπτουν σε άμορφους προδρόμους του τριμερούς συστήματος Fe-Si-B. Τα μεταλλικά γυαλιά έλκουν το τεχνολογικό ενδιαφέρον εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στις μαλακές, μαγνητικές τους ιδιότητες. Η άμορφη φύση των κραμάτων επιβάλλει να προηγηθεί λεπτομερής μελέτη της συμπεριφοράς τους αναφορικά με την διαδικασία κρυστάλλωσης και την κινητική, πριν την οποιαδήποτε εφαρμογή τους. Είναι σαφές ότι, ιδιαίτερη επίδραση στη διαδικασία κρυστάλλωσης, στην κινητική των μετασχηματισμών και στο είδος των φάσεων που προκύπτουν, έχει η θερμοκρασία ανόπτησης και η χημική σύσταση των κραμάτων.

Ο κύριος όγκος της εργασίας μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις επιμέρους ενότητες:

- ◆ Η πρώτη ενότητα αποτελεί το Θεωρητικό Μέρος της εργασίας που υποδιαιρείται σε τέσσερα κεφάλαια. Ο κύριος όγκος του πρώτου κεφαλαίου, στην πραγματικότητα, είναι ανασκόπηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της άμορφης δομής. Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στις μαγνητικές ιδιότητες των άμορφων κραμάτων, που τα καθιστούν ελκυστικά στις τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Το τρίτο κεφάλαιο συνδέεται, τρώπων τινά, με το δεύτερο, καθώς αποτελεί αναφορά των πιθανών πεδίων εφαρμογής των άμορφων, μαγνητικών κραμάτων με γνώμονα τις μαλακές, μαγνητικές τους ιδιότητες. Τέλος στο τέταρτο κεφάλαιο, ζητούμενο είναι η περιγραφή της τεχνικής χύτευσης ταινίας και των παραμέτρων που επιδρούν στα τελικά προϊόντα. Το τέταρτο κεφάλαιο αποτελεί τη σύνδεση με το Πειραματικό Μέρος, καθώς, αναφέρονται οι παράμετροι που επελέγησαν κατά την παρασκευή των άμορφων ταινιών που μελετήθηκαν.
- ◆ Η δεύτερη ενότητα αποτελεί το Πειραματικό Μέρος, στο οποίο περιλαμβάνονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των άμορφων ταινιών FeSiB. Αρχικά, στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), από την οποία εξάγονται πληροφορίες για τα βήματα κρυστάλλωσης. Εν συνεχεία, στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης παρουσία μαγνητικού πεδίου (M-TGA). Οι πληροφορίες που παρέχουν τα αποτελέσματα της Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης αφορούν, τόσο τον προσδιορισμό του σημείου Curie της άμορφης φάσης, όσο και τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης των φάσεων που εμφανίζονται κατά την ανόπτηση των δειγμάτων. Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης που προκύπτουν από τα θερμογράμματα του DSC βρίσκονται σε ικανοποιητική αντιστοιχία με εκείνες που προκύπτουν από τα θερμογράμματα του M-TGA. Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτινών X, μέσω των

οποίων γίνεται ταυτοποίηση των φάσεων που προκύπτουν μετά από ανόπτηση. Στο ένατο κεφάλαιο πραγματοποιείται συσχέτιση των αποτελεσμάτων των προηγούμενων κεφαλαίων.

- ◆ Τέλος, στην τρίτη ενότητα παρουσιάζεται η προσπάθεια της κινητικής μελέτης των διαδικασιών φύτρωσης και ανάπτυξης. Για την κινητική μελέτη των βημάτων κρυστάλλωσης έγινε χρήση των αποτελεσμάτων της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Ανάλυσης. Η μελέτη βασίστηκε σε δύο μοντέλα μη ισόθερμης κινητικής ανάλυσης: το πρώτο αποτελεί απευθείας επέκταση του μοντέλου JMAK σε μη ισόθερμα δεδομένα, ενώ, το δεύτερο είναι το μοντέλο των Gao-Wang.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	iv
Σύνοψη.....	v
Abstract.....	v
Περίληψη.....	vi
1. Τάξη και Αταξία στη Στερεά Κατάσταση.....	2
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Ταξινόμηση της ατομικής δομής.....	4
1.2.1 Κρυσταλλικά υλικά.....	4
1.2.2 Ημικρυσταλλικά Υλικά.....	5
1.2.3 Παρακρυσταλλικά υλικά.....	5
1.2.4 Υγροί κρύσταλλοι.....	5
1.2.5 Άμορφα υλικά.....	5
1.3 Περιγραφή της υαλώδους δομής.....	6
1.3.1 Βασικά δομικά μοντέλα.....	6
1.3.1.1 Συνεχές τυχαίο δίκτυο.....	7
1.3.1.2 Μοντέλα τυχαίας πυκνής στοίβαξης.....	9
1.3.1.3 Μοντέλο της τυχαίας αλυσίδας.....	9
1.3.2 Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής και Συνάρτηση Κατανομής Ζεύγους.....	10
1.4 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.....	13
1.5 Δομική χαλάρωση.....	14
1.6 Θεωρήσεις περί ικανότητας σχηματισμού υάλου και κρυστάλλωσης.....	16
1.6.1 Κινητικό κριτήριο σχηματισμού υάλου.....	17
1.6.2 Δομικό κριτήριο σχηματισμού υάλου.....	19
1.6.3 Κράματα με δυνατότητα σχηματισμού υάλου.....	19
1.7 Φαινόμενα κρυστάλλωσης.....	21
1.7.1 Είδη μετασχηματισμού της άμορφης φάσης σε κρυσταλλική.....	21
1.7.1.1 Πρωτογενής κρυστάλλωση.....	22
1.7.1.2 Ευτηκτοειδής αντίδραση.....	22
1.7.1.3 Πολυμορφική αντίδραση.....	22
1.7.1.4 Περιτηκτοειδής κρυστάλλωση.....	23

1.7.2 Χαρακτηριστικά διαδικασιών κρυστάλλωσης.....	24
Βιβλιογραφία.....	26
2. Μαγνητικές ιδιότητες.....	28
2.1 Τεχνικές θεωρήσεις σχεδιασμού μαλακών, μαγνητικών υλικών.....	28
2.2 Εισαγωγή στις μαγνητικές ιδιότητες.....	30
2.2.1 Μαγνητικές διπολικές ροπές.....	30
2.2.2 Σιδηρομαγνητική διευθέτηση θερμοκρασιών Curie.....	31
2.2.3 Μαγνητικές περιοχές και κινητικότητα μαγνητικών τοιχωμάτων.....	35
2.3 Ενδογενείς μαγνητικές ιδιότητες των άμορφων κραμάτων.....	37
2.4 Εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες- Μαγνητική ανισοτροπία και μαγνητοσυστολή	41
2.4.1 Μαγνητική ανισοτροπία.....	41
2.4.1.1 Ανισοτροπία επαγόμενη από πεδίο (Field-induced anisotropy).....	42
2.4.1.2 Ανόπτηση επαγόμενη από παραμόρφωση.....	43
2.4.1.3 Ανισοτροπία επαγόμενη από ανομοιογένεια.....	43
2.4.2 Συνεκτικό πεδίο και διαπερατότητα.....	44
2.4.2.1 Συνεκτικό πεδίο σε μαγνητοσυστολικά, κράματα που έχουν ως βάση μέταλλο μετάπτωσης.....	44
2.4.2.2 Συνεκτικό πεδίο και διαπερατότητα σε κράματα με μηδενική μαγνητοσυστολή.....	44
2.4.2.3 Συνεκτικό πεδίο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, κραμάτων που βασίζονται σε σπάνιες γαίες.....	44
2.5 Η επίδραση της χημικής σύστασης του κράματος στις μαγνητικές ιδιότητες.....	45
Βιβλιογραφία.....	47
3. Τεχνολογικές εφαρμογές των άμορφων υλικών.....	48
3.1 Εισαγωγή.....	48
3.2 Εφαρμογές υψηλής διαπερατότητας.....	48
3.2.1 Χημική σύσταση του κράματος.....	48
3.2.2 Θερμική κατεργασία.....	51
3.3 Εφαρμογές ηλεκτρικής ισχύος.....	51
3.3.1 Μετασχηματιστές υψηλής συχνότητας.....	51
3.3.2 Μετασχηματιστές διανομής ισχύος.....	52
3.4 Μαγνητοελαστικές εφαρμογές.....	54
3.4.1 Μαγνητομηχανικοί μεταδότες.....	54

3.5 Μαγνητοακουστικές εφαρμογές.....	54
Βιβλιογραφία	56
4. Τεχνικές ταχείας ψύξης και προετοιμασία των δειγμάτων.....	57
4.1 Εισαγωγή.....	57
4.2 Τεχνική χύτευσης ταινίας-Περιγραφή της διάταξης.....	57
4.3 Επίδραση των κυριότερων παραμέτρων στην γεωμετρία της ταινίας.....	60
4.4 Προετοιμασία των δειγμάτων.....	61
Βιβλιογραφία.....	63
5. Μελέτη των κραμάτων Fe-Si-B μέσω της μεθόδου DSC.....	65
5.1 Εισαγωγή.....	65
5.2 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.....	76
Βιβλιογραφία.....	86
6. Μελέτη των κραμάτων Fe-Si-B μέσω της Μαγνητοθερμοβαρυτικής Ανάλυσης.....	88
6.1 Εισαγωγή.....	88
6.2 Θερμομαγνητικές μετρήσεις	88
6.3 Αποτελέσματα θερμομαγνητικών μετρήσεων	104
Βιβλιογραφία.....	106
7. Μελέτη των κραμάτων Fe-Si-B μέσω της Περιθλασιμετρίας ακτινών Χ.....	107
7.1 Εισαγωγή.....	107
7.2 Αποτελέσματα Περιθλασιμετρίας ακτινών Χ.....	112
7.3 Εκτίμηση παραμέτρου πλέγματος	113
Βιβλιογραφία.....	115
8. Η κινητική των μετασχηματισμών κρυστάλλωσης.....	117
8.1 Εισαγωγή.....	117
8.2 Βασικές παραδοχές στην ανάλυση της κινητικής.....	117
8.3 Προσδιορισμός των βασικών παραμέτρων μέσω της DSC.....	120
8.4 Κινητικά μοντέλα.....	121
8.4.1 Μοντέλο JMAK για μη ισόθερμα δεδομένα	121
8.4.2 Κινητικό μοντέλο των Gao-Wang.....	123
8.4.3 Αποτελέσματα των κινητικών μοντέλων.....	123

Βιβλιογραφία.....	143
9.Συσχέτιση Αποτελεσμάτων.....	145
Παραρτήματα.....	146

Πίνακας Σχημάτων και Πινάκων

Σχήμα 1.1: Απεικόνιση διαφορετικών τύπων αταξίας: α) γεωμετρική αταξία, β) αταξία spin γ) αταξία αντικατάστασης δ) δονητική αταξία	4
Σχήμα 1.2: α) Στρώμα κρυσταλλικού στερεού, όπως του αρσενικού, β) η ανάλογη δομή του συνεχούς, τυχαίου δικτύου	8
Σχήμα 1.3: α) Στρώμα κρυσταλλικού As_2S_3 και As_2Se_3 , όπου οι μεγάλοι κύκλοι αναπαριστούν άτομα S ή Se, β) η ανάλογη δομή του συνεχούς, τυχαίου δικτύου	8
Σχήμα 1.4: Αναπαράσταση μέσω υπολογιστή δομής RCP 100 ατόμων.....	9
Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου τυχαίας αλυσίδας για κάποιο πολυμερές.....	10
Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση της πιθανότητα εντοπισμού σε απόσταση r	12
Σχήμα 1.7: Τυπικά διαγράμματα συναρτήσεων κατανομής ζεύγους για α) τελείως άμορφο υλικό, β) κρυσταλλικό υλικό γ) άμορφο υλικό με τάξη βραχείας κλίμακας	12
Σχήμα 1.8: Διάγραμμα TTT για την κρυστάλλωση του (A) $Pd_{80}Si_{20}$ και του (B) $Pd_{78}Si_{16}Cu_6$. Η γραμμή αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου σωματιδίων ίσο με 10^{-6}	19
Σχήμα 1.9: Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα φάσεων κραματικών συστημάτων που παρουσιάζουν την ικανότητα σχηματισμού υάλου.....	20
Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση συνήθων τύπων κρυστάλλωσης από την άμορφη κατάσταση.....	23
Σχήμα 1.11: Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x για το σύστημα $Fe_{100-x}B_x$, για ρυθμό θέρμανσης 20K/min.	24
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής σχεδιασμού και ανάπτυξης ναοκρυσταλλικών, μαλακών, μαγνητικών υλικών από άμορφο πρόδρομο.....	30
Σχήμα 2.2: Καμπύλη Bethe-Slater στην οποία φαίνεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης μαγνητικής ανταλλαγής ως συνάρτηση της διατομικής απόστασης.....	33
Σχήμα 2.3: Καμπύλες Bethe-Slater για κράματα που βασίζονται στο (α) Fe και για κράματα που βασίζονται στο (β) Co.....	35
Σχήμα 2.4: Περιστροφή των ατομικών, μαγνητικών διπολικών ροπών σε ένα τοίχωμα 180° (Bloch) ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.....	36
Σχήμα 2.5: Καμπύλη Slater-Pauling για κράματα μετάλλων μετάπτωσης.....	38
Σχήμα 2.6: Απεικόνιση άκαμπτων ζωνών μη συμπληρωμένων d-ζωνών ως αποτέλεσμα της κραμάτωσης.....	41
Σχήμα 2.7: Εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου H_c μαλακών μαγνητικών υλικών από το μέσο μέγεθος κόκκου	43
Σχήμα 2.8: Βρόχοι υστέρησης για κράματα FINEMET χωρίς και με παρουσία πεδίου ανόπτησης	44
Σχήμα 3.1: Διαπερατότητα του κράματος $(Fe_{0.05}Ni_{0.95})_{74}Si_{10}B_{16}$ με μηδενική μαγνητοσυστολή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης.....	51
Σχήμα 3.2: Άμορφα κράματα σε εφαρμογές μετασχηματιστών	56
Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης παραγωγής άμορφων ταινιών	60
Σχήμα 4.2: Φωτογραφία όπου παρουσιάζεται τμήμα της διάταξης χύτευσης ταινίας που χρησιμοποιήθηκε.....	63

Σχήμα 5.1: Θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο $Fe_{80}Si_5B_{15}$ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.....	68
Σχήμα 5.2: Θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο $Fe_{80}Si_6B_{14}$ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.	69
Σχήμα 5.3: Θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο $Fe_{80}Si_8B_{12}$ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.	70
Σχήμα 5.4: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.	71
Σχήμα 5.5: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 5° C/min για τα δείγματα $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{80}Si_8B_{12}$, $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	72
Σχήμα 5.6: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 10° C/min για τα δείγματα $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{80}Si_8B_{12}$, $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	73
Σχήμα 5.7: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 20° C/min για τα δείγματα $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{80}Si_8B_{12}$, $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	74
Σχήμα 5.8: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 40° C/min για τα δείγματα $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{80}Si_8B_{12}$, $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	75
Σχήμα 5.9: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 80° C/min για τα δείγματα $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{80}Si_8B_{12}$, $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	76
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_5B_{15}$	79
Σχήμα 5.11: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_6B_{14}$	79
Σχήμα 5.12: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_8B_{12}$	80
Σχήμα 5.13: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	80
Σχήμα 5.14: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_5B_{15}$	81
Σχήμα 5.15: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_6B_{14}$	81
Σχήμα 5.16: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_8B_{12}$	82
Σχήμα 5.17: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_8B_{12}$	82
Σχήμα 5.18: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 5°C/min.....	83
Σχήμα 5.19: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 10°C/min.....	83
Σχήμα 5.20: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 20°C/min.....	84
Σχήμα 5.21: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 40°C/min.....	84

Σχήμα 5.22: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 5°C/min.....	85
Σχήμα 5.23: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 10°C/min.....	85
Σχήμα 5.24: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 20°C/min.....	86
Σχήμα 5.25: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 40°C/min.....	86
Σχήμα 6.1: Θερμόγραμμα του TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe ₈₀ Si ₅ B ₁₅ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.....	90
Σχήμα 6.2: Θερμόγραμμα του TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.....	91
Σχήμα 6.3: Θερμόγραμμα του TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe ₈₀ Si ₈ B ₁₂ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.	92
Σχήμα 6.4: Θερμόγραμμα του TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.	93
Σχήμα 6.5: Παραβολή των θερμογραμμάτων TGA & DSC για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₅ B ₁₅	94
Σχήμα 6.6: Παραβολή των θερμογραμμάτων TGA & DSC για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄	95
Σχήμα 6.7: Παραβολή των θερμογραμμάτων TGA & DSC για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₈ B ₁₂	96
Σχήμα 6.8: Παραβολή των θερμογραμμάτων TGA & DSC για το δείγμα Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	97
Σχήμα 6.9: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₅ B ₁₅	98
Σχήμα 6.10: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄	99
Σχήμα 6.11: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₈ B ₁₂	100
Σχήμα 6.12: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	101
Σχήμα 6.13: Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1 ^{ης} και 2 ^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες TGA & DSC για το δείγμα Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	102
Σχήμα 6.14 : Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1 ^{ης} και 2 ^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες TGA & DSC για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₈ B ₁₂	102
Σχήμα 6.15: Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1 ^{ης} και 2 ^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες TGA & DSC για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄	103
Σχήμα 6.16 : Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1 ^{ης} και 2 ^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες TGA & DSC για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₅ B ₁₅	103
Σχήμα 7.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για το δείγμα Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	108
Σχήμα 7.2: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₅ B ₁₅	109
Σχήμα 7.3: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄	110
Σχήμα 7.4: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για το δείγμα Fe ₈₀ Si ₈ B ₁₂	111

Σχήμα 7.5: Διαγράμματα υπολογισμού της παραμέτρου πλέγματος, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για τα ανοπτημένα στους 550°C δείγματα α) $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$, β) $Fe_{80}Si_8B_{12}$, γ) $Fe_{80}Si_6B_{14}$, δ) $Fe_{80}Si_5B_{15}$	113
Σχήμα 7.6: Διαγράμματα υπολογισμού της παραμέτρου πλέγματος, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για τα ανοπτημένα στους 500°C δείγματα α) $Fe_{80}Si_8B_{12}$, β) $Fe_{80}Si_6B_{14}$, γ) $Fe_{80}Si_5B_{15}$	114
Σχήμα 8.1: Διάγραμμα τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης της 1 ^{ης} κορυφής σε συνάρτηση με το ποσοστό του περιεχόμενου Si. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης έχουν υπολογιστεί με τις εξισώσεις των Ozawa, Kissinger, Gao.	124
Σχήμα 8.2: Διάγραμμα τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης της 2 ^{ης} κορυφής σε συνάρτηση με το ποσοστό του περιεχόμενου Si. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης έχουν υπολογιστεί με τις εξισώσεις των Ozawa, Kissinger, Gao.	124
Σχήμα 8.3: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	126
Σχήμα 8.4: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	126
Σχήμα 8.5: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	126
Σχήμα 8.6: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	126
Σχήμα 8.7: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_8B_{12}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	127
Σχήμα 8.8: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	127
Σχήμα 8.9: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_8B_{12}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	127
Σχήμα 8.10: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	127
Σχήμα 8.11: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	128
Σχήμα 8.12: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	128
Σχήμα 8.13: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	128
Σχήμα 8.14: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	128
Σχήμα 8.15 : Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_8B_{12}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	129
Σχήμα 8.16: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	129
Σχήμα 8.17: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_8B_{12}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης.....	129

Σχήμα 8.18: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης	129
Σχήμα 8.19: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 5°C/min.....	130
Σχήμα 8.20: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.....	130
Σχήμα 8.21: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 20°C/min.....	130
Σχήμα 8.22: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 40°C/min.....	130
Σχήμα 8.23: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 5°C/min.....	131
Σχήμα 8.24: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.....	131
Σχήμα 8.25: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 20°C/min.....	131
Σχήμα 8.26: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2 ^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 40°C/min.....	131
Σχήμα 8.27: Διάγραμμα της εξάρτησης των τοπικών τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το κλάσμα μετασχηματισμού x για το πρώτο στάδιο κρυστάλλωσης.....	133
Σχήμα 8.28: Διάγραμμα της εξάρτησης των τοπικών τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το κλάσμα μετασχηματισμού x για το δεύτερο στάδιο κρυστάλλωσης.....	133
Σχήμα 8.29: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$	136
Σχήμα 8.30: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$	136
Σχήμα 8.31: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$	137
Σχήμα 8.32: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$	137
Σχήμα 8.33: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{80}Si_8B_{12}$	138
Σχήμα 8.34: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{80}Si_8B_{12}$	138
Σχήμα 8.35: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	139
Σχήμα 8.36: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2 ^η κορυφή του κράματος $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	139
Σχήμα 9.1: Συστάσεις των κραμάτων Fe-B-Si των οποίων η σύσταση εκφράζεται μέσω των λόγων Si/Fe και B/Fe.....	147
Πίνακας 6.1: Μέσοι όροι θερμοκρασιών Curie της άμορφης, «ως-χυτεύθηκε» κατάστασης.....	105
Πίνακας 8.2: Συγκριτικός πίνακας τιμών ενέργειας ενεργοποίησης της 1 ^{ης} και 2 ^{ης} κορυφής όλων των κραμάτων. Οι τιμές έχουν υπολογιστεί με χρήση των εξισώσεων Ozawa, Kissinger, Gao.....	125

Πίνακας 8.3: Τιμές του εκθέτη Avrami για τα διαφορετικά είδη κρυστάλλωσης.....	135
Πίνακας 8.4: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα $Fe_{80}Si_5B_{15}$	142
Πίνακας 8.5: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα $Fe_{80}Si_6B_{14}$	142
Πίνακας 8.6: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα $Fe_{80}Si_8B_{12}$	142
Πίνακας 8.7: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$	142

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1

1. Τάξη και Αταξία στη Στερεά Κατάσταση

1.1 Εισαγωγή

Η μελέτη των κρυσταλλικών υλικών κατέχει ένα κυρίαρχο και διακεκριμένο ρόλο στην παραδοσιακή προσέγγιση της φυσικής Στερεάς Κατάστασης εξαιτίας των σημαντικών και αξιοσημείωτων απλοποιήσεων που εισάγει η κρυσταλλικότητα στην περιγραφή της δομής και στο μαθηματικό φορμαλισμό των φυσικών ιδιοτήτων.

Εν αντιθέσει, το γεγονός ότι η περιγραφή των συναρτήσεων ηλεκτρονικού κύματος της άμορφης ύλης σε όρους σχετικών με την θεωρία ζωνών (ζώνες Brillouin, συναρτήσεις Bloch, k-space κλπ.) καθίσταται αδύνατη, είχε ως αποτέλεσμα την αποθάρρυνση της μελέτης των άμορφων υλικών. Επιπλέον, η απουσία της επαναλαμβανόμενης, μοναδιαίας κυψελίδας, περιόρισε τις πληροφορίες που θα μπορούσαν να αποκτηθούν από ένα πλήθος βασικών, πειραματικών τεχνικών όπως η Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ.

Ως φυσικό επακόλουθο των παραπάνω, η μελέτη της φυσικής Στερεάς Κατάστασης αναδύθηκε από την κρυσταλλογραφία, και οι βασικές θεωρίες που αναπτύχθηκαν για την περίπτωση της κρυσταλλωμένης ύλης προηγήθηκαν από εκείνες της μη κρυσταλλωμένης ύλης (1), (2). Παρ' όλα αυτά, πολλές τεχνολογικές εφαρμογές κάνουν χρήση υλικών που απέχουν από την τέλεια κρυσταλλικότητα και, κατά συνέπεια, μια βαθύτερη και εκτενέστερη μελέτη των ιδιοτήτων αυτών των υλικών κρίνεται επιβεβλημένη.

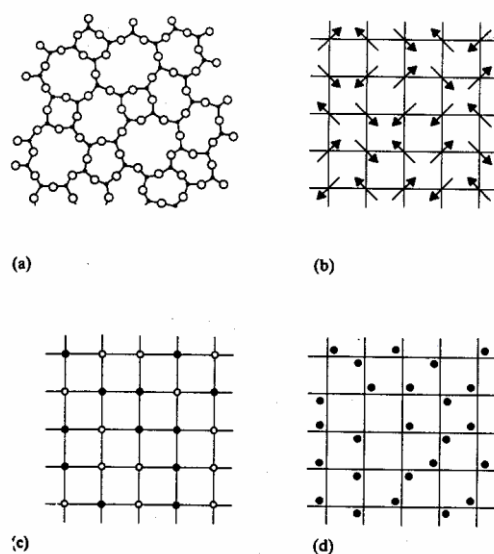
Η ύπαρξη διαταραγμένων δομών μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των νόμων της φυσικής με την τυχαιότητα. Μια εντελώς τυχαία δομή θα ήταν κατά μία έννοια τέλεια άμορφη, αλλά αυτό στην πραγματικότητα δεν μπορεί να επιτευχθεί εξαιτίας της παρουσίας φυσικών περιορισμών. Ακόμα και στα υγρά σημειώνονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων, οδηγώντας σε μικρής εμβέλειας τάξη. Τα υαλώδη και άμορφα υλικά

παρουσιάζουν μικρής εμβέλειας τάξη εξαιτίας των χημικών περιορισμών. Στη συνέχεια γίνεται διάκριση σε περιορισμένη και εκτενή αταξία.

Ως περιορισμένη αταξία μπορεί να οριστεί κάθε διαταραχή της τέλειακρυσταλλικής τάξης. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα κενά, οι διαταραχές, οι ατέλειες που παρατηρούνται συχνά στα πραγματικά, τεχνολογικά υλικά, ενώ θα πρέπει να προστεθούν και τα όρια κόκκων των πολυκρυσταλλικών υλικών, τα οποία παρουσιάζουν μια πιο διαταραγμένη διαμόρφωση ατόμων συγκριτικά με το εσωτερικό των κόκκων. Εκτενής αταξία υποδηλώνει αξιοσημείωτη αποχή από την κρυσταλλική τάξη. Η βασική ιδιότητα των άμορφων υλικών είναι η απουσία μεγάλης εμβέλειας περιοδικότητας, ενώ χαρακτηρίζονται από το στοιχείο της τυχαιότητας των ατομικών θέσεων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τάξη μεγέθους απόστασης στην οποία υφίσταται η κατάσταση της τάξης ή της αταξίας στη Στερεά Κατάσταση. Πολλά υλικά διαθέτουν τοπική, διατεταγμένη διευθέτηση μήκους μερικών ατόμων ή μορίων, τα οποία, όμως, σε μεγάλη εμβέλεια χαρακτηρίζονται ως άμορφα.

Επίσης, ο όρος αταξία, πέρα από τη γεωμετρική και χημική αταξία, μπορεί να αποδοθεί σε πλήθος άλλων ιδιοτήτων των υλικών οι οποίες μεταβάλλονται με μη ομαλό τρόπο στο χώρο. Το Σχήμα 1.1 απεικονίζει τέσσερα διαφορετικά είδη αταξιών. Η γεωμετρική ή τυπολογική αταξία χαρακτηρίζεται από την απουσία τάξης μεγάλης εμβέλειας και επαναλαμβανόμενης περιοδικότητας. Στην περίπτωση της μαγνητικής αταξίας η ροπή παρουσιάζει διαφορετικές τιμές σε κάθε σημείο του πλέγματος. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα διπολικά υγρά και στερεά όπου οι διπολικές ροπές εμφανίζουν αταξία προσανατολισμού. Η χημική ή αταξία αντικατάστασης χαρακτηρίζει ένα ευρύ πλήθος υλικών όπως τα κράματα, τα σύνθετα και τα πορώδη υλικά. Τέλος, η δονητική αταξία αναφέρεται στις στιγμιαίες μεταβολές των ατομικών θέσεων από τα σημεία του πλέγματος λόγω θερμικών δονήσεων.



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση διαφορετικών τύπων αταξίας: α) γεωμετρική αταξία, β) αταξία spin γ) αταξία αντικατάστασης δ) δονητική αταξία (1)

1.2 Ταξινόμηση της ατομικής δομής

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι ατομικές δομές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος και την έκταση της τάξης που διαθέτουν. Έτσι, η τάξη μικρής εμβέλειας (Short range order- SRO) περιγράφει την σχέση μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων, σε αποστάσεις ανάλογες με το μήκος δεσμού. Η μεσαίας εμβέλειας τάξη (Medium range order-MRO) περιγράφει διευθετήσεις σε αποστάσεις της τάξης των 5 Å. Τέλος, εκτεταμένης εμβέλειας τάξη (Long range order-LRO) περιγράφει διευθετήσεις μακροσκοπικών διατάξεων, όμοιες με αυτές που συναντώνται σε κρυσταλλικά και ημικρυσταλλικά υλικά (3).

1.2.1 Κρυσταλλικά υλικά

Η απλούστερη και περισσότερο μελετημένη κατηγορία ατομικών δομών είναι αυτή που κατέχει περιοδική, επαναλαμβανόμενη συμμετρία. Τέτοια κατηγορία ατομικών δομών αποτελούν τα κρυσταλλικά υλικά. Ένας ιδανικός κρύσταλλος έχει απεριόριστη έκταση. Παρ' όλα αυτά, ένα πραγματικό υλικό δεν μπορεί να έχει απεριόριστη έκταση για να έχει φυσική σημασία και η έννοια της απεριόριστης έκτασης περιορίζεται στην ταξινόμηση της ατομικής δομής σε μακροσκοπικές διαστάσεις. Επίσης, τα πραγματικά υλικά αποκλίνουν από τον παραπάνω ορισμό εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών.

Σε ένα κρυσταλλικό στερεό, τα άτομα απέχουν μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, εμφανίζουν μεγάλη ενέργεια αλληλεπίδρασης, αμελητέα μεταφορική ενέργεια και δονούνται σε τυχαίες διευθύνσεις γύρω από μία θέση ισορροπίας. Μέσω της κρυσταλλικής δομής είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας και της συνάρτησης κατανομής των κρυσταλλικών στερεών. Τα κρυσταλλικά στερεά

διαίρουνται σε τέσσερις κατηγορίες (μοριακά, ιοντικά, ομοιοπολικά και μεταλλικά) με βάση τους διαφορετικούς μηχανισμούς δεσμών μεταξύ των ατόμων που τα αποτελούν. (4)

1.2.2 Ημικρυσταλλικά Υλικά

Μαθηματικά οι κρύσταλλοι πρέπει να παρουσιάζουν 2^{ης}, 3^{ης}, 4^{ης} ή 6^{ης} τάξης συμμετρία περιστροφής. Το 1982 ο Dan Shecht και παρατήρησαν ένα πραγματικό υλικό (MnAl₆) του οποίου το διάγραμμα περίθλασης είχε οξείες κορυφές, όπως αυτό ενός κρυσταλλικού υλικού και επιπλέον, κατείχε, εμφανώς, 5^{ης} τάξης συμμετρία περιστροφής. Αυτή η σημαντική παρατήρηση ήταν η απαρχή της μελέτης μιας νέας κατηγορίας ατομικής δομής, αυτής των ημικρυστάλλων.

Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά υλικά, οι ημικρύσταλλοι είναι μη περιοδικοί, αλλά διαθέτουν τάξη μεγάλης εμβέλειας. Ο ακριβής ορισμός των ημικρυστάλλων είναι ακόμα θέμα διαφωνίας (3).

1.2.3 Παρακρυσταλλικά υλικά

Αυτή η κατηγορία των υλικών περιέχει πολλούς, τυχαία, προσανατολισμένους κόκκους. Η δομή αυτή μπορεί, είτε να αποτελείται από πολλούς, μικρού μεγέθους κόκκους και τα όριά τους, είτε να αποτελείται από ένα άμορφο δίκτυο με ενσωματωμένους κρυσταλλικούς κόκκους (3).

1.2.4 Υγροί κρύσταλλοι

Οι υγροί κρύσταλλοι (liquid crystals) ή μεσοφάσεις (mesophase states) έχουν δομή ενδιάμεση μεταξύ κρυσταλλικής και υγρής κατάστασης. Αποτελούνται από μη σφαιρικά, επιμήκη οργανικά μόρια με πολικές ομάδες που εμφανίζουν ισχυρή τάση ευθυγράμμισης με τα γειτονικά τους μόρια. Είναι ισχυρά ανισότροποι και παρά το γεγονός ότι σε κάποια διεύθυνση παρουσιάζουν ουσιαστικά κρυσταλλική τάξη, σε κάποιες άλλες εμφανίζουν την αταξία της υγρής κατάστασης. Χαρακτηριστικό των υγρών κρυστάλλων είναι η εμφάνιση ιδιαίτερων οπτικών ιδιοτήτων (4).

1.2.5 Άμορφα υλικά

Τα άμορφα υλικά χαρακτηρίζονται από έλλειψη συγκεκριμένης δομής και προτιμητέας κατεύθυνσης, χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών υλικών. Στα τελευταία υπάρχει τάξη μεγάλης κλίμακας, περιοδική συμμετρία, και είναι δυνατή η πρόβλεψη της θέσης και του είδους του σωματιδίου σε κάποιο σημείο του πλέγματος. Τα υαλώδη υλικά παράγονται μέσω ψύξης του τήγματος και επομένως, εμφανίζουν το φαινόμενο της υαλώδους μεταβάσεως σε κάποια θερμοκρασία, γνωστή ως T_g, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Τα κρυσταλλικά και υαλώδη υλικά εμφανίζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά, όπως παρόμοιο ιξώδες, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Η έλλειψη όμως της

κατευθυντικότητας σε ένα άμορφο υλικό το καθιστά ισότροπο, όπως στην περίπτωση των υγρών και των αερίων, και εμφανίζει περιοδικότητα στην τοποθέτηση των ατόμων του έκτασης ορισμένων μόνο Å. Η κίνηση των δομικών ομάδων στα υαλώδη υλικά είναι περιορισμένη και οι ατομικές κινήσεις είναι σχετικά «παγωμένες» στο χώρο. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παρασκευής των γυαλιών είναι η απότομη ψύξη τήγματος και συχνά θεωρούνται ως «παγωμένα» υπέρψυκτα υγρά ή ως προέκταση της υγρής κατάστασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ενδιάμεση μορφή μεταξύ κρυσταλλικής και υαλώδους κατάστασης αποτελούν τα υαλώδη κεραμικά, τα οποία είναι μίγματα γυαλιού-κρυστάλλου (glass ceramics) με πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα υαλώδη υλικά εμφανίζουν όλους τους τύπους δεσμών καθώς και συνδυασμούς αυτών (4).

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην κατηγορία των άμορφων, μεταλλικών κραμάτων, τα οποία είναι γνωστά με τους εξής όρους: “υαλώδη μέταλλα”, “μεταλλικά γυαλιά (metglasses)” ή “άμορφα μέταλλα”. Τα άμορφα, μεταλλικά κράματα βρίσκονται σε κατάσταση που ομοιάζει με την παγωμένη εικόνα ενός πυκνού, μεταλλικού τήγματος, συντιθέμενο από δύο τουλάχιστον διαφορετικά κραματικά στοιχεία (τα καθαρά μέταλλα, προφανώς, δεν σχηματίζουν σταθερή ή μετασταθή άμορφη κατάσταση παρά μόνο ως υμένια σε πολύ ψυχρό υπόστρωμα π.χ. σε θερμοκρασία He και με παρουσία ελάχιστου ποσού ακαθαρσιών). Υπάρχει ένα εκτεταμένο εύρος τέτοιων συστημάτων τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- i. Ως σύνθεση δύο διαφορετικών, τουλάχιστον, μεταλλικών στοιχείων, π.χ. το άμορφο κράμα $Cu_{1-x}Zr_x$ που μπορεί να παρασκευαστεί σε ένα εκτεταμένο εύρος συγκεντρώσεων, κυμαινόμενο από $0.35 < x < 0.75$.
- ii. Ως σύνθεση ενός μετάλλου και ενός μεταλλοειδούς στοιχείου, π.χ. το άμορφο κράμα $Fe_{1-x}B_x$, που μπορεί να παρασκευαστεί σε εύρος συγκεντρώσεων, κυμαινόμενο μεταξύ $x=0.15$ και 0.33 . Αυτά τα συστήματα παρουσιάζουν σταθερότητα στην άμορφη κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου ή είναι τουλάχιστον μετασταθή κατάσταση για σε βάθος χρόνου. (5)

1.3 Περιγραφή της υαλώδους δομής

1.3.1 Βασικά δομικά μοντέλα

Εν αντιθέσει με τα κρυσταλλικά στερεά, των οποίων η δομή μπορεί να καθοριστεί με χρήση της Περιθλασιμετρίας, για τα άμορφα στερεά καθίσταται αδύνατος ο καθορισμός μιας μοναδικής δομής εξαιτίας της έλλειψης περιοδικής, επαναλαμβανόμενης διάταξης των ατόμων. Η αναγκαιότητα παραγωγής ρεαλιστικών, στατιστικών μοντέλων με στόχο την εξαγωγή ουσιαστικής πληροφορίας σχετικά με τη δομή και απορρέουσες ιδιότητες αυτών των υλικών,

είναι εμφανής και αντικατοπτρίζεται μέσα από το πλήθος των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί με το αυτό αντικείμενο.

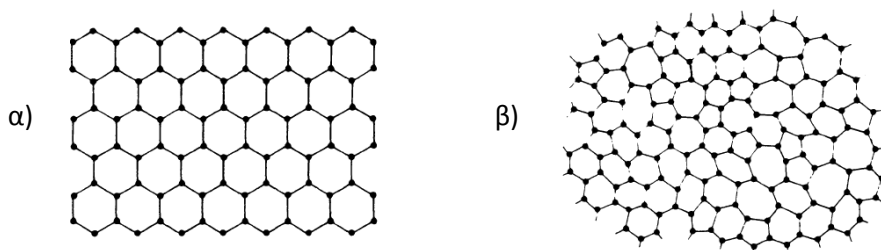
Τα μοντέλα που έχουν διατυπωθεί μέχρι στιγμής σχετικά με την ατομική δομή των μη κρυσταλλικών στερεών είναι τα εξής:

1. **Συνεχές, τυχαίο δίκτυο** (Continuous Random Network- CRN): Παρουσιάζει ισχύ για ομοιοπολικά στερεά όπως το άμορφο πυρίτιο (a-Si), την πυριτία (a-SiO₂) και το στερεό a-As₂Se₃.
2. **Τυχαία, πυκνή στοίβαξη** (Random Close Packing- RCP, ή Dense Random Packed DRP): Εφαρμόζεται στη μελέτη μεταλλικών υάλων, παραδείγματα των οποίων, είναι τα κράματα νικελίου – φωσφόρου, χρυσού- πυριτίου και χαλκού- ζirkονίου.
3. **Μοντέλο της τυχαίας αλυσίδας** (Random Coil Model-RCM): Βρίσκει εφαρμογή στα πολυμερικά υλικά.

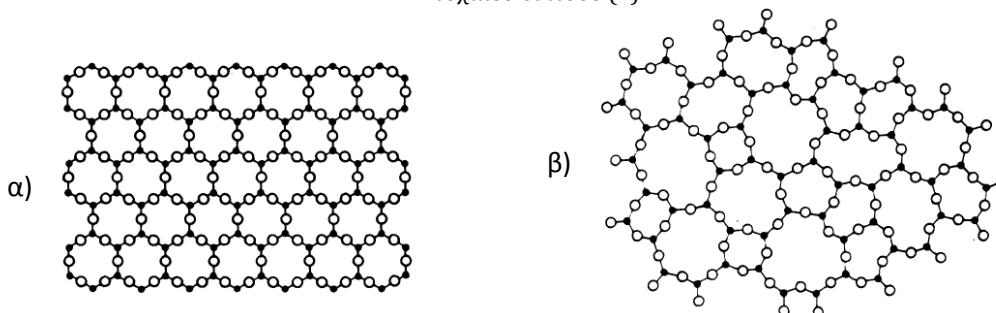
Η απουσία μεγάλης εμβέλειας τάξης και μη επαναλαμβανόμενης μοναδιαίας κυψελίδας έχει ως αποτέλεσμα την επιβολή ενός πρακτικού περιορισμού στην εφαρμογή ενός εκ των παραπάνω μοντέλων σε ένα άμορφο υλικό. Ο περιορισμός αυτός έγκειται στο γεγονός ότι οποιαδήποτε δομή, είτε είναι κατασκευασμένη χειρωνακτικά, είτε με τη βοήθεια υπολογιστή δεν είναι μοναδική και αποτελεί αναπαράσταση μόνο ενός παραδείγματος ολόκληρης της κατηγορίας των σχετιζόμενων δομών. Εξαιτίας, αυτού του περιορισμού έχει προταθεί να χρησιμοποιείται ο όρος «μοντέλο» για ένα «καλώς ορισμένο» αλγόριθμο ή για μια ομάδα κανόνων αναπαραγωγής παραδειγμάτων μιας σχετιζόμενης κατηγορίας δομών με δεδομένο αριθμό ατόμων και όχι για μεμονωμένα παραδείγματα. Κατά αυτό τον τρόπο, οι συνολικές ιδιότητες ενός μοντέλου μπορούν να προσδιοριστούν αναπαράγοντας πολλά παραδείγματα μέσω του αλγορίθμου και παίρνοντας το μέσο όρο αυτών. (6), (1)

1.3.1.1 Συνεχές τυχαίο δίκτυο

Στο Σχήμα 1.2 που ακολουθεί απεικονίζονται δύο παραδείγματα ομοιοτήτων και διαφορών μεταξύ μιας δομής CRN και του κρυσταλλικού της αναλόγου.



Σχήμα 1.2: α) Στρώμα κρυσταλλικού στερεού, όπως του αρσενικού, β) η ανάλογη δομή του συνεχούς, τυχαίου δικτύου (1)



Σχήμα 1.3: α) Στρώμα κρυσταλλικού As_2S_3 και As_2Se_3 , όπου οι μεγάλοι κύκλοι αναπαριστούν άτομα S ή Se, β) η ανάλογη δομή του συνεχούς, τυχαίου δικτύου (1)

Μεταξύ μιας δομής CRN και του κρυσταλλικού της αναλόγου παρουσιάζονται οι εξής ομοιότητες:

- ❖ Ο αριθμός συνδιάταξης κάθε ατόμου παραμένει ίδιος και στη δομή CRN και στο κρυσταλλικό της ανάλογο.
- ❖ Τα μήκη δεσμών παραμένουν σχετικά σταθερά, καθώς απαιτείται μεγάλη ποσότητα ενέργειας για να επιτευχθεί σημαντική μείωση ή αύξηση των μηκών δεσμών. Αντιθέτως, είναι αρκετά πιο εύκολη η μεταβολή των γωνιών μεταξύ των δεσμών.
- ❖ Και τα δύο είδη των δομών είναι ιδανικά καθώς δεν περιέχουν σπασμένους δεσμούς ή οποιοδήποτε άλλο ελάττωμα σχετικό με τη διαμόρφωση των δεσμών (π.χ άτομα με μη βέλτιστη συνδιάταξη).

Όσον αφορά τις διαφορές μεταξύ των δύο δομών μπορούν να αναφερθούν οι εξής:

- ❖ Στην περίπτωση της κρυσταλλικής δομής δεν επιτρέπεται έκταση των γωνιών μεταξύ των δεσμών, εν αντιθέσει με την περίπτωση της δομής CRN. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στο Σχήμα 1.2 οι γωνίες μεταξύ των δεσμών δισθενών ατόμων υφίστανται μεγαλύτερη παραμόρφωση συγκριτικά με τους δεσμούς μεταξύ τρισθενών ατόμων. Η εξήγηση που αποδίδεται στην παραπάνω πρόταση έγκειται στο μικρότερο ποσό ενέργειας που απαιτείται για την παραμόρφωση των γωνιών των δεσμών μεταξύ δισθενών ατόμων.

- ❖ Ως συνέπεια της έκτασης και της παραμόρφωσης των γωνιών των δεσμών, η τάξη μεγάλης εμβέλειας και η επαναλαμβανόμενη περιοδικότητα απουσιάζει στη δομή CRN.

1.3.1.2 Μοντέλα τυχαίας πυκνής στοίβαξης

Τα μοντέλα τυχαίας πυκνής στοίβαξης (RCP) παρέχουν τις πιο ικανοποιητικές αναπαραστάσεις των δομών των άμορφων μετάλλων. Μια παραδοσιακή μέθοδος αναπαραγωγής μοντέλου RCP είναι η ακόλουθη: Μέσα σε ένα δοχείο με ακανόνιστες επιφάνειες ρίχνεται ένας μεγάλος αριθμός ασυμπιεστων σφαιρών οδηγώντας, έτσι, σε μια άτακτη διεύθετη τους. Με απευθείας μέτρηση μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός των αριθμών συνδιάταξης κάθε σφαίρας. Η συνολική, διασωματιδιακή έλξη μεγάλης εμβέλειας παρέχεται από τη συμπίεση και τη βαρύτητα, ενώ, η μικρής εμβέλειας απώθηση παρέχεται από την αδιαπερατότητα των σφαιρών που χρησιμοποιούνται.

Όμοια με τα μοντέλα CRN για τα ομοιοπολικά, άμορφα στερεά οι προκύπτουσες δομές RCP είναι μετασταθείς, πχ. ή ύπαρξη τοπικών ελάχιστων επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας. Στο Σχήμα 1.4 απεικονίζεται ένα παράδειγμα RCP δομής.

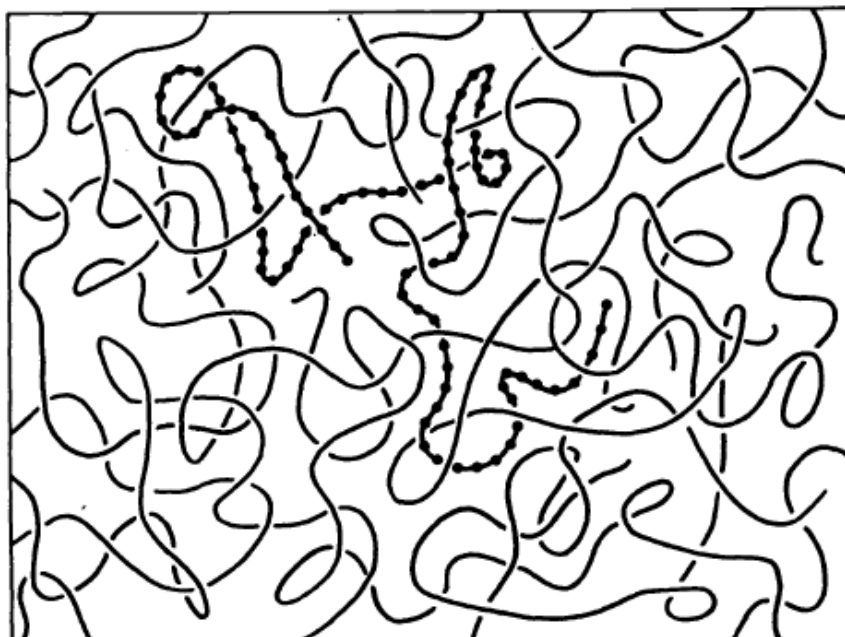


Σχήμα 1.4: Αναπαράσταση μέσω υπολογιστή δομής RCP 100 ατόμων. (1)

1.3.1.3 Μοντέλο της τυχαίας αλυσίδας

Το μοντέλο της τυχαίας αλυσίδας μπορεί να θεωρηθεί ως ανάλογο των μοντέλων CRN και RCP. Υπόκειται στους ίδιους περιορισμούς και έχει

σχεδιαστεί για τα οργανικά, πολυμερικά υλικά, όπως το πολυστυρένιο. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα μοντέλου τυχαίας αλυσίδας.



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου τυχαίας αλυσίδας για κάποιο πολυμερές. (1)

1.3.2 Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής και Συνάρτηση Κατανομής Ζεύγους

Η έλλειψη των παράλληλων, ισαπέχοντων, ατομικών επιπέδων στα άμορφα κράματα, καθιστά την μελέτη, μέσω της Περιθλασιμετρίας Ακτινών X, αδύνατη. Όμως, τα αποτελέσματα διεξαγωγής Περιθλασιμετρίας Ακτινών X σε άμορφο υλικό δείχνουν την εμφάνιση ευρείων κορυφών σε γωνίες παρόμοιες με αυτές που θα προέκυπταν για ένα κρυσταλλικό στερεό ίδιας σύστασης. Η απόσταση d που αντιστοιχεί σε αυτή την κορυφή και θα μπορούσε να υπολογιστεί με χρήση του νόμου του Bragg, θα αντιστοιχούσε στη μικρότερη απόσταση μεταξύ των επιπέδων ενός μοντέλου όπου τα άτομα θα βρίσκονταν σε επαφή (πχ. μοντέλο τυχαίας, πυκνής στοίβαξης RCP). Η απόσταση d είναι $d \sim 0.815D$, όπου d είναι η τιμή της απόστασης που υπολογίστηκε και D είναι η ατομική διάμετρος (για συστήματα ενός μόνο στοιχείου). Εάν γίνει χρήση της ανάλυσης Scherrer για το πλάτος των κορυφών, που προκύπτουν από την Περιθλασιμετρία ακτινών X, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το «μέγεθος του κρυστάλλου» είναι της τάξης των ατομικών διαστάσεων. Η παραπάνω πρόταση βρίσκει ισχύ για μικρής εμβέλειας ατομικές συσχετίσεις, που είναι παρούσα στα άμορφα μέταλλα (6).

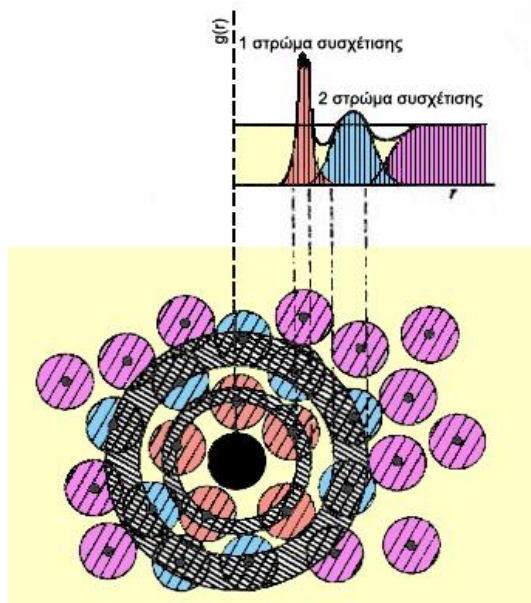
Τα πειράματα Περιθλασιμετρίας των άμορφων κραμάτων μπορούν να αξιοποιηθούν για τον προσδιορισμό της Ακτινικής Συνάρτησης Κατανομής (Radial Distribution Function, **RDF**). Η Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής στοχεύει στην απόκτηση μιας ολοκληρωμένης εικόνας της δομής των άμορφων

συστημάτων και ανήκει στο σύνολο στατιστικών συναρτήσεων κατανομής. Πέρα από την Ακτινική Συνάρτηση Κατανομής, στο παραπάνω σύνολο ανήκει η συνάρτηση κατανομής ζεύγους $g(r)$.

Οι δυο αυτές κατανομές σχετίζονται μεταξύ τους, καθώς η RDF αποτελεί 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 $r=0$) (7). Τα άτομα σε ένα άμορφο στερεό δεν είναι περιοδικά διατεταγμένα και, κατά συνέπεια, η ιδέα του πλέγματος δεν είναι κατάλληλη για την περιγραφή των θέσεων τους. Στα άμορφα στερεά δεν υπάρχει ανάλογη ιδέα με αυτή του πλέγματος και η περιγραφή των ατομικών θέσεων γίνεται στη βάση των πιθανοτήτων με χρήση της συνάρτησης κατανομής ζεύγους (6). Η συνάρτηση αυτή μπορεί να αποκτηθεί άμεσα μέσω του διαγράμματος Περίθλασης Ακτινών X με μετασχηματισμό Fourier του παράγοντα $S(Q)$ όπου,

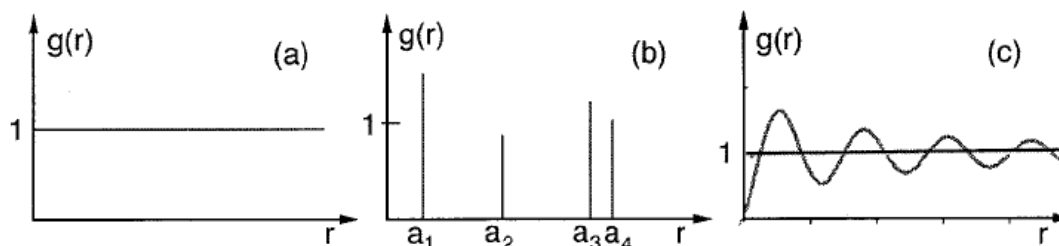
Ο παράγοντας $S(Q)$ αποτελεί την μετρούμενη ένταση, διορθωμένη ως προς το υπόβαθρο, τις πολλαπλές και Compton σκεδάσεις, γεωμετρικούς και άλλους παράγοντες.

Για ένα σύστημα σωματιδίων με μέση πυκνότητα $\rho_0 = N/V$ η πιθανότητα εντοπισμού ενός ατόμου σε απόσταση r είναι $\rho_0 g(r)$ (Σχήμα 1.6). Παρατηρείται 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 $r \rightarrow \infty$, τότε ισχύει ότι $g(r) \rightarrow 1$. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ποσότητα $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$, δηλαδή, η ακτινική συνάρτηση κατανομής RDF. Η RDF αναφέρεται στον αριθμό των ατόμων που περιέχονται σε σφαιρικό όγκο πάχους dR . Παρατηρείται 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 $4\pi r^2 \rho_0$. 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 : (7)



Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση της πιθανότητα εντοπισμού σε απόσταση r (7)

Το Σχήμα 1.7 απεικονίζει σχηματικά το διαχωρισμό της συνάρτησης κατανομής ζεύγους για ένα τελείως άμορφο υλικό, για ένα κρυσταλλικό υλικό και για ένα υλικό χαρακτηριζόμενο από τάξη μικρής εμβέλειας. Ένα τελείως άμορφο υλικό, όπως τα αέρια, έχει πιθανότητα ίση με τη μονάδα για εύρεση γειτονικών ατόμων σε όλες τις πιθανές αποστάσεις. Σε ένα κρυσταλλικό στερεό υπάρχει ένα σύνολο διακεκριμένων αποστάσεων μεταξύ των ατομικών θέσεων. Στα άμορφα στερεά με τάξη βραχείας κλίμακας, η $g(r)$ δεν χαρακτηρίζεται ούτε από διακεκριμένες θέσεις, ούτε είναι ίση με τη μονάδα. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν ευρείες κορυφές που αντικατοπτρίζουν την τάξη βραχείας κλίμακας σε αυτά τα υλικά.



Σχήμα 1.7: Τυπικά διαγράμματα συναρτήσεων κατανομής ζεύγους για α) τελείως άμορφο υλικό, β) κρυσταλλικό υλικό γ) άμορφο υλικό με τάξη βραχείας κλίμακας (6)

1.4 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g προσδιορίζεται μέσω των μεθόδων θερμομόλυσης και ορίζεται ως το σημείο μεταβολής της ειδικής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία. Το ιξώδες η ενός υπόψυκτου υγρού είναι άμεση συνάρτηση της θερμοκρασίας. Για ένα συγκεκριμένο εύρος συστάσεων τα μεταλλικά κράματα μπορούν να ψυχθούν απότομα κάτω από τη θερμοκρασία T_g , χωρίς να κρυσταλλωθούν. Το επίπεδο του ιξώδους που απαιτείται για τον ορισμό της T_g έχει επιλεγεί αυθαίρετα, έτσι ώστε ο μακροσκοπικός χρόνος χαλάρωσης η/G (όπου, G ο συντελεστής διάτμησης) να είναι συγκρίσιμος με την πειραματική κλίμακα χρόνου, ώστε το σύστημα να εμφανίζεται παγωμένο και να συμπεριφέρεται ως στερεό. Η υαλώδης μετάπτωση δεν είναι θερμοδυναμικός μετασχηματισμός, αλλά ένας κινητικός περιορισμός, όπου η κινητική της δομικής αλλαγής είναι πολύ αργή για να επιτευχθεί ισορροπία κάτω από κανονικές συνθήκες. Παρ' όλα αυτά δεν αποκλείεται η πιθανότητα να συμβεί πραγματικός μετασχηματισμός φάσεων με την έννοια της θερμοδυναμικής. Αν το σύστημα ψυχθεί ημιστατικά διαμέσου της T_g , ώστε να επιτυγχάνεται ισορροπία σε κάθε θερμοκρασία, τότε η τιμή του η που προκύπτει αποκλίνει σε θερμοκρασία λίγο κάτω από τη T_g . Όσον αφορά την εξαγόμενη τιμή εντροπίας, προκύπτει ότι αυτή λαμβάνει αρνητικές τιμές κοντά στη θερμοκρασία T_g και αποτελεί ένδειξη είτε λανθασμένου υπολογισμού, είτε μετασχηματισμού φάσης. Στην πραγματικότητα η θεωρία των Gibbs και DiMarzio, σχετικά με την εντροπία, προβλέπει δευτέρας τάξης μετάπτωσηση.

Η υαλώδης μετάπτωση είναι ομοιογενής διαδικασία και αντιπαρατίθεται με τη διαδικασία κρυστάλλωσης που είναι πρώτης τάξης μετάπτωση και κατά συνέπεια ασυνεχής και ανομοιογενής διαδικασία. Όταν ένα τήγμα κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο τήξης, το ιξώδες μεταβάλλεται συνεχώς κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Η διεπιφάνεια μεταξύ τήγματος και κρυσταλλικού στερεού είναι καλώς καθορισμένη και η στερεοποίηση πραγματοποιείται με κίνηση της διεπιφάνειας, διαμέσου των διεργασιών φύτρωσης και ανάπτυξης. Εξαιτίας της μη μηδενικής διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ υγρού και στερεού, η υπόψυξη είναι, συνήθως, απαραίτητη για να επιτευχθεί φύτρωση, ώστε η θερμοκρασία στερεοποίησης και η θερμοκρασία τήξης δεν συμπίπτουν. Κατά συνέπεια, σε αντίθεση με την υαλώδη μετάπτωση, η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη διαδικασία. Τόσο το γεγονός της κρυστάλλωσης όσο και η υαλώδης μετάπτωση αφορούν τη στερεοποίηση του τήγματος και με προσεκτικές μετρήσεις μπορούν να διαχωριστούν. Για αρκετά, άμορφα κράματα η υαλώδης μετάπτωση δεν είναι εύκολο να παρατηρηθεί, καθώς κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες κοντά στη T_g (8).

Η επίδραση των κραματικών στοιχείων στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g έχει μελετηθεί για ένα πλήθος μεταλλικών υάλων, όπως τα $Fe_{75}P_{16}B_6A_{13}$ and $Ni_{75}P_{16}B_6A_{13}$, για τα οποία παρατηρείται, αρχικά, μείωση και μετά αύξηση της T_g όταν το Fe ή το Ni αντικαθίστανται από Cr ή Mo. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα άμορφα κράματα Pd-Si, όταν τα Cu, Fe, Ni ή Co αντικαθιστούν το Pd. Η αρχική μείωση της T_g κατά την κραμάτωση είναι συνηθισμένη παρατήρηση. Παρόμοια μείωση του ιξώδους των τηγμένων κραμάτων έχει παρατηρηθεί σε συστήματα που σχηματίζουν υάλους όπως τα Fe-C, Fe-P, Au-Si και Fe-(Mn, Cr, V). Η μείωση της T_g κατά την κραμάτωση των άμορφων κραμάτων και η μείωση του ιξώδους **η** πολλών συστημάτων μετάλλου-μεταλλοειδούς έρχονται σε αντίθεση με την αναμενόμενη συμπεριφορά του μοντέλου ελεύθερου όγκου, που προβλέπει αύξηση του ιξώδους και επακόλουθη αύξηση της T_g . Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί, εναλλακτικά, στη βάση της επαυξητικής εντροπίας που σχετίζεται με την προσθήκη κραματικών στοιχείων διαφορετικών ατομικών ακτινών στην υγρή φάση. Η αύξηση της T_g στα υαλώδη κράματα, με την προσθήκη ως και 20% μεταλλοειδών στοιχείων, οφείλεται στην ανάπτυξη μικρής εμβέλειας τάξης (ordering) κατά την ψύξη του τήγματος. Η T_g των άμορφων κραμάτων εμφανίζει αύξηση καθώς αυξάνει η ενέργεια συνοχής. Μεταλλικές υάλτοι που βασίζονται σε Au- και Pt- επιδεικνύουν σχετικά χαμηλή T_g , και είναι ένδειξη του γεγονότος ότι η T_g εξαρτάται από παράγοντες όπως η ηλεκτρονική δομή και η διάταξη των ατόμων (9).

1.5 Δομική χαλάρωση

Τα υλικά με υαλώδη δομή είναι θερμοδυναμικά ασταθή και υπόκεινται σε δομική χαλάρωση με ρυθμό που εξαρτάται από την πρότερη θερμική ιστορία και τη θερμοκρασία. Συνεπώς, η δομή των υλικών μεταβάλλεται συνεχώς με την ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας. Όταν το υλικό υποστεί ανόπτηση σε θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, υφίσταται διαδικασίες δομικής χαλάρωσης που περιλαμβάνουν δυο ανταγωνιστικές διεργασίες: ο ρυθμός διάχυσης μάζας ελαττώνεται ως συνέπεια της μείωσης του ελεύθερου όγκου, ενώ, ταυτόχρονα το κράμα υφίσταται διαδικασίες διάταξης που αυξάνουν την ετοιμότητα προς κρυστάλλωση. Η δομική χαλάρωση επιβάλλει μη αναστρέψιμες αλλαγές στα φυσικά χαρακτηριστικά των άμορφων μεταλλικών κραμάτων. Οι υάλτοι, που έχουν αποκτηθεί με υψηλούς ρυθμούς ψύξης και χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο βαθμό αταξίας και διαχυσιμότητας, θα υποστούν δομική χαλάρωση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Πολλά παραδείγματα μεταλλικών υάλων παρουσιάζουν κινητικότητα σε θερμοκρασίες λίγο υψηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου και υπόκεινται σε ογκομετρική συστολή.

Αν και η αλλαγή της πυκνότητας, που σχετίζεται με τη δομική χαλάρωση, είναι μικρή στα άμορφα κράματα (~0,5%), πολλές από τις φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται δραστικά σχετικά με τη δομική χαλάρωση. Ως παραδείγματα αναφέρονται οι αυξήσεις του συντελεστή Young (~7%), της εσωτερικής ενέργειας (~200cal*mol⁻¹), της ηλεκτρικής αντίστασης (~5%), της θερμοκρασίας Curie (~35K) και της ατομικής διαχυσιμότητας κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. (9)

Παρ' όλα αυτά, οι δομικές αλλαγές δεν γίνονται στιγμιαία καθώς, απαιτείται επαρκής, εσωτερική ανακατάταξη των ατόμων. Ο ρυθμός της μεταβολής είναι μικρότερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και κοντά ή κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) οι μεταβολές είναι αρκετά αργές ώστε να μπορούν, πειραματικά, να παρατηρηθούν ως δομική χαλάρωση. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της ταχείας ψύξης το υγρό αποκλίνει από την κατάσταση ισορροπίας πριν η θερμοκρασία προσεγγίσει την τιμή της T_g και η δομή της υάλου παραμένει και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, η φανταστική θερμοκρασία T_f βρίσκεται πάνω από την T_g. Η φανταστική θερμοκρασία T_f ορίζεται ως η θερμοκρασία όπου μια συγκεκριμένη δομή βρίσκεται σε ισορροπία (σχετικά με την τοπολογία της ατομικής δομής). Συνεπώς, αν η ύαλος ανακτηθεί σε θερμοκρασία κάτω από την T_g, η δομή χαλαρώνει για να προσεγγίσει την δομή ισορροπίας στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ανόπτωσης. Ισοδύναμα, η T_f μειώνεται έτσι ώστε να προσεγγίσει την θερμοκρασία ανόπτωσης.

Εκ πρώτης όψεως, το φαινόμενο της δομικής χαλάρωσης εμφανίζει ιδιαίτερη συνθετότητα και οι συσχετίσεις μεταξύ του φαινομένου και των αλλαγών των φυσικών ιδιοτήτων δεν είναι εμφανείς. Λόγω της απουσίας καλύτερης εναλλακτικής εξήγησης, πολλοί ερευνητές συσχέτισαν τα φαινόμενα χαλάρωσης με τον «εκμηδενισμό» του πλεονάζοντος ελεύθερου όγκου, καθώς η μείωση του είναι ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά της δομικής χαλάρωσης. Όμως, η ενδελεχής μελέτη του φαινομένου οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι τα φαινόμενα χαλάρωσης ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία εμφανίζει αναντιστρεπτή και μονοτονική συμπεριφορά χαλάρωσης, εκτός από την περιοχή κοντά και πάνω από το T_g. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει αλλαγές στον όγκο, στην διαχυσιμότητα και στο ιξώδες. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει αλλαγές στην ανελαστικότητα, στη θερμοκρασία Curie, στην μαγνητική ανισοτροπία, στην θερμική αντίσταση και στη θερμοκρασία μετάπτωσης της υπεραγώγιμης κατάστασης. Η συγκεκριμένη κατηγορία φαινομένων χαλάρωσης χαρακτηρίζεται από κορεσμό των αλλαγών μετά από παρατεταμένη ανόπτωση, ενδεικνύοντας την επίτευξη κατάστασης «ψευδό-ισορροπίας». Η κορεσμένη κατάσταση καλείται κατάσταση «ψευδό-ισορροπίας» καθώς είναι μετασταθής έναντι της κρυστάλλωσης. Συνήθως, η κατάσταση

ψευδό-ισορροπίας είναι εξαρτημένη από τη θερμοκρασία ανόπτησης έτσι ώστε, όταν αλλάξει η θερμοκρασία ανόπτησης, το σύστημα μπορεί να μετακινηθεί αντιστρεπτά από τη μία κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη. Αυτή η αντιστρεπτότητα θέτει μια εμφανή αλλαγή συγκριτικά με την πρώτη κατηγορία. Συγκεκριμένες ιδιότητες όπως η ειδική θερμότητα και η ηλεκτρική αντίσταση έχουν δύο συνιστώσες, μία σε κάθε κατηγορία φαινομένων χαλάρωσης. (8) (10) (11)

Η διαφορά μεταξύ των δύο κατηγοριών είναι, στην πραγματικότητα, πιο λεπτή από όσο μπορεί να φαίνεται. Η κινητική και των δύο κατηγοριών δομικής χαλάρωσης είναι, κατά προσέγγιση, ανάλογη του $\ln t$, εκτός από την διαχυσιμότητα και το ξ^2 που αμοιβαία συσχετίζονται μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein και παρουσιάζουν κινητική ανάλογη του t και του t^{-1} αντίστοιχα. Δεδομένου ότι, στη γραμμική κλίμακα του t το $\ln t$ μπορεί να εμφανίσει κορεσμό, ένας πραγματικός κορεσμός μπορεί να εντοπιστεί μόνο μέσω του γραφήματος της δομικής χαλάρωσης με το $\ln t$. Σε μερικές ασταθείς υάλους ακόμα και η δομική χαλάρωση της 1^{ης} κατηγορίας μπορεί να διακοπεί από την κρυστάλλωση. Αντιθέτως, σε πολύ σταθερές υάλους, ακόμα και οι ιδιότητες που ανήκουν στην 1^η κατηγορία δομικής χαλάρωσης είναι πιθανό να επιδείξουν αντιστρεπτές αλλαγές. Κατά συνέπεια, οι διαφορές που παρατέθηκαν παραπάνω, και είναι συναφείς με τις περισσότερες υάλους TM-M (μέταλλο μετάπτωσης-μεταλλοειδές), υπονοούν ότι η κινητική της δομικής χαλάρωσης της 1^{ης} κατηγορίας είναι πιο αργή από εκείνη της 2^{ης}. (8)

1.6 Θεωρήσεις περί ικανότητας σχηματισμού υάλου και κρυστάλλωσης

Η ικανότητα σχηματισμού υάλου και η σταθερότητα έναντι της κρυστάλλωσης είναι δύο από τα πιο σημαντικά ερωτήματα, σχετιζόμενα με τη σταθερότητα της άμορφης κατάστασης και τη συμπεριφορά σχηματισμού. Είναι, ήδη, γνωστό μέσα από το πλαίσιο των μη μεταλλικών, συμβατικών υάλων ότι η άμορφη κατάσταση είναι, τυπικά, μετασταθής και μπορούν να παρατηρηθούν μόνο οι ιδιότητες που προκύπτουν μέσω της γήρανσης. Οι παραπάνω ιδιότητες, βέβαια, είναι εξαρτώμενες από την προετοιμασία και την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται από συγκεκριμένες διαδικασίες ανόπτησης, απαραίτητες για την ποιότητα και τη σταθερότητα των βιομηχανικών προϊόντων. Ως εκ τούτου, το ερώτημα που ανακύπτει είναι το πότε και το γιατί σχηματίζονται, εν τέλει, τα άμορφα συστήματα. (5)

Για το σχηματισμό υάλου έχουν προταθεί δύο κριτήρια: το πρώτο είναι το δομικό κριτήριο και το δεύτερο είναι το κινητικό κριτήριο. Το δομικό κριτήριο σχετίζεται με τη γεωμετρική, ατομική διευθέτηση, τους δεσμούς μεταξύ των και την επίδραση του μεγέθους τους. Πολλές από τις θεωρίες σχετικά με το δομικό

κριτήριο έχουν διατυπωθεί από τους Rawson (1967) και Cahn (1970). Το κινητικό κριτήριο έχει ως βάση τη σχέση μεταξύ του ρυθμού ψύξης και της κινητικής της κρυστάλλωσης και έχει διατυπωθεί, αρχικά, από τους Turnbull και Cohen (1960). Ο σχηματισμός υάλου, συνεπώς, βασίζεται στην ταχύτητα με την οποία πρέπει να ψυχθεί ένα τήγμα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση. Τα δύο κριτήρια είναι συμπληρωματικά, καθώς όλα τα κριτήρια που βασίζονται στους χημικούς δεσμούς, στη συνδιάταξη ή τη χημική δομή εμμέσως προϋποθέτουν ότι συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά εμποδίζουν την φύτρωση και την ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης.

Στη συνέχεια, θα γίνει ξεχωριστή αναφορά στο κινητικό και στο δομικό κριτήριο τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί, επιτυχώς, για την πρόβλεψη της ευκολίας σχηματισμού υάλου

1.6.1 Κινητικό κριτήριο σχηματισμού υάλου

Τα άμορφα μεταλλικά κράματα αποκτώνται μέσω της ταχείας ψύξης του τήγματος για περιορισμένο εύρος συστάσεων. Κατά συνέπεια, μπορεί να υποτεθεί ότι ο σχηματισμός υάλου απαιτεί πολύ ιδιαίτερες συνθήκες, όπως συγκεκριμένη χημική αντίδραση μεταξύ των συστατικών στοιχείων ή θα μπορούσε να μελετηθεί με γνώμονα το σχηματισμό συγκεκριμένης κρυσταλλογραφικής δομής. Παρά ταύτα, καμία από τις παραπάνω προτάσεις δεν έχουν ισχύ. Το γεγονός ότι ο σχηματισμός υάλου παρατηρείται σε όλες τις κατηγορίες των υλικών (μονωτές, ημιαγωγούς, μέταλλα, ιοντικά στερεά) είναι ένδειξη της γενικότητας του φαινομένου. Ο σχηματισμός υάλου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οποιοδήποτε σύστημα με την προϋπόθεση της επαρκούς υπόψυξης. Η κρυστάλλωση ενός τήγματος είναι μία κινητική διεργασία που περιλαμβάνει τη φύτρωση και την ανάπτυξη των κρυσταλλικών φύτρων. Εάν ο ρυθμός ψύξης είναι αρκετά υψηλός, τότε το τήγμα μπορεί να βρεθεί στην υαλώδη κατάσταση πριν κρυσταλλωθεί ο όγκος του. Κατά τον Turnbull (1969) ο κρίσιμος ρυθμός ψύξης για το σχηματισμό υάλου θα μπορούσε να εκτιμηθεί από τη βασική θεωρία φύτρωσης. Η συχνότητα φύτρωσης I των κρυσταλλικών σωματιδίων ενός τήγματος που ψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία τήξης κατά ΔT δίνεται από τη σχέση:

—

Όπου, α είναι σταθερά, D είναι ο συντελεστής διάχυσης του κραματικού στοιχείου στην μητρική φάση και ΔG είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την φύτρωση και είναι ανάλογη του τετραγώνου της διεπιφανειακής ενέργειας υγρού-στερεού και αντιστρόφως ανάλογη του παράγοντα $(\Delta T)^2$. Συνεπώς, όταν ο παράγοντας (ΔT) είναι μικρός, η ΔG και είναι μεγάλη και η συχνότητα φύτρωσης I μικρή. Όταν ο παράγοντας (ΔT) αυξάνεται, η ΔG μειώνεται με

συνέπεια την αύξηση του παράγοντα $\exp(-\Delta G/kT)$ αλλά ταυτόχρονα επέρχεται μείωση του συντελεστή διάχυσης D . Κατά συνέπεια, η συχνότητα φύτρωσης έχει μέγιστο I_m σε θερμοκρασία μεταξύ της T_m και της T_g .

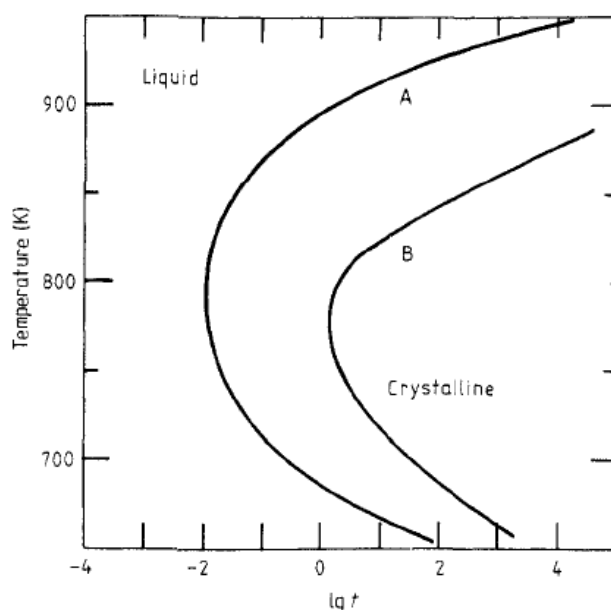
Ο συντελεστής διάχυσης D για υπόψυκτα τήγματα είναι αντιστρόφως ανάλογος με το ιξώδες η και συνδέονται μέσω της σχέσης Vogel-Fulcher:

Όπου, B και T_ϕ είναι σταθερές του υλικού. Καθώς η T προσεγγίζει τη θερμοκρασία Fulcher T_ϕ , η διάχυση μειώνεται ταχύτατα. Κατά συνέπεια η τιμή του I είναι μικρότερη αν ο παράγοντας T_ϕ/T_m είναι μεγαλύτερος. Η πυκνότητα των κρυσταλλικών φύτρων, που παράγονται κατά την ψύξη, καθορίζεται από τον μέγιστο ρυθμό φύτρωσης I_m και από το χρόνο ψύξης t_c που είναι το αντίστροφο του ρυθμού ψύξης. Το παραπάνω αποτέλεσμα έχει δύο συνεπαγωγές:

- Αν ο χρόνος ψύξης t_c είναι αρκετά μικρός, η πυκνότητα των φύτρων μπορεί να διατηρηθεί σε μικρό αριθμό και το σύνολο του κράματος παραμένει άμορφο.
- Συχνά, καθίσταται δύσκολη η ολοκληρωτική εξάλειψη της φύτρωσης. Έτσι ο πραγματικός και πρακτικός ορισμός των υάλων επιτρέπει την πιθανότητα ύπαρξης μικρού αριθμού κρυσταλλικών φύτρων.

Η παραπάνω προσέγγιση αργότερα επεκτάθηκε για να περιλάβει την κινητική της ανάπτυξης των φύτρων. Πλέον, είναι συχνό να ορίζονται τα θεωρητικά όρια που διαχωρίζουν την υαλώδη κατάσταση από την κρυσταλλική ή μερικώς κρυσταλλική φάση μέσω της έννοιας του κλάσματος όγκου των κρυσταλλικών σωματιδίων. Αυτός ο ορισμός είναι αυθαίρετος και πειραματικά συμπίπτει με ~ 0.5 .

Ο χρόνος κρυστάλλωσης t_x , που είναι ο απαραίτητος χρόνος ανόπτησης σε θερμοκρασία T για το σχηματισμό ενός κρίσιμου κλάσματος όγκου κρυσταλλικών σωματιδίων, εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία T . Συνεπώς, ένας ακριβής ορισμός του κρίσιμου κλάσματος όγκου δεν έχει πρακτική σημασία. Η επιλογή ενός ορισμού του ορίου μεταξύ της υαλώδους κατάστασης και της κρυσταλλικής κατάστασης αναπόφευκτα οδηγεί στο διάγραμμα TTT όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 (8)



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα TTT για την κρυσταλλώση του (A) $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ και του (B) $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{16}\text{Cu}_6$. Η γραμμή αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου σωματιδίων ίσο με 10^{-6} . (8)

1.6.2 Δομικό κριτήριο σχηματισμού υάλου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το αν κατά την ψύξη ενός υγρού θα σχηματιστεί ένα γυαλί ή ένα κρυσταλλικό στερεό εξαρτάται από ένα συνδυασμό παραγόντων μεταξύ των οποίων ανήκουν τα χαρακτηριστικά του χημικού δεσμού που υπάρχει μεταξύ των ατόμων ή των μορίων. Για παράδειγμα τα οξειδία SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 και P_2O_5 έχουν προσανατολισμένους δεσμούς οι οποίοι είναι ένα μίγμα ομοιοπολικών και ιοντικών δεσμών, και σε υγρή κατάσταση έχουν μεγάλο ιξώδες. Κατά την ψύξη τους τα τήγματα των οξειδίων αυτών, σχηματίζουν γυαλιά. Όμως, είναι σχεδόν αδύνατο κατά την ψύξη ενός καθαρού μετάλλου, όπως ο χαλκός, να μην γίνει κρυστάλλωση και να δημιουργηθεί γυαλί. Ο μεταλλικός δεσμός, καθώς οφείλεται σε ένα νέφος αερίων που καταλαμβάνει το χώρο ανάμεσα στα άτομα του μετάλλου, είναι μη προσανατολισμένος, και επομένως κατά την ψύξη τα ιόντα του χαλκού μετατοπίζονται εύκολα (και επομένως γρήγορα) το ένα σε σχέση με το άλλο, και δημιουργούν έναν κρύσταλλο. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει ένα τεράστιο πλήθος κραμάτων μετάλλου-μετάλλου ή μετάλλου- μεταλλοειδούς που σχηματίζουν γυαλιά εφόσον ψυχθούν απότομα. (12)

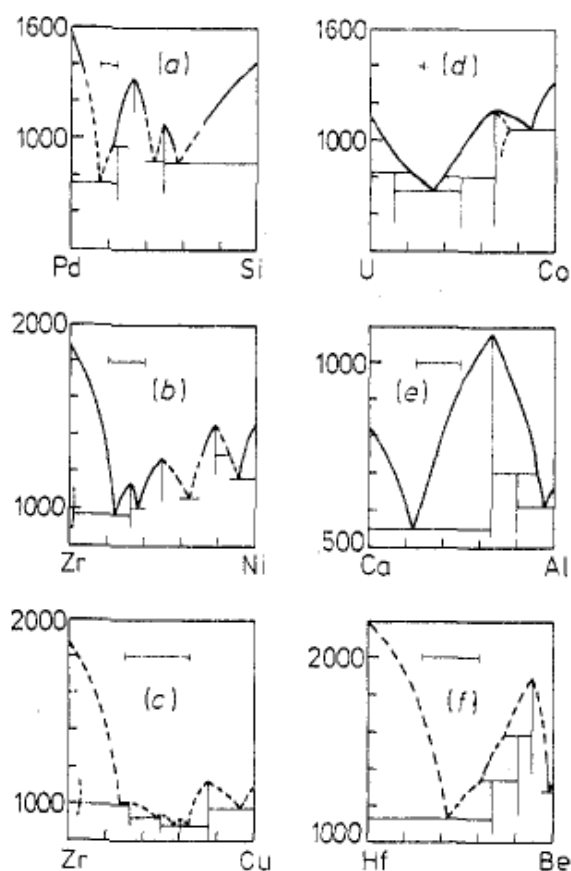
1.6.3 Κράματα με δυνατότητα σχηματισμού υάλου

Η ικανότητα σχηματισμού υάλου εξαρτάται από τις συνθήκες ψύξης πχ. πάχος του υμενίου, μεταφορά θερμότητας μεταξύ του τήγματος και του υποστρώματος κλπ. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά μόνο στις μεταλλικές υάλους που μπορούν να παραχθούν από το τήγμα με ρυθμό 10^6K/s . Τα διμερή

κράματα που έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού υάλου μπορούν να χωρισθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Κράματα μετάλλων μετάπτωσης ή ευγενών μετάλλων που περιέχουν 10-30% μεταλλοειδών στοιχείων (P, B, Si, C),
- Κράματα μετάλλων μετάπτωσης της V γραμμής του περιοδικού πίνακα (early transition metals-ETM) (Zr, Nb) και σιδηρομαγνητικών στοιχείων μετάπτωσης (late transition metals) (Fe, Co, Ni, Cu-LTM).
- Κράματα που περιέχουν μέταλλα της ομάδας IIA (Mg, Ca, Be).

Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα φάσεων δίνονται στο Σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9: Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα φάσεων κραματικών συστημάτων που παρουσιάζουν την ικανότητα σχηματισμού υάλου. Όλες οι θερμοκρασίες είναι σε °C. (13)

Η πρώτη ομάδα είναι γνωστή ως σύστημα μέταλλου – μεταλλοειδούς στοιχείου και αντιπροσωπεύεται από τα κλάσματα $Au_{75}Si_{25}$, $Pd_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}B_{20}$ και $Pt_{75}P_{25}$ (Σχήμα 1.9(a)). Το δεύτερο σύστημα είναι εκείνο μεταξύ δύο μετάλλων μετάπτωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9(b). Η αναλογία μεταξύ των μετάλλων μετάπτωσης για τον σχηματισμό υάλου είναι 80-60% μετάλλου μετάπτωσης της V γραμμής (ETM) του περιοδικού πίνακα και 20-40% μετάλλου μετάπτωσης (LTM). Στα κράματα Zr-Cu, Ti-Cu και Nb-Ni μπορεί να υπάρξει υαλώδης δομή σε ένα μεγάλο εύρος συστάσεων καθώς και ενδομεταλλικές ενώσεις με χαμηλά σημεία τήξης (Σχήμα 1.9(c)). Το τελευταίο σύστημα αποτελείται από μέταλλα

της IIA ομάδας (Be, Mg, Ca). Το σύστημα Mg-Zn σχηματίζει υαλώδη δομή για σύσταση σε Zn ίση με 25-35%, ενώ υαλώδεις δομές έχουν προκύψει μέσω της μεθόδου χύτευσης ταινίας για τα κράματα με σύσταση Ca-(20-45%)Mg και Ca-(25-50%)Al ή Zn. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα στοιχεία Ca και Mg ανήκουν στην ομάδα IIA του περιοδικού πίνακα. Αυτά τα κράματα χαρακτηρίζονται από το σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων με σχετικά υψηλά σημεία τήξης, της μορφής AB_2 π.χ $MgZn_2$, $CaMg_2$ και $CaAl_2$ (Σχήμα 1.9(e)). Στα κράματα που περιέχουν Be, η υαλώδης δομή μπορεί να αποκτηθεί σε εύρος συστάσεων 37-41%Be για τα κράματα Ti-Be, ενώ, για τα κράματα Zr-Be και Hf-Be η υαλώδης δομή μπορεί να αποκτηθεί σε ένα μεγάλο εύρος συστάσεων που κυμαίνεται από 30-50% Be και 30-60% Be, αντίστοιχα. Τα συστήματα κραμάτων του Be χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενδομεταλλικών ενώσεων με υψηλό σημείο τήξης, όπως $(Zr, Hf, Ti)_2Be_{17}$ (Σχήμα 1.9(f)).

Πέρα από τα συστήματα κραμάτων με δυνατότητα σχηματισμού υάλου, που αναφέρθηκαν προηγούμενα, υπάρχουν αναφορές για την παραγωγή υαλωδών κραμάτων U με περιεχόμενο 20-40% σε V και Cr καθώς και για την παραγωγή υαλώδους κράματος με σύσταση U-30% Mn, Co, Fe και Ni. Η σύσταση για το σχηματισμό άμορφης, υαλώδους δομής ποικίλει μεταξύ 20-30% σε μέταλλο μετάπτωσης (Σχήμα 1.9(d)).

Όλα τα κράματα με δυνατότητα σχηματισμού υάλου παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά: ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των περιεχόμενων ατόμων και χαμηλό ευτηκτικό σημείο (Σχήμα 1.9).

Εκτός μερικών εξαιρέσεων, όπως τα συστήματα Pd-Si, Zr-Cu και Zr-Be, τα διμερή υαλώδη κράματα δεν είναι σταθερά και υφίστανται τη διαδικασία της κρυστάλλωσης σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αυτά τα κράματα μπορούν να αποκτήσουν την υαλώδη δομή με κρίσιμο ρυθμό ψύξης $10^{-5}K/s$ ή υψηλότερο. Η ανάμειξη ή προσθήκη ενός τρίτου στοιχείου στα υαλώδη, διμερή κράματα, με διαφορετική ατομική ακτίνα, βελτιώνει σημαντικά τη σταθερότητα και τη τάση για σχηματισμού υαλώδους δομής, εξαιτίας της μείωσης του ευτηκτικού σημείου. Το ευτηκτικό σημείο των τριμερών κραμάτων είναι χαμηλότερο κατά 50-300 K από εκείνο των αντίστοιχων διμερών κραμάτων (χωρίς την προσθήκη του τρίτου στοιχείου).
(13)

1.7 Φαινόμενα κρυστάλλωσης

1.7.1 Είδη μετασχηματισμού της άμορφης φάσης σε κρυσταλλική

Η μετάβαση από την άμορφη στην κρυσταλλική κατάσταση λαμβάνει χώρα μέσω θερμικά ενεργοποιούμενων διεργασιών φύτρωσης και ανάπτυξης αντίστοιχων ή παρόμοιων με αυτές που λαμβάνουν χώρα σε τήγματα κάτω από

τη θερμοκρασία liquidus. Οι διαδικασίες φύτρωσης και ανάπτυξης ελέγχονται από τη διαφασική ενέργεια, μεταξύ της άμορφης και της κρυσταλλικής φάσης, και τη διάχυση. Συνεπώς, πρόκειται για μία διεργασία κινητικής, εξαρτώμενη από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Η μετάβαση στην κρυσταλλική κατάσταση λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς μετασταθών φάσεων, ξεκινώντας από τις φάσεις χαμηλής θερμοκρασίας προς τις φάσεις υψηλότερων θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x , ορίζεται, συνήθως, από τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος. Η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης επιστρατεύεται, συνήθως, για τον προσδιορισμό τη θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x βρίσκεται, συνήθως, κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , ενώ, η χημική σύσταση του κράματος έχει ιδιαίτερη σημασία. Κατά την κλασική προσέγγιση ο βασικός μηχανισμός είναι η μετακίνηση των ατόμων σε αποστάσεις κατάλληλες για το σχηματισμό σταθερών πυρήνων. Οι πιθανοί τρόποι μετασχηματισμού της άμορφης σε κρυσταλλική κατάσταση, είναι οι παρακάτω:

1.7.1.1 Πρωτογενής κρυστάλλωση

Σωματίδια κρυσταλλικής ή ημι-κρυσταλλικής φάσης με χημική σύσταση διαφορετικά από εκείνη της άμορφης μήτρας κατακρημνίζονται. Κατά τη διάρκεια αυτής της αντίδρασης σημειώνεται βάθμωση της περιεκτικότητας των στοιχείων της φάσης αυτής, μπροστά από τη διεπιφάνεια του σωματιδίου με την υπολειπόμενη άμορφη κατάσταση να εμπλουτίζεται στα υπόλοιπα συστατικά του κράματος. Η περαιτέρω κρυστάλλωση διακόπτεται από τη μαλακή πρόσκρουση (soft impingement) των σωματιδίων. Η άμορφη υπολειπόμενη μάζα μπορεί να μετασχηματιστεί στη συνέχεια ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η κρυσταλλική φάση δρα ως πάροχος προτιμώμενων θέσεων ετερογενούς φύτρωσης. Στην κλασική προσέγγιση, οι ρυθμοί μεγέθυνσης της πρωτογενούς κρυστάλλωσης παρουσιάζουν παραβολική σχέση με το χρόνο, ενώ, η διάχυση ελέγχει τη διεργασία κρυστάλλωσης.

1.7.1.2 Ευτηκτοειδής αντίδραση

Δύο κρυσταλλικές φάσεις υφίστανται ταυτόχρονη ανάπτυξη από την άμορφη μήτρα με μία ασυνεχή αντίδραση. Η αντίδραση αυτή μπορεί να λάβει χώρα σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων μεταξύ των 2 φάσεων. Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού δεν υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης εκατέρωθεν του πεδίου αντίδρασης. Οι ρυθμοί ανάπτυξης της ευτηκτοειδούς αντίδρασης είναι χαμηλότεροι αυτών της πολυμορφικής αντίδρασης. Η ανάπτυξη ελέγχεται από τη διάχυση στη διεπιφάνεια και εξαρτάται από το πάχος του πεδίου αντίδρασης.

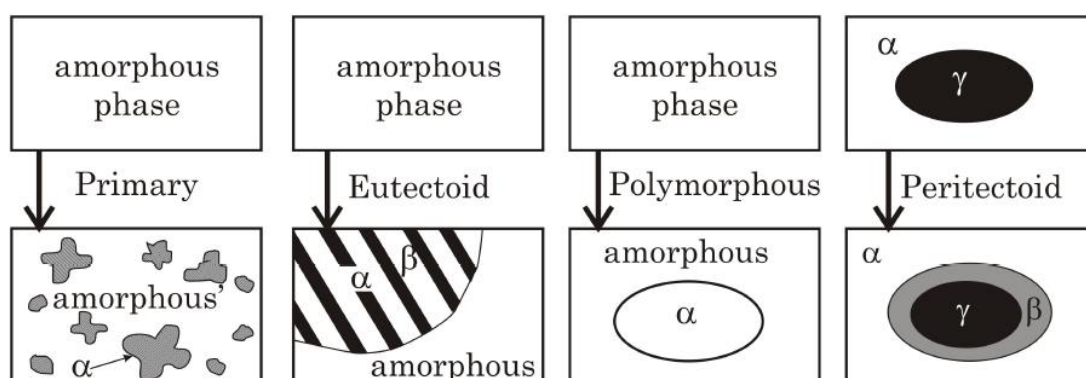
1.7.1.3 Πολυμορφική αντίδραση

Η πολυμορφική κρυστάλλωση περιλαμβάνει το σχηματισμό μιας κρυσταλλικής φάσης από την άμορφη φάση, χωρίς να σημειώνεται αλλαγή στη συγκέντρωση.

Η παραγόμενη φάση είναι υπέρκορο κρυσταλλικό κράμα. Μπορεί να είναι, επίσης, μετασταθής ή κρυσταλλική φάση, που αργότερα θα μετασχηματιστεί 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 ρυθμούς ανάπτυξης. Ο μηχανισμός είναι ενδιάμεσος μεταξύ των αντιδράσεων ισορροπίας και μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, δηλαδή, περιλαμβάνει τοπική αναδιάταξη ατόμων ή ομάδων ατόμων στο χώρο.

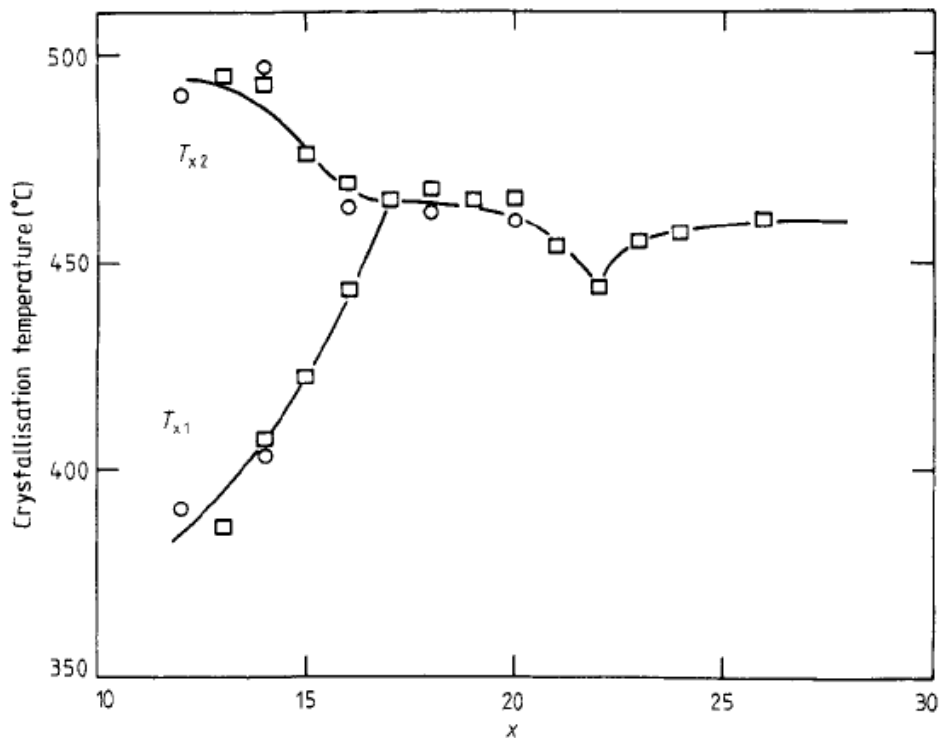
1.7.1.4 Περιηκτοειδής κρυστάλλωση

Μια σταθερή φάση β αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια της μετασταθούς φάσης γ, η οποία είναι εγκλεισμένη στην άμορφη μήτρα α. Η μικροδομή που προκύπτει είναι σωματίδια της φάσης γ, περικλειόμενα από ένα στρώμα της φάσης β και εγκλεισμένα στη φάση α. Οι ρυθμοί ανάπτυξης είναι παραβολικοί και μειώνονται με αύξηση του πάχους του στρώματος της φάσης β, ενώ, το στάδιο που ελέγχει τη διεργασία είναι η διάχυση μέσω του στρώματος αυτού (14), (15).



Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση συνήθων τύπων κρυστάλλωσης από την άμορφη κατάσταση (14).

Το σύστημα $Fe_{100-x}B_x$ είναι το σύστημα που έχει μελετηθεί εκτενέστερα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11, η πρωτογενής κρυστάλλωση παρατηρείται για $x < 18\%$, η πολυμορφική κρυστάλλωση για $x = 23\%$ και η ευτηκτοειδής για $x \geq 18\%$. Η πρωτογενής κρυστάλλωση της α -Fe συμβαίνει μέχρι το ποσοστό του βορίου να φτάσει το 18% και μετά σταματά. Η άμορφη φάση μετά κρυσταλλώνεται σε ευτηκτοειδή δομή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, έχοντας ως αποτέλεσμα την εμφάνιση 2 εξώθερμων κορυφών στις μετρήσεις του DSC. Οι μετασταθείς φάσεις, όπως η Fe_3B αποσυντίθενται σε σταθερότερες σε υψηλότερες θερμοκρασίες. (8)



Σχήμα 1.11: Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x για το σύστημα $Fe_{100-x}B_x$, για ρυθμό θέρμανσης 20K/min. Για $x < 17$, η T_{x1} είναι η θερμοκρασία πρωτογενούς κρυστάλλωσης στην οποία κατακρημνίζεται ο α -Fe και η T_{x2} είναι η θερμοκρασία ευτηκτοειδούς κρυστάλλωσης (8).

1.7.2 Χαρακτηριστικά διαδικασιών κρυστάλλωσης

Έχει πραγματοποιηθεί πλήθος μελετών για τους ρυθμούς με τους οποίους κρυσταλλώνονται τα άμορφα μεταλλικά κράματα. Στο σημείο αυτό γίνεται μία εισαγωγή στη κινητική ανάλυση, ενώ, στη συνέχεια, γίνεται εκτενέστερη αναφορά σχετικά με τα κινητικά μοντέλα και τις προϋποθέσεις εφαρμογής τους.

Τα κινητικά φαινόμενα των μετασχηματισμών έχουν αναλυθεί με χρήση της γενικευμένης θεωρίας περί μετασχηματισμού φάσεων όπου:

Όπου x είναι το κλάσμα όγκου που μετασχηματίζεται σε χρόνο t , k είναι μια κινητική σταθερά και ο εκθέτης n καθορίζεται από το είδος του μετασχηματισμού. Για Pd-Si υάλους ο εκθέτης n κυμαίνεται μεταξύ 2.5 ως 4, ενώ τιμές από 3 ως 5 αφορούν υάλους με βάση το Fe. Μετασχηματισμοί για τους οποίους ο εκθέτης n λαμβάνει τιμές μεταξύ 3 και 4 ($3 < n < 4$) μπορεί να συνεπάγεται διαδικασία ελεγχόμενη από διάχυση χαρακτηριζόμενη από μειούμενη συχνότητα πυρήνωσης με το χρόνο, ενώ, τιμή εκθέτη ίσο με 1 μπορεί να συνεπάγεται μονοδιάστατη ανάπτυξη κρυστάλλου (plate form) από ένα συγκεκριμένο αριθμό πυρήνων. Η περιγραφή του είδους του μετασχηματισμού βασιζόμενοι μόνο στα κινητικά δεδομένα μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα

συμπεράσματα και η αποφυγή τους μπορεί να αποφευχθεί με εφαρμογή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε συνδυασμό με τις κινητικές μετρήσεις.

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a για κρυστάλλωση ποικίλει ευρέως ανάλογα με τη σύσταση και τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού. Σε σταθερά, άμορφα κράματα όπως τα $Pd_{77}Cu_6Si_{17}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Zr_{40}Cu_{60}$, $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$, $(Fe,Ni)_{75}P_{16}B_6Al_3$ και $(Pd_{0.5}Ni_{0.5})_{82}P_{18}$, στα οποία η κρυστάλλωση συμβαίνει πάνω από τη θερμοκρασία T_g , η E_x είναι υψηλή, ανώτερη από 4 eV. Για τις περισσότερες μεταλλικές υάλους, όπου η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα κοντά ή κάτω από την θερμοκρασία T_g , η ενέργεια ενεργοποίησης E_a κυμαίνεται μεταξύ των 4 και 2 eV. Η E_a φαίνεται ότι είναι χαμηλότερη για υάλους με μικρή σταθερότητα, δηλαδή για μικρότερη τιμή του $\Delta T_x=(T_x-T_g)$. Άμορφα μέταλλα όπως το Bi, Fe, Co, Ni, που έχουν παραχθεί με ατομική συμπύκνωση και είναι θερμικά λιγότερο σταθερά, παρουσιάζουν πολύ χαμηλή E_x (μικρότερη από 1eV).

Ένα σημαντικό, αλλά συχνά παραβλεπόμενο χαρακτηριστικό που σημειώνεται κατά την κρυστάλλωση σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<T_g$), είναι ότι από τη στιγμή που θα φυτρώσουν οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται με υψηλούς, σταθερούς ρυθμούς, φθάνοντας σε μεγέθη που κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες Å και περιστασιακά ως και μερικά μικρά. Αν και έχει προταθεί ο μη διαχυσιακός μετασχηματισμός ως υπεύθυνος για τις χαμηλές τιμές E_a και τους υψηλούς ρυθμούς κρυστάλλωσης στην άμορφη κατάσταση, οι διαδικασίες της κρυστάλλωσης, καθώς επίσης και η δομική χαλάρωση, αντανακλούν την ύπαρξη διαχυσιακών διαδικασιών στις διάφορες υαλώδεις καταστάσεις. Εκτίμηση της σταθεράς διάχυσης μπορεί να γίνει μέσω των ρυθμών ανάπτυξης των κρυστάλλων και λαμβάνει τιμές με εύρος 10-15 cm^2*s^{-1} . Λαμβάνοντας υπ' όψιν τους παρόμοιους υψηλούς ρυθμούς που παρατηρούνται κατά την ευτηκτική κρυστάλλωση, η οποία περιλαμβάνει διάχυση τόσο των μεταλλικών ατόμων, όσο και των μεταλλοειδών, αντικατοπτρίζεται περισσότερο η έντονα διαταραγμένη δομή αυτών των κραματικών υάλων Fe-C και Fe-B και όχι τόσο η γρήγορη διάχυση των μεταλλοειδών ατόμων.

Η εμφάνιση της κρυστάλλωσης στα μεταλλικά γυαλιά σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από την T_g σχετίζεται με την υψηλή συχνότητα φύτρωσης και της διαχυσιμότητας στην «ως ψύχθηκε» κατάσταση. Έτσι, η ανάπτυξη των κρυστάλλων παύει όταν σημειωθούν μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες ατομικών, διαχυσιακών «αλμάτων», οπότε και η υαλώδης μήτρα βρίσκεται στην κατάσταση ισορροπίας, όπου η διαχυσιμότητα είναι αμελητέα (13).

Βιβλιογραφία

1. *THEORY OF THE STRUCTURES OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*. **Jozef Bicerano, David Adler**. [επιμ.] Pure & Appl. Chem. Bloomfield Hills, Michigan, USA:3—6 June 1985 : s.n., 1987. INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE THEORY OF THE STRUCTURES OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. Τόμ. Vol. 59, No. 1.
2. [Ηλεκτρονικό]
http://www.teknik.uu.se/ftf/education/Disordered_materials/Disorder_intro.pdf.
3. **D.Harroop, Jonathan**. Structural properties of amorphous materials. *PhD Thesis*. University of Cambridge : s.n., 2004. σσ. 1,2.
4. **Καλαμπούνιας, Άγγελος Γ.** Ανάπτυξη νέων τεχνικών υψηλών θερμοκρασιών με χρήση laser υπερύθρου (CO₂) για τη μελέτη με φασματοσκοπία Raman δικτυακών δομών ανόργανων υλικών. 2003. σσ. 9-11, Διδακτορική Διατριβή.
5. **N.P. Kovalenko, Yu.P. Krasny, U. Krey**. *Physics of Amorphous Metals*. s.l. : Wiley-VCH, 2001. σ. 1.
6. **Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin**. *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*. [επιμ.] Pergamon. s.l. : Progress in Materials Science, 1999. σ. 318. Τόμ. 44.
7. **Βασίλειος, Πίσσας**. παρασκευή και χαρακτηρισμός νέων, αμόρφων, συμπαγών κραμάτων για εφαρμογή σε μηχανικές και ηλεκτρομαγνητικές διατάξεις. *Διπλωματική Εργασία*. Πάτρα : s.n., 2010. σσ. 13-15.
8. **T.Egami**. Magnetic amorphous alloys:physics and technological applications. *Rep. Prog. Phys., Vol 47*. IOPscience, 1984.
9. **H.S.Chen**. Glassy metals. *Rep. Prog. Phys.* 1980, Τόμ. Vol. 43.
10. **C. Antonione, M. Baricco, G. Riontino**. Structural relaxation kinetics in FeSiB amorphous alloys. *Journal of materials science* 23. 1988.
11. **G. Haneczok, J. Rasek, Z. Stoklosa and B. Zegrodnik**. Structural Relaxation in Amorphous Alloys of Type FeSiB. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV*. Colloque C8, supplBment au Journal de Physique III, Volume 6, , Decembre 1996.
12. **Kasap, S.O.** Άρχες Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2004. σ. 59.
13. **Chen, H. S.** Glassy metals. 1980 *Rep. Prog. Phys.* 43 353, IOP Science.

14. **Κεπατσόγλου, Δέσποινα-Μαρία.** Νέα νανοκρυσταλλικά υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. *Διδακτορική Διατριβή*. Σεπτέμβριος 2006.
15. **Zhang, Lai-Chang.** Crystallization Behavior and Control of Amorphous Alloys. *Advances in Crystallization Processes*.
16. **D.M. Minic, A.M. Maricic, R.Z. Dimitrijevic, M.M. Ristic.** Structural changes of Co₇₀Fe₅Si₁₀B₁₅ amorphous alloy induced during heating. *Elsevier. Journal of alloys and compounds*, 2007, Τόμ. 430, 241-245.
17. **G. Haneczok, J. Rasek, Z. Stoklosa and B. Zegrodnik.** Structural Relaxation in Amorphous Alloys of Type FeSiB. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV. Colloque C8*, 1996, Τόμ. Volume 6,, supplement au Journal de Physique III.

Κεφάλαιο 2

2. Μαγνητικές ιδιότητες

2.1 Τεχνικές θεωρήσεις σχεδιασμού μαλακών, μαγνητικών υλικών

Η μαγνητική υστέρηση είναι ένα από τα χρησιμότερα και σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός μόνιμου μαγνήτη, ο οποίος προορίζεται για αποθήκευση μαγνήτισης. Μια μεγάλη κατηγορία εφαρμογών, όπως οι επαγωγείς, οι μετασχηματιστές, οι γεννήτριες, οι ηλεκτρικές μηχανές κλπ, απαιτούν χαμηλές απώλειες υστέρησης ανά κύκλο. Οι επιθυμητές ιδιότητες που πρέπει να κατέχουν τα μαλακά μαγνητικά υλικά είναι οι εξής:

1) Υψηλή διαπερατότητα: Ως διαπερατότητα μ (όπου $\mu=B/H=1+\chi$) ορίζεται η παράμετρος του υλικού που περιγράφει την πυκνότητα ροής B και παράγεται υπό την επιβολή πεδίου H . Σε υλικά που χαρακτηρίζονται από υψηλή διαπερατότητα μπορούν να επιτευχθούν σημαντικές μεταβολές της πυκνότητας μαγνητικής ροής με την επιβολή μικρών πεδίων.

2) Χαμηλές απώλειες υστέρησης: Ως απώλειες υστέρησης ορίζεται η ενέργεια που καταναλώνεται και μετατρέπεται σε θερμότητα και αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για το μαγνητισμό ενός υλικού. Η ενέργεια που καταναλώνεται ανά κύκλο συμβολίζεται ως W_h όπου,

$$(2.1)$$

δηλαδή, ισούται με το εμβαδόν του βρόχου υστέρησης. Οι απώλειες υστέρησης ισχύος μιας AC συσκευής περιλαμβάνουν έναν ακόμα όρο που αντιστοιχεί στην συχνότητα, πολλαπλασιασμένη με την υστερητικές απώλειες ανά κύκλο. Αναφορικά με τις μεγάλες συχνότητες θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι απώλειες λόγω δινορευμάτων, οι οποίες σχετίζονται με την ηλεκτρική αντίσταση του υλικού.

3) Μεγάλη μαγνήτιση κορεσμού και παραμένουσα μαγνήτιση: Οι υψηλές τιμές μαγνήτισης κορεσμού M_s , και επαγωγής B_s , είναι επιθυμητές στις εφαρμογές μαλακών μαγνητικών υλικών.

4) Υψηλή θερμοκρασία Curie: Η ικανότητα χρήσης ενός μαλακού μαγνητικού υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται από τη θερμοκρασία Curie των υλικών.

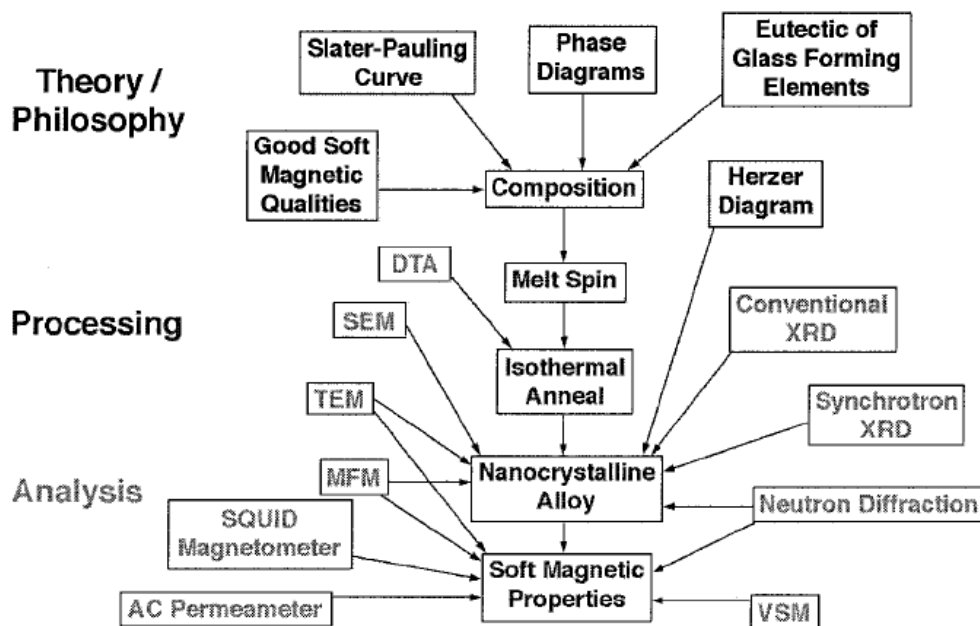
Η συμβατική φυσική μεταλλουργία προσεγγίζει τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των μαλακών, σιδηρομαγνητικών υλικών, προσαρμόζοντας την χημεία και τη μικροδομή των υλικών.

Για την ανάπτυξη των μαλακών μαγνητικών υλικών, απαιτείται να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις ενδογενείς και εξωγενείς τους ιδιότητες. Ως ενδογενείς ιδιότητες ορίζονται εκείνες που εξαρτώνται άμεσα από τη μικροδομή. Μεταξύ των πιο σημαντικών ενδογενών ιδιοτήτων (που εξαρτώνται από την χημεία του κράματος και τη κρυσταλλική δομή του) περιλαμβάνονται η μαγνήτιση κορεσμού, η θερμοκρασία Curie, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και οι μαγνητοσυστολικοί συντελεστές. Η επιθυμία για μεγάλες, μαγνητικές επαγωγές περιορίζουν τις επιλογές ανάμεσα στα κράματα Fe και Co (μαγνήτες μετάλλων μετάπτωσης). Οι θερμοκρασίες Curie είναι, επίσης, μεγάλης σημασίας, καθώς καθορίζουν τη χρήση των κραμάτων Fe ή Co (ή Fe+Co) στις εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας. Η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και η μαγνητοσυστολή είναι οι παράγοντες που καθορίζουν την ευκολία περιστροφής του διανύσματος μαγνήτισης προς τη διεύθυνση επιβολής του μαγνητικού πεδίου. Είναι προφανές ότι, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και η μαγνητοσυστολή εξαρτώνται από τη χημική σύσταση των κραμάτων.

Στα σημαντικά μικροδομικά στοιχεία περιλαμβάνονται το μέγεθος κόκκου, το σχήμα και ο προσανατολισμός, οι συγκεντρώσεις ατελειών, οι ανομοιογένειες στη σύσταση, οι μαγνητικές περιοχές και τα μαγνητικά τοιχώματα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών τοιχωμάτων με τα εμπόδια της μικροδομής (αναφορικά με την κίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων) είναι ιδιαίτερης σημασίας για την κατανόηση των μαλακών, μαγνητικών ιδιοτήτων. Στις εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες περιλαμβάνονται η διαπερατότητα και το συνεκτικό πεδίο. Η παραμένουσα μαγνήτιση, το σχήμα του βρόχου υστέρησης και η μαγνητική ανισοτροπία είναι, επίσης, καθοριστικοί παράγοντες των μαλακών, μαγνητικών ιδιοτήτων (1).

Τα θέματα που σχετίζονται με το σχεδιασμό των κραμάτων, επηρεάζονται από τις διαδικασίες παρασκευής για την επίτευξη των επιθυμητών μικροδομών. Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται ένα διάγραμμα ροής όσων πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν κατά τον σχεδιασμό και ανάπτυξη μαλακών μαγνητικών υλικών. Αρχικά,

λαμβάνονται υπ' όψιν οι επιδράσεις της χημικής σύστασης στις ενδογενείς, μαγνητικές ιδιότητες. Στη συνέχεια, πρέπει να γίνει μελέτη των κραματικών προσθηκών που είναι απαραίτητες για το σχηματισμό άμορφης, υαλώδους δομής. Τυπικά, πειραματικά βήματα, χρήση των οποίων γίνεται για την ταυτοποίηση της δομής και των ιδιοτήτων, απεικονίζονται, επίσης, στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής σχεδιασμού και ανάπτυξης νανοκρυσταλλικών, μαλακών, μαγνητικών υλικών από άμορφο πρόδρομο (1).

2.2 Εισαγωγή στις μαγνητικές ιδιότητες

Η συνύπαρξη μεγάλης εμβέλειας σιδηρομαγνητικής τάξης με τα άμορφα υλικά φαίνεται, εκ πρώτης όψεως, να μην είναι δυνατή. Παρ' όλα αυτά ο σιδηρομαγνητισμός αναδύεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων και η δομή, σε επίπεδο μικρής εμβέλειας, στην υαλώδη κατάσταση, δεν διαφέρει από την αντίστοιχη στην κρυσταλλική κατάσταση.

Τα άμορφα κράματα δεν είναι δομικά και μαγνητικά ισότροπα, γεγονός το οποίο, μαρτυρείται από την παρουσία μακροσκοπικής, μαγνητικής ανισοτροπίας. Οι παραμένουσες τάσεις, η θερμική κατεργασία παρουσία πεδίου, η κατευθυνόμενη διευσθέτηση των ατόμων κατά τη στερεοποίηση επάγουν ανισοτροπίες που καθορίζουν τη δομή των μαγνητικών περιοχών στις υάλους και κατ' επέκταση τη μαγνητική τους συμπεριφορά. Η δομή των μαγνητικών περιοχών είναι, ουσιαδώς, παρόμοια με αυτή που παρατηρείται στα κρυσταλλικά υλικά. Τα περισσότερα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή των στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων για τα κρυσταλλικά υλικά, φαίνεται ότι είναι εφαρμόσιμα και στα άμορφα κράματα. (2)

2.2.1 Μαγνητικές διπολικές ροπές

Η μεγάλη πλειοψηφία των μαλακών, μαγνητικών υλικών έχουν ως κύριο συστατικό ένα ή περισσότερα σιδηρομαγνητικά μέταλλα μετάπτωσης Fe, Co, Ni ή κάποια σπάνια γαία (Ga, Dy) (3). Αφού τα άτομα είναι οι στοιχειώδεις δομικές μονάδες των μαγνητικών υλικών, είναι φυσικό να υποθέσουμε ότι όταν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό μαγνητιστεί υπάρχει διπολική, μαγνητική ροπή κατά άτομο. Υπάρχουν δύο αιτίες για την ατομική μαγνητική ροπή των σιδηρομαγνητών. Κατά τη πρώτη, το υλικό έχει από πριν μικρές, μαγνητικές διπολικές ροπές τυχαία προσανατολισμένες εκτός πεδίου, που προσανατολίζονται υπό την επίδραση ενός πεδίου. Η θεωρία αυτή προτάθηκε από το Weber. Κατά τη δεύτερη θεωρία, εκτός μαγνητικού πεδίου δεν υπάρχουν καθόλου μαγνητικές, διπολικές ροπές και δημιουργούνται με την επίδραση ενός πεδίου. Τη θεωρία αυτή διατύπωσε ο Poisson (4).

Η ύπαρξη της μαγνήτισης κορεσμού και της παραμένουσας μαγνήτισης, ενισχύουν την ύπαρξη της πρώτης θεωρίας. Μάλιστα έχει αποδειχθεί ότι στους σιδηρομαγνήτες υπάρχουν μόνιμα, μαγνητικά δίπολα και σε ατομική κλίμακα, των οποίων η παρουσία δεν εξαρτάται από την παρουσία εξωτερικού πεδίου.

Οι μαγνητικές διπολικές ροπές των στοιχειακών και κραματικών μαγνητών γίνονται κατανοητές μέσω της θεωρίας των ζωνών. Μέσω της θεωρίας των ζωνών επιτρέπεται η περιγραφή των παρακάτω μαγνητικών ιδιοτήτων:

1. Την πρόβλεψη της κατάστασης μαγνήτισης των μετάλλων και των κραμάτων.
2. Την πρόβλεψη της σχέσης μεταξύ του πλάτους των ζωνών και των ενεργειακών διαφορών μεταξύ των ζωνών με σπιν μειονότητας και σπιν πλειονότητας, με τον μαγνητικό αριθμό συνδιάταξης και τον όγκο του ατόμου (1).

2.2.2 Σιδηρομαγνητική διευθέτηση θερμοκρασιών Curie

Ο σιδηρομαγνητισμός είναι ένα συλλογικό φαινόμενο, κατά το οποίο οι μεμονωμένες ατομικές ροπές αλληλεπιδρούν, έτσι ώστε να προαχθεί η ευθυγράμμιση μεταξύ τους. Αυτή η συλλογική αλληλεπίδρασή έχει ως αποτέλεσμα την άμεση εξάρτηση της μαγνήτισης από τη θερμοκρασία. Για την εξήγηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών ροπών έχουν προταθεί δύο μοντέλα. Η θεωρία μέσου πεδίου προϋποθέτει την ύπαρξη ενός μη-τοπικού εσωτερικού πεδίου, γνωστό ως πεδίο Weiss. Το πεδίο Weiss δρα, ώστε να επιτευχθεί ευθυγράμμιση των μαγνητικών διπολικών ροπών ακόμα και με απουσία εφαρμοζόμενου, εξωτερικού πεδίου H_a . Η θεωρία ανταλλαγής του Heisenberg προϋποθέτει την αλληλεπίδραση μεταξύ των πλησιέστερων,

γειτονικών ατομικών ροπών, έτσι ώστε να προκύψει ευθυγράμμιση ακόμα και απουσία πεδίου. Η βασική παραδοχή στη θεωρία μέσου πεδίου είναι ότι το εσωτερικό πεδίου δεν είναι τοπικό και είναι άμεσα ανάλογο με τη μαγνήτιση του δείγματος έτσι ώστε να ισχύει:

(2.2)

Όπου λ_w είναι η σταθερά αναλογίας του μέσου πεδίου. Για την κατανόηση της σιδηρομαγνητικής απόκρισης υπό την επιβολή πεδίου H_a και τις επιδράσεις της θερμοκρασίας, υποτίθεται η υπέρθεση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου και των εσωτερικών μαγνητικών πεδίων. Ο μέσος όρος των ατομικών, διπολικών ροπών μπορεί να εκφραστεί σε όρους της συνάρτησης Brillouin ως εξής:

Ενώ, η μαγνήτιση κορεσμού δίνεται από την εξίσωση:

και

Υπό τις κατάλληλες συνθήκες οι παραπάνω εξισώσεις οδηγούν σε λύσεις μη μηδενικής μαγνήτισης ακόμα και υπό την απουσία εφαρμοζόμενου, εξωτερικού πεδίου (αυθόρμητη μαγνήτιση). Όμως, για $T > T_c$ η μόνη λύση της εξίσωσης (2.6) είναι ίση με $M=0$, δηλαδή, μη αυθόρμητη μαγνήτιση και ύπαρξη παραμαγνητικής συμπεριφοράς. Για $T < T_c$, προκύπτουν λύσεις μη μηδενικής μαγνήτισης και η αυθόρμητη μαγνήτιση είναι το καθοριστικό χαρακτηριστικό ενός σιδηρομαγνήτη.

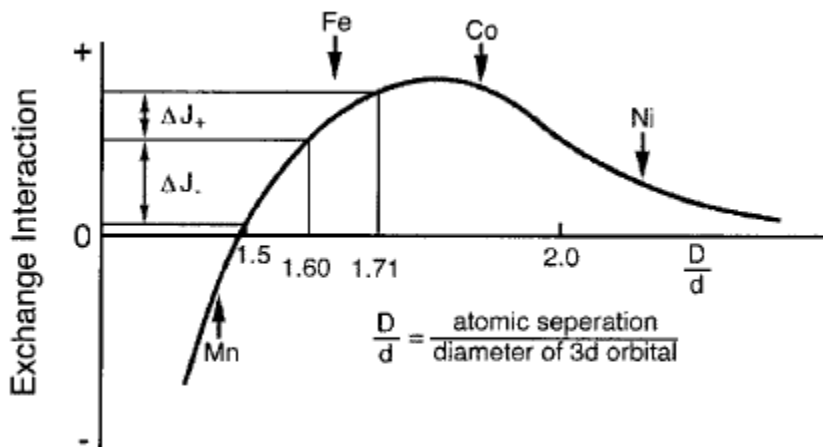
Το μοντέλο του Heisenberg εξετάζει το σιδηρομαγνητισμό και την αυθόρμητη μαγνήτιση υπό το πρίσμα των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων, προς ευθυγράμμιση των ροπών σε παράλληλη διαμόρφωση. Το μοντέλο του Heisenberg μπορεί να γενικευθεί στον υπολογισμό ατομικών ροπών διαφορετικού μεγέθους πχ. σε κράματα, και σε αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που δρουν στην ευθυγράμμιση των πλησιέστερων γειτονικών ροπών σε αντιπαράλληλη ή μη γραμμική διαμόρφωση. Στο μοντέλο του Heisenberg γίνεται η παραδοχή της πραγματοποίησης σύζευξης των ατομικών ροπών στα σημεία των πλησιέστερων γειτόνων (εξαιτίας του

διανύσματος της ροπής \mathbf{S}) και η ενέργεια που καθορίζει την έκβαση της διεργασίας δίνεται από την εξίσωση:

Για $J_{ex} > 0$ ευνοείται η παράλληλη ευθυγράμμιση των ροπών. Η ενέργεια ανταλλαγής αντικαθιστά την σταθερά του μέσου πεδίου Weiss.

Οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής θέτουν τη βάση των θερμοκρασιών Curie των σιδηρομαγνητικών κραμάτων. Διατομικές συζεύξεις ανταλλαγής μπορούν να υπολογιστούν από τις βασικές αρχές θεωρώντας ότι οι αλλαγές της ενέργειας σχετίζονται με την περιστροφή των μεμονωμένων ροπών του βασικού υλικού (host material). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μπορούν να χρησιμοποιηθούν, στα πλαίσια της θεωρίας του μέσου πεδίου, για τη εκτίμηση της θερμοκρασίας Curie. Μια εμπειρική περιγραφή των μεταβολών της ενέργειας ανταλλαγής μεταξύ διατομικών αποστάσεων αποτελεί η καμπύλη Bethe-Slater, μέσω της οποίας γίνεται περιγραφή της επίδρασης της κραμάτωσης στις θερμοκρασίες Curie. Στα στερεά μετάλλων μετάπτωσης η καμπύλη Bethe-Slater (Σχήμα 2.2) προβλέπει το μέγεθος της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής. Η αλληλενέργεια μεταξύ των ηλεκτρονίων και των αλληλεπιδράσεων Coulomb, καθώς και οι αρχές του Pauli καθορίζουν το μέγεθος της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής. Στη θεωρία μέσου πεδίου, η θερμοκρασία Curie σχετίζεται με την ενέργεια αλληλεπίδρασης ως εξής:

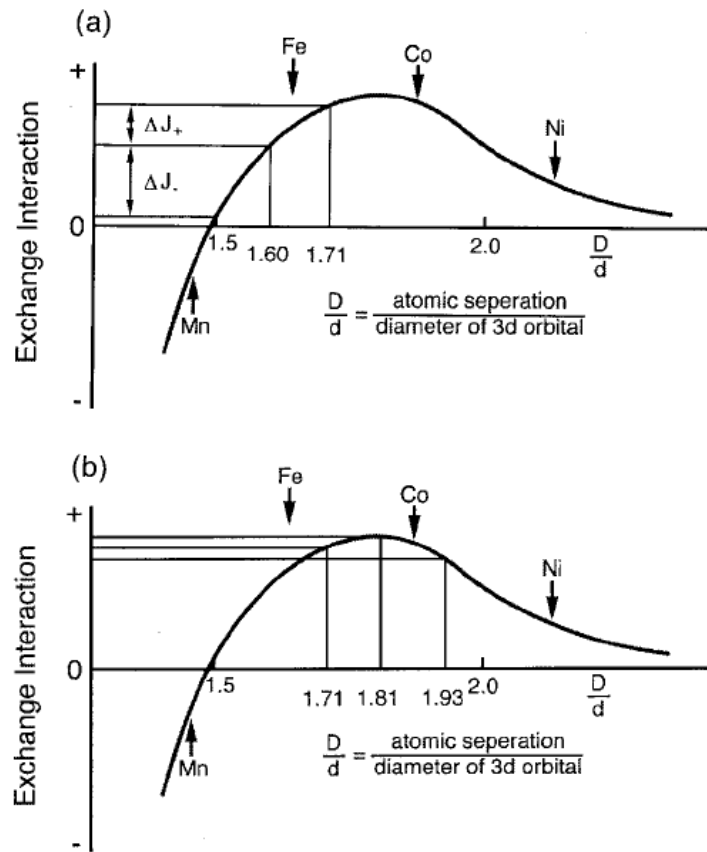
Όπου Z είναι ο αριθμός συνδιάταξης των πλησιέστερων γειτόνων και S είναι η συνολική γωνιακή ορμή των ροπών.



Σχήμα 2.2: Καμπύλη Bethe-Slater στην οποία φαίνεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης μαγνητικής ανταλλαγής ως συνάρτηση της διατομικής απόστασης (1)

Οι κραματικές επιδράσεις και οι επιδράσεις της αταξίας μπορούν να κατανοηθούν ποιοτικά με τη βοήθεια της εξίσωσης (2.7) και της καμπύλης Bethe-Slater. Από τη μορφή της καμπύλης Bethe-Slater και τις σχετικές θέσεις του Fe και Co πάνω στην καμπύλη, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η $M(T)$ στα κράματα με βάση το Co παραμένει σχετικά αμετάβλητη με την αταξία, συγκριτικά με τα κράματα που βασίζονται στο Fe. Στην άμορφη φάση οι διακυμάνσεις της δομής επιφέρουν διακυμάνσεις στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Αυτές με τη σειρά τους προκαλούν πτώση της μαγνήτισης ως προς τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Η συσχέτιση μεταξύ των διακυμάνσεων στις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής με τις διακυμάνσεις των διατομικών αποστάσεων μπορεί να προκύψει μέσω ανάπτυξης σειράς Taylor, όπου η αλληλεπίδραση ανταλλαγής δίνεται ως συνάρτηση της απόστασης από τον πλησιέστερο γειτονικό άτομο:

Από την εξίσωση (2.9) είναι εμφανές ότι τα κράματα με ενέργεια αλληλεπίδρασης J_{ex}^0 , τα οποία βρίσκονται κοντά στην κορυφή της καμπύλης Bethe-Slater (Σχήμα 2.3b) (πχ. Co, FeCo) δεν θα επιδεικνύουν ευαισθησία σε διακυμάνσεις της διατομικής απόστασης, καθώς $dJ/dx \sim 0$. Αντιθέτως, τα κράματα για τα οποία η J_{ex}^0 βρίσκεται μακριά από την κορυφή της καμπύλης (πχ κράματα Fe-και Ni για τα οποία $dJ/dx \neq 0$) θα επιδεικνύουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις διακυμάνσεις της διατομικής απόστασης (Σχήμα 2.3a). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κραματικές προσθήκες μετατοπίζουν την J_{ex}^0 αριστερότερα των τιμών που αντιστοιχούν στα στοιχεία (5), (4), (1) .



Σχήμα 2.3: Καμπύλες Bethe-Slater για κράματα που βασίζονται στο (α) Fe και για κράματα που βασίζονται στο (β) Co, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση των διακυμάνσεων των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής από τις διακυμάνσεις των διατομικών αποστάσεων. **(1)**

2.2.3 Μαγνητικές περιοχές και κινητικότητα μαγνητικών τοιχωμάτων

Στα σιδηρομαγνητικά υλικά υπάρχουν μακροσκοπικοί όγκοι, γνωστοί ως μαγνητικές περιοχές, όπου οι ατομικές, μαγνητικές περιοχές είναι προσανατολισμένες και οφείλονται στο εσωτερικό (Weiss) πεδίο ή εναλλακτικά στη αλληλεπίδραση σιδηρομαγνητικής ανταλλαγής. Ο μακροσκοπικός όγκος ενός τυπικού, μαγνητικού υλικού αποτελείται από πολλές περιοχές. Καθεμία εκ των περιοχών έχει αυθόρμητη μαγνήτιση, μεγέθους M_s . Όταν απουσιάζει εξωτερικό, μαγνητικό πεδίο, τα διανύσματα μαγνήτισης προσανατολίζονται διαφορετικά μεταξύ των περιοχών. Εάν ληφθεί το μέσο διάνυσμα μαγνήτισης πολλών περιοχών, τότε η μαγνήτιση του δείγματος θα είναι μηδενική. Η διαδικασία μαγνήτισης περιλαμβάνει ανάπτυξη των περιοχών που είναι ευνοϊκά προσανατολισμένες προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο εις βάρος εκείνων που δεν είναι (6).

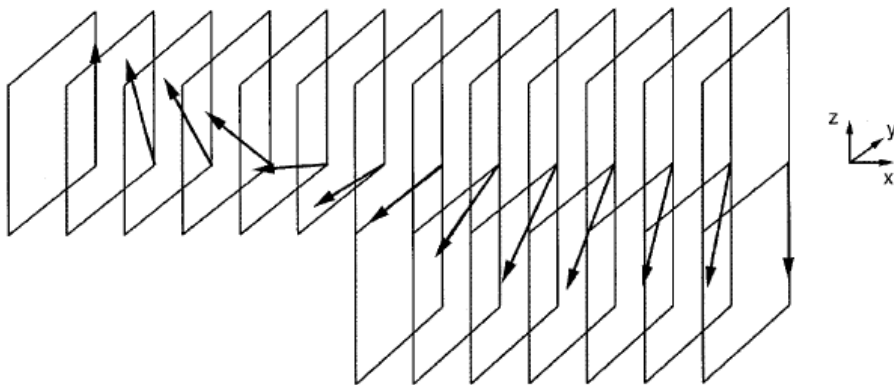
Η ύπαρξη πέραν της μίας περιοχών απαιτεί την ύπαρξη μιας μεταβατικής ζώνης μεταξύ των περιοχών, γνωστό ως μαγνητικό τοίχωμα, με την οποία σχετίζεται ένα ποσό θετικής ενέργειας. Ο τελικός αριθμός και το μέγεθος των μαγνητικών περιοχών σε ένα δείγμα καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ του όγκου, της

μαγνητοστατικής ενέργειας και της ενέργειας των μαγνητικών τοιχωμάτων. Στα μαλακά, μαγνητικά υλικά ο καθοριστικός παράγοντας του σχήματος της καμπύλης μαγνήτισης είναι η κίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων. Η ενέργεια του τοιχώματος ανά μονάδα επιφανείας μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα της ενέργειας ανισοτροπίας και της ενέργειας ανταλλαγής:

όπου η ενέργεια ανισοτροπίας ανά μονάδα όγκου K , πολλαπλασιάζεται με τον όγκο που περιέχεται στο μαγνητικό τοίχωμα $A_w \delta_w$ και διαιρείται με το εμβαδόν της διατομής, έτσι ώστε να προκύψει η ενέργεια ανισοτροπίας ανά μονάδα επιφανείας:

όπου $\delta_w = N_p \alpha$ (α είναι η παράμετρος πλέγματος στη διεύθυνση περιστροφής και N είναι ο αριθμός των επιπέδων για τα οποία λαμβάνει χώρα η περιστροφή) είναι το πάχος του τοιχώματος. Κατά συνέπεια, η ενέργεια του τοιχώματος ανά μονάδα επιφανείας γ_{wall} μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην ενέργεια ανταλλαγής που καταναλώνεται για την περιστροφή των μαγνητικών, διπολικών ροπών σε ένα τοίχωμα 180° , όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Περιστροφή των ατομικών, μαγνητικών διπολικών ροπών σε ένα τοίχωμα 180° (Bloch) ενός σιδηρομαγνητικού υλικού. **(1)**

Το βέλτιστο πάχος του μαγνητικού τοιχώματος προσδιορίζεται μέσω παραγώγισης του γ_w ως προς το δ_w :

Απ' όπου προκύπτει:

$$\frac{L_{ex}}{d} = \frac{K_1}{2\pi M_s^2}$$

Ένα άλλο σημαντικό μέγεθος είναι η μέγιστη απόσταση στην οποία παρατηρείται εξασθένηση της διατάραξης από την μεταβολή μίας ροπής σε ένα μαγνητικό υλικό. Αυτή απόσταση ονομάζεται σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής L_{ex} , και εκφράζεται μέσω της σχέσης

$$L_{ex} = \frac{2\pi M_s}{K_1}$$

Το σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής για σιδηρομαγνητικά κράματα με βάση το Fe ή το Co είναι $\sim 3\text{nm}$. Ο λόγος του μήκους ανταλλαγής προς τον όρο δ_w/π είναι η αδιάστατη παράμετρος κ , που αντιστοιχεί στην παράμετρο μαγνητικής σκληρότητας:

$$\kappa = \frac{L_{ex}}{\delta_w/\pi}$$

Για σκληρά, μαγνητικά υλικά η παράμετρος κ βρίσκεται στην τάξη της μονάδας και, κατά συνέπεια, γίνεται εμφανές ότι η διαφορά μεταξύ του σιδηρομαγνητικού μήκους ανταλλαγής και του πλάτους του τοιχώματος είναι μικρή. Στα μαλακά μαγνητικά υλικά, όπου η παράμετρος K_1 προσεγγίζει το μηδέν, η παράμετρος κ αποκλίνει αρκετά από τη μονάδα.

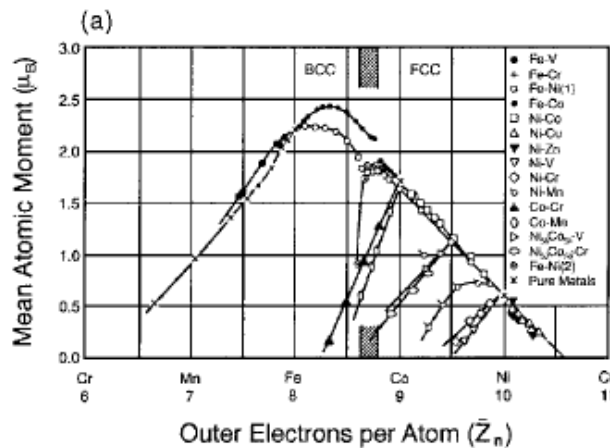
Οι μαγνητικές ιδιότητες, που παρουσιάζουν ευαισθησία στη δομή, μπορεί να εξαρτώνται από τη συγκέντρωση ατελειών, τις ακαθαρσίες, τις δευτερεύουσες φάσεις, τη θερμική προϋστορία κλπ. Σε υλικά με πολλές μαγνητικές περιοχές, η ενέργεια της πυκνότητας των μαγνητικών τοιχωμάτων που δίνεται από την εξίσωση:

μεταβάλλεται χωρικά ως αποτέλεσμα των τοπικών μεταβολών των ιδιοτήτων εξαιτίας των χημικών μεταβολών, ατελειών κλπ. Για ένα μαγνητικό τοίχωμα, θα είναι επιθυμητό να τοποθετηθεί σε περιοχές όπου η παράμετρος μαγνητικής τάξης καταπνίγεται πχ. σε σημεία αγκύρωσης. Το γεγονός ότι οι αλλαγές στην επαγωγή, σε υλικά μεγάλης διαπερατότητας, πραγματοποιούνται με κίνηση των

μαγνητικών τοιχωμάτων, καθιστά επιθυμητό τον περιορισμό της μεταβολής του $\gamma(x)$ (αγκύρωση). Η παραπάνω πρόταση αποτελεί «κλειδί» για την βελτιστοποίηση των μαλακών, μαγνητικών υλικών.

2.3 Ενδογενείς μαγνητικές ιδιότητες των άμορφων κραμάτων

Οι πιο σημαντικές μεταβολές των μαγνητικών, διπολικών ροπών των άμορφων κραμάτων έγκεινται, κυρίως, στη χημική σύσταση των κραμάτων και λιγότερο στην αταξία της δομής τους. Η επίδραση της χημικής σύστασης των άμορφων κραμάτων στις διπολικές, μαγνητικές ροπές και κατά συνέπεια στη μαγνήτιση απεικονίστηκε, αρχικά, μέσω της καμπύλης Slater-Pauling (Σχήμα 2.5), στην οποία απεικονίζεται η μεταβολή της μέσης, ατομικής, μαγνητικής, διπολικής ροπής ως συνάρτηση της σύστασης των κραματικών συστημάτων μετάλλων μετάπτωσης. Πλέον, καθίσταται δυνατή η ποσοτική προσέγγιση, πέρα από την ποιοτική, μέσω της ύπαρξης πλήθους εμπειρικών μοντέλων. Ένα παράδειγμα των παραπάνω εμπειρικών μοντέλων αποτελεί αυτό του Friedel, που έχει σχεδιαστεί για κράματα των μετάλλων μετάπτωσης και προσφέρει μια λεπτομερή περιγραφή της πυκνότητας των καταστάσεων $g(e)$ των d-ηλεκτρονίων στα μέταλλα μετάπτωσης. Στο μοντέλο Friedel, η πυκνότητα των καταστάσεων των ζωνών των d-ηλεκτρονίων, για πλάτος ζώνης W προσεγγίζεται από μια σταθερά. Αυτή η προσέγγιση οδηγεί στην εξομάλυνση συνθετότερων πυκνοτήτων καταστάσεων, παραμετροποιώντας τις σε όρους της σταθεράς $g(e)$ και του πλάτους της ζώνης W .



Σχήμα 2. 5: Καμπύλη Slater-Pauling για κράματα μετάλλων μετάπτωσης

Σε αραιά διαλύματα, όπου τα άτομα του διαλύματος έχουν διαφορά σθένους $\Delta Z \leq 1$, μπορεί να εφαρμοστεί η θεωρία των άκαμπτων ζωνών (Σχήμα 2.6) για την εξήγηση των κραματικών επιδράσεων στη μαγνητική ροπή. Η θεωρία των άκαμπτων ζωνών προϋποθέτει ότι το σχήμα της d-ζώνης δεν μεταβάλλεται με την κραμάτωση. Σε αυτό το μοντέλο η μαγνητική ροπή του διαλύτη (της μήτρας του κράματος) είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση. Για τα άτομα που

βρίσκονται σε διάλυση αναμένεται μείωση της μαγνητικής ροπής κατά ΔZ_{μ_B} . Η προκύπτουσα μέση μαγνητική ροπή για κάθε άτομο του διαλύματος (διαλύτη και διαλυμένης ουσίας), τελικά, είναι η σταθμισμένη μέση τιμή που προέκυψε για τα άτομα της μήτρας και για τα διαλυμένα άτομα:

$$(2.18)$$

Όπου C είναι η συγκέντρωση του διαλύματος και ΔZ είναι η διαφορά σθένους μεταξύ των ατόμων του διαλύτη και των ατόμων προς διάλυση. Η παραπάνω σχέση είναι η βάση της εξήγησης της καμπύλης Slater-Pauling για $\Delta Z=1$.

Στην περίπτωση που οι προσμείξεις ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία εισάγουν μεγάλες διαταραχές, ο Friedel προτείνει ένα μοντέλο μιας κατάστασης εικονικών δεσμών (virtual bound state:VBS) για την εξήγηση της μη συμμόρφωσης με την εξίσωση (2.18). Το μοντέλο VBS του Friedel προβλέπει την αφαίρεση μιας δέσμιας κατάστασης από την d-ζώνη στην οποία βρίσκεται η πλειοψηφία των spin και μετακίνηση της σε υψηλότερα επίπεδα ενέργειας (για $\Delta Z \geq 2$). Καθώς η VBS μετακινείται πάνω από το επίπεδο Fermi, προβλέπεται μια δραματική αλλαγή της μαγνητικής ροπής, αφού τα ηλεκτρόνια της VBS θα βρεθούν μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου πριν ήταν άδειες καταστάσεις spin μειονότητας. Σε αυτό το σημείο κάθε επιπλέον άτομο του διαλύματος που προστίθεται μια VBS κατάσταση 3d spin πλειονότητας θα αδειάσει (θα μεταφερθεί) σε μια μη κατειλημμένη 3d κατάσταση spin μειονότητας. Συνεπώς, η αλλαγή της μέσης μαγνητικής ροπής προβλέπεται να είναι:

$$(2.19)$$

Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι το μοντέλο VBS μπορεί να προβλέψει μείωση της μαγνητικής ροπής ίση με $-6\mu_B$ για τις προσθήκες V ή Nb σε Co. Πιο σύγχρονα μοντέλα για τη μείωση της μαγνητικής ροπής ως συνάρτηση της χημικής σύστασης βασίζονται στους δεσμούς συνδιάταξης και στη θεωρία του μαγνητικού σθένους του Malozemoff. Η προσέγγιση του μαγνητικού σθένους προϋποθέτει την επίδραση της κραμάτωσης στη μέση διπολική ροπή των ισχυρών σιδηρομαγνητών, στους οποίους το επίπεδο Fermi E_F βρίσκεται είτε στη ζώνη των spin μειονότητας, είτε, στη ζώνη των spin πλειονότητας, είτε, και στις δύο. Η παραπάνω θεωρία εισάγει σημαντικές απλοποιήσεις όσον αφορά τη μείωση της ροπής που οφείλεται στην επίδραση προερχόμενη από την κραμάτωση. Στο μοντέλο του μαγνητικού σθένους το χημικό σθένος Z ενός κράματος ορίζεται, απλά, ως το άθροισμα των spin πλειονότητας και spin μειονότητας ηλεκτρονίων στο κράμα:

Η μαγνητική διπολική ροπή του κράματος ορίζεται τότε ως:

Σε μονάδες μαγνητόνων του Bohr. Όσον αφορά τα μέταλλα μετάπτωσης μπορούν να διαιρεθούν σε εκείνα των d-ηλεκτρονίων και σε εκείνα των s-ηλεκτρονίων αντίστοιχα, ώστε να ισχύει:

Για ισχυρούς σιδηρομαγνήτες (πχ Co και Ni) με πλήρεις τις ζώνες πλειονότητας ισχύει ότι:

Το μαγνητικό σθένος εξαιτίας της πόλωσης των d-ηλεκτρονίων είναι:

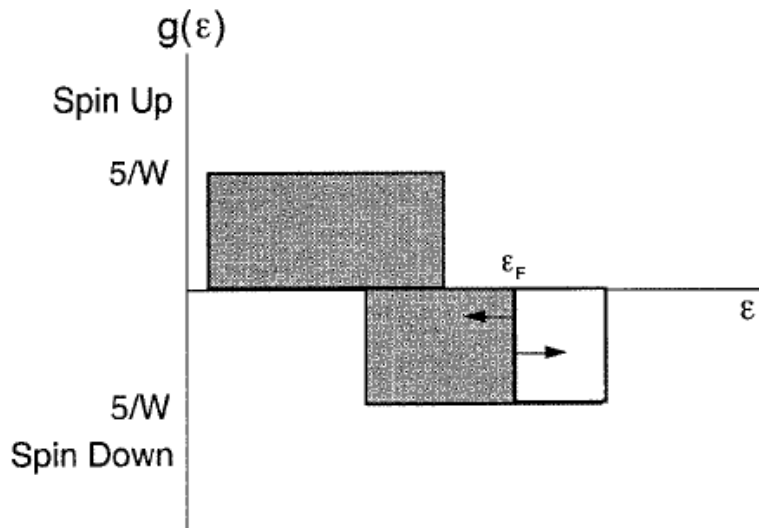
Και η μαγνητική ροπή για τους ισχυρούς σιδηρομαγνήτες είναι ίση με:

Υποδεικνύοντας ότι οι κραματικές επιδράσεις στην μαγνητική διπολική ροπή μπορούν να προσδιοριστούν από τις μεταβολές στα ηλεκτρόνια sp.

Ένα άλλο σημαντικό μοντέλο που αφορά τη μείωση της ροπής και πρωτοεφαρμόστηκε στα συστήματα μετάλλου μετάπτωσης-μεταλλοειδούς στοιχείου (TM:Transition Metal-M:Metalloid) είναι το λεγόμενο μοντέλο συνδιάταξης δεσμών (coordination bonding model). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο η μείωση της ροπής μελετάται υπό το πρίσμα της πολωμένης d-κατάστασης, η οποία ανήκει μόνο στο μέταλλο μετάπτωσης για κάθε δεσμό μετάλλου μετάπτωσης-μεταλλοειδούς στοιχείου που σχηματίζεται. Αυτό το μοντέλο προβλέπει ότι η μέση διπολική ροπή του κράματος δίνεται από τη σχέση:

όπου M είναι το μεταλλοειδές στοιχείο, TM είναι το μέταλλο μετάπτωσης, x είναι η σύσταση του κράματος $TM_{1-x}M_x$ και Z_M είναι ο αριθμός συνδιάταξης του M από άτομα TM.

Τα παραπάνω εμπειρικά μοντέλα είναι ιδιαίτερος ελκυστικά, καθώς προσφέρουν τη δυνατότητα πρόβλεψης της μαγνητικής ροπής. Απώτερος στόχος είναι η πρόβλεψη των κραματικών επιδράσεων στις ενδογενείς, μαγνητικές ιδιότητες των άμορφων κραμάτων, που είναι σημαντικές εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού μη μαγνητικών στοιχείων που πρέπει να προστεθούν για το σχηματισμό υάλου (1).



Σχήμα 2.6: Απεικόνιση άκαμπτων ζωνών μη συμπληρωμένων d-ζωνών ως αποτέλεσμα της κραμάτωσης (1).

2.4 Εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες- Μαγνητική ανισοτροπία και μαγνητοσυστολή

2.4.1 Μαγνητική ανισοτροπία

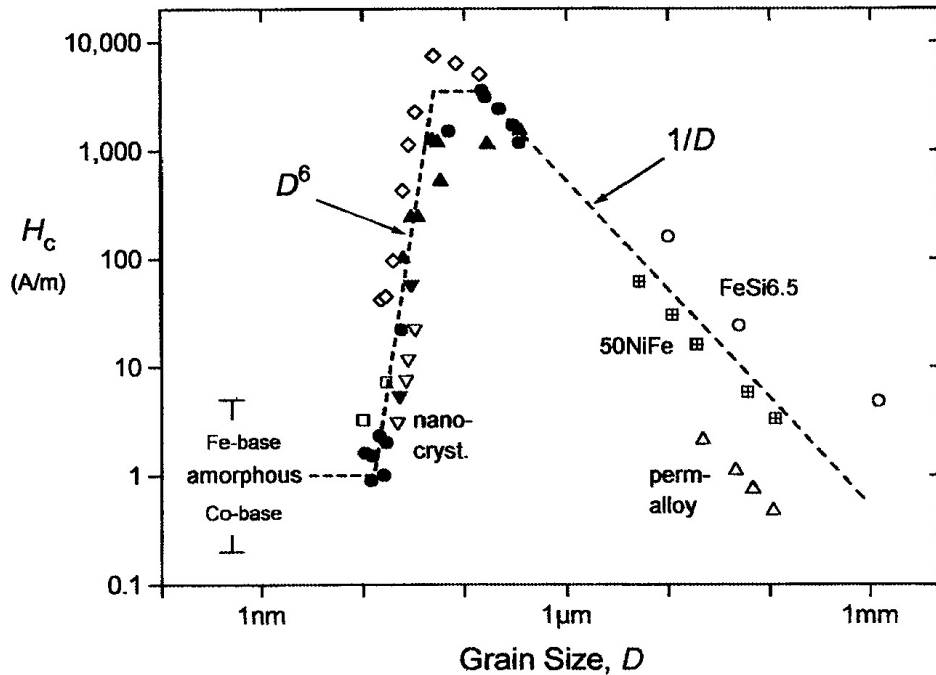
Τα ιδανικά, άμορφα κράματα θα έπρεπε μακροσκοπικά να ήταν πλήρως ιστροπικά. Στην πραγματικότητα κάτι τέτοιο δεν ισχύει για μια πληθώρα λόγων. Ο έλεγχος της ανισοτροπίας είναι το κλειδί για τη βελτιστοποίηση των μαλακών, μαγνητικών ιδιοτήτων ενός σιδηρομαγνητικού υλικού και έγκειται στην ελαχιστοποίηση των συνιστωσών της μαγνητικής ανισοτροπίας. Ο έλεγχος, βέβαια, της ανισοτροπίας απαιτεί την κατανόηση της προέλευσής της. Η προέλευση της ανισοτροπίας στα πολυκρυσταλλικά υλικά βρίσκεται στην κρυσταλλική δομή και στην ενδογενή ευθυγράμμιση της μαγνητικής ροπής σε προτιμώμενους (εύκολους), κρυσταλλογραφικούς άξονες (7), (5). Η μελέτη της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, τόσο στα άμορφα, όσο και στα νανοκρυσταλλικά υλικά έχει την βάση της στην ιδέα της τυχαίας, τοπικής ανισοτροπίας. Η αρχική βάση αυτού του μοντέλου έγκειται στην εξαγωγή του μέσου όρου των τυχαία προσανατολισμένων, τοπικών αξόνων ανισοτροπίας. Μέσω του μοντέλου τυχαίας ανισοτροπίας μπορεί να υπολογιστεί η πραγματική μαγνητική ανισοτροπία από τη στατιστική άθροιση της μαγνητοκρυσταλλικής

ανισοτροπίας. Στην «ως-χυτεύτηκε» κατάσταση, οι εσωτερικές τάσεις είναι μη μηδενικές, καθώς η ψύξη της ταινίας κατά την παραγωγή είναι μη ομογενής. Το τμήμα της ταινίας που πάγωσε πρώτο υφίσταται θλίψη. Όταν η μαγνητοσυστολή του κράματος είναι μη μηδενική, οι παραπάνω εσωτερικές τάσεις προκαλούν την ανάπτυξη τοπικών ανισοτροπιών. Οι τοπικές ανισοτροπίες μπορούν να εξαλειφθούν, ως ένα βαθμό, με ανόπτηση (5).

Η στατιστική άθροιση της τοπικής ανισοτροπίας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέχρι μία μέγιστη απόσταση, η οποία αναφέρθηκε προηγούμενα και δεν είναι άλλη από το σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής, L_{ex} .

Στα πολυκρυσταλλικά υλικά, όπου τα μεγέθη κόκκων ξεπερνούν το σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής κατά πολλές τάξεις μεγέθους, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία καθορίζει τη διαδικασία μαγνήτισης, η οποία ακολουθεί τον εύκολο άξονα μαγνήτισης κάθε κόκκου. Σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος κόκκου επηρεάζει τη μαγνητική σκλήρυνση σε σχέση με το πάχος των μαγνητικών τοιχωμάτων. Τα όρια κόκκων λειτουργούν ως σημεία αγκύρωσης των μαγνητικών τοιχωμάτων, καθιστώντας την μαγνητική σκλήρυνση στα λεπτόκοκκά υλικά εντονότερη. Στο Σχήμα 2.7 απεικονίζεται η εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου από το μέγεθος κόκκου.

Εάν η απόσταση των χημικών ή δομικών διακυμάνσεων στα άμορφα υλικά συμβολιστεί ως l_s (αυτό θα είναι της τάξης των 10 \AA για τυπικά άμορφα υλικά), τότε για τα μαλακά μαγνητικά υλικά θα ισχύει ότι $L_{ex} \gg l_s$ και η στατιστική άθροιση του $K_1(r)$ για ένα όγκο $\sim L_{ex}^3$ μπορεί να δικαιολογηθεί. Κατά μήκος μιας τυχαίας διαδρομής διαμέσου του όγκου L_{ex}^3 , η $K_1(r)$ μειώνεται σε κλίμακα $(L_{ex}/l_s)^{3/2}$, προσεγγίζοντας την πραγματική ανισοτροπία K_{eff} . Αυτή η κλιμάκωση είναι υπεύθυνη για την σημαντική μείωση της μαγνητικής ανισοτροπίας στα άμορφα κράματα. (1)

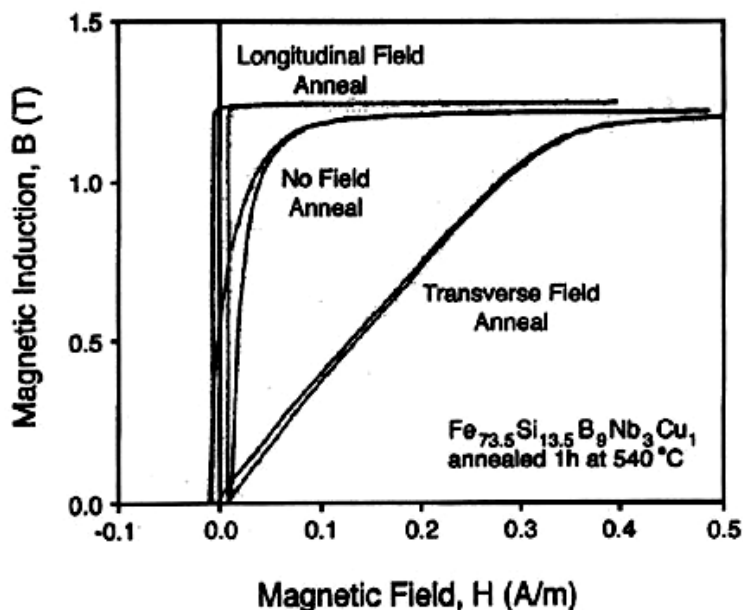


Σχήμα 2.7: Εξάρτηση του συνεκτικού πεδίου H_c μαλακών μαγνητικών υλικών από το μέσο μέγεθος κόκκου (7)

2.4.1.1 Ανισοτροπία επαγόμενη από πεδίο (Field-induced anisotropy)

Η ανόπτηση των άμορφων κραμάτων, ταυτόχρονα με την επιβολή μαγνητικού πεδίου, επάγει ανισοτροπία στην κατεύθυνση της εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου. Σε αυτό το φαινόμενο ιδιαίτερη επίδραση έχει η κατευθυνόμενη διάταξη των ατόμων των μετάλλων μετάπτωσης, όπως στα κρυσταλλικά κράματα. Για την εξήγηση της ανισοτροπίας λόγω επιβολής μαγνητικού πεδίου κατά την ανόπτηση, είναι απαραίτητη η εισαγωγή της έννοιας της ψευδο-διπολικής ανισοτροπίας ανταλλαγής.

Μικρή επαγόμενη ανισοτροπία παρατηρείται και σε μεταλλικά γυαλιά με ένα μόνο είδος μετάλλου μετάπτωσης, όπως τα $Fe_{80}P_{13}C_7$ και $Fe_{80}B_{20}$. Η προέλευση αυτής της ανισοτροπίας μπορεί να οφείλεται, είτε στην κατευθυνόμενη τάξη μικρής εμβέλεια μεταξύ μετάλλου και μεταλλοειδούς στοιχείου, είτε στην ασύμμετρη κατανομή της ατομικής κλίμακας ανισοτροπίας (1), (5).



Σχήμα 2.8: Βρόχοι υστέρησης για κράματα FINEMET χωρίς και με παρουσία πεδίου ανόπτησης (1)

2.4.1.2 Ανόπτηση επαγόμενη από παραμόρφωση

Η πλαστική παραμόρφωση μπορεί να επάγει μαγνητική ανισοτροπία. Στην περίπτωση της πλαστικής παραμόρφωσης κραμάτων μηδενικής μαγνητοσυστολής, η ανισοτροπία οφείλεται στις ανομοιογενείς εσωτερικές τάσεις, προερχόμενες από την παραμόρφωση και από την ανισοτροπία σχήματος λόγω της παραμόρφωσης της επιφάνειας. Η ανισοτροπία που προέρχεται από πλαστική παραμόρφωση μπορεί να επαλειφθεί με τη διαδικασία της ανόπτησης. Για το προηγούμενο είδος ανισοτροπίας, η ωθούσα δύναμη είναι η ψευδο-διπολική ροπή, ενώ, στην ανισοτροπία που προκαλείται από την πλαστική παραμόρφωση, ωθούσα δύναμη είναι η ενέργεια μηχανικής παραμόρφωσης. Γενικά, η ανισοτροπία λόγω πλαστικής παραμόρφωσης είναι μεγαλύτερη από την ανισοτροπία λόγω επιβολής μαγνητικού πεδίου κατά την ανόπτηση (5).

2.4.1.3 Ανισοτροπία επαγόμενη από ανομοιογένεια

Η γεωμετρική ανομοιογένεια ή η ανομοιογένεια της σύστασης μπορεί να προκαλέσει ανισοτροπία. Η προέλευση αυτού του είδους ανισοτροπίας δεν είναι αποσαφηνισμένη, αλλά μπορεί να οφείλεται στις ανομοιογένειες της επιφάνειας που προκύπτουν κατά τη παραγωγή των ταχέως ψυχομένων υλικών από τη φάση του τήγματος (5).

2.4.2 Συνεκτικό πεδίο και διαπερατότητα

2.4.2.1 Συνεκτικό πεδίο σε μαγνητοσυστολικά, κράματα που έχουν ως βάση μέταλλο μετάπτωσης

Η προέλευση της συνεκτικότητας στα κράματα με βάση μέταλλο μετάπτωσης είναι αρκετά σύνθετη. Στην περίπτωση των μαγνητοσυστολικών κραμάτων, η συνεκτικότητα μπορεί να αποδοθεί σε δύο κύριους παράγοντες: Ο πρώτος είναι η επίδραση της επιφάνειας και ο δεύτερος είναι οι εσωτερικές τάσεις. Οι επιφάνειες των άμορφων ταινιών είναι, συνήθως, ανομοιομορφες και έτσι τα μαγνητικά τοιχώματα έχουν την τάση να εγκλωβιστούν σε περιοχές μικρής διατομής, έχοντας ως αποτέλεσμα συνεκτικό πεδίο της τάξης 1-10 $2mOe$. Το μέγεθος αυτής της επίδρασης μπορεί να εκτιμηθεί από το πάχος της ταινίας, υποθέτοντας ότι οι συνθήκες της επιφάνειας δεν εξαρτώνται από το πάχος, καθώς η επίδραση αυτή πρέπει να είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους. Η επίδραση αυτή δεν μπορεί να εξαλειφθεί με ανόπτηση, εξαρτάται από τις διαδικασίες παραγωγής και η συμβολή της στο συνεκτικό πεδίο είναι μεγάλη. Οι μικροσκοπικές, εσωτερικές τάσεις αλληλεπιδρούν με τα μαγνητικά τοιχώματα, μέσω της μαγνητοσυστολής, και είναι ο κύριος, καθοριστικός παράγοντας της συνεκτικότητας. Η παραπάνω πρόταση επιβεβαιώνεται από την εξάρτηση της συνεκτικότητας από τη σύσταση (το H_c παρουσιάζει ελάχιστο για $\lambda_s=0$), ενώ η διαπερατότητα είναι γραμμική συνάρτηση του επιβαλλόμενου πεδίου. Η ανόπτηση προκαλεί κάποια μείωση στην τιμή του H_c , ενώ, η μηχανική παραμόρφωση αυξάνει κατά πολύ το συνεκτικό πεδίο (2) (5).

2.4.2.2 Συνεκτικό πεδίο και διαπερατότητα σε κράματα με μηδενική μαγνητοσυστολή

Στα κράματα με μηδενική μαγνητοσυστολή η επίδραση των εσωτερικών τάσεων είναι απύσαστα και, ως εκ τούτου το συνεκτικό πεδίο, γενικά, είναι χαμηλό (συνήθως, μερικά mOe), καθιστώντας τα ελκυστικά για εφαρμογές υψηλής διαπερατότητας. Πέραν της επίδρασης της επιφάνειας, το συνεκτικό πεδίο και η διαπερατότητα επηρεάζονται από την επαγόμενη ανισοτροπία και από την επίδραση του «permeability after-effect». Η διαπερατότητα χαμηλού πεδίου είναι αντιστρόφως ανάλογη από την επαγόμενη ανισοτροπία, με το συντελεστή αναλογίας να διαφέρει μεταξύ των πεδίων που επιβάλλονται παράλληλα και κάθετα στον εύκολο άξονα μαγνήτισης. Η επίδραση του «permeability after-effect» στο συνεκτικό πεδίο είναι πολύ σημαντική και δεν υπάρχουν, μέχρι στιγμής, ποσοτικές εκτιμήσεις της επίδρασής του (5).

2.4.2.3 Συνεκτικό πεδίο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, κραμάτων που βασίζονται σε σπάνιες γαίες

Ορισμένα, άμορφα, κράματα που έχουν ως κύριο συστατικό στοιχείο κάποια σπάνια γαία, παρουσιάζουν μεγάλο συνεκτικό πεδίο της τάξης των 30 kOe σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ είναι σχεδόν αμελητέο σε θερμοκρασία δωματίου (2).

2.5 Η επίδραση της χημικής σύστασης του κράματος στις μαγνητικές ιδιότητες

Οι παράγοντες που συντελούν στη σύνθεση άμορφων μαγνητικών κραμάτων, διαφοροποιούνται και, συχνά, αντιτίθενται σε εκείνους που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν για τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην χρήση τυπικών προσθέτων για το σχηματισμό υάλου, τα οποία έχουν αρνητική επίδραση στις μαγνητικές ιδιότητες, όπως στη μαγνήτιση κορεσμού και στη θερμοκρασία Curie. Παράγοντες που λαμβάνονται υπ' όψιν για το σχηματισμό υάλου σε διμερή συστήματα είναι οι εξής: η θερμοκρασία και η σύσταση της ευτηκτικής αντίδρασης, οι τελικές φάσεις δεξιά και αριστερά της ευτηκτικής σύστασης, η κλίση της liquidus ως συνάρτηση της σύστασης κλπ. Επίσης, διαφορετικές είναι και οι θεωρήσεις που γίνονται περί χημείας των κραμάτων όσον αφορά τη σύνθεση άμορφων κραμάτων, συμπαγών-άμορφων κραμάτων και άμορφων προδρόμων που προορίζονται για νανοκρυστάλλωση. Παρ' όλα αυτά, μπορεί να γίνουν γενικές παρατηρήσεις που προσφέρουν διαφώτιση στο σχεδιασμό μαγνητικών κραμάτων. Μερικές από αυτές είναι:

- i. Οι κραματικές προσθήκες, που δεν παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες, θα μειώσουν τον μέσο αριθμό μαγνητικών, διπολικών ροπών και κυρίως αν υπάρχει ισχυρός, χημικός δεσμός μεταξύ του μετάλλου μετάπτωσης και του δεύτερου συστατικού (όπως στην περίπτωση των TL-M συστημάτων). Συνεπώς, είναι επιθυμητό η ευτηκτική σύσταση να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο καθαρό TL ώστε να διατηρηθεί η υψηλή μαγνήτιση. Τα συστήματα TL-TE έχουν χαμηλότερες ευτηκτικές συστάσεις συγκριτικά με τα συστήματα TL-M. Σε τυπικές μεταλλικές υάλους η ευτηκτική σύσταση TL-M βρίσκεται κοντά στο 20% at M και επαγωγή που να ξεπερνά το 1,3T δεν είναι εφικτή.
- ii. Μια δεύτερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι η εξής: Στα συστήματα TL-M και TL-TE, η πρώτη αντίδραση κρυστάλλωσης είναι αυτή του μετάλλου μετάπτωσης και λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες κοντά στους 500°C ανάλογα με τη χημική σύσταση. Η θερμοκρασία της 1^{ης} κρυστάλλωσης αντιστοιχεί στο ανώτερο θερμοκρασιακό όριο χρήσης ενός άμορφου υλικού. Η δεύτερη κορυφή κρυστάλλωσης, που εμφανίζεται κατά την παραγωγή νανοκρυσταλλικών υλικών από άμορφους προδρόμους, αντιστοιχεί ουσιαστικά στην τελική φάση του TL-TE ή/και TL-M. Αυτή η φάση έχει αρνητική επίδραση και μειώνει τη μαγνητική διαπερατότητα λόγω αγκύρωσης στα μαγνητικά τοιχώματα. Η θερμοκρασία της δεύτερης κορυφής κρυστάλλωσης αναπαριστά το ανώτερο όριο χρήσης των νανοκρυσταλλικών υλικών. Σε αρκετά

συστήματα TM-TE το πρώτο γεγονός κρυστάλλωσης αποφέρει νανοκρυστάλλους μιας μαλακής, μαγνητικής φάσης (α -Fe, α -Co, α -FeSi, ή α' ή FeCo) περιβαλλόμενους από άμορφη, διακρυσταλλική φάση. Η σύσταση της διακρυσταλλικής, άμορφης φάσης είναι, επίσης, σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό της τελικής σταθερότητας των μαγνητικών ιδιοτήτων.

- iii. Περαιτέρω θεωρήσεις σχετικά με το σχεδιασμό των άμορφων κραμάτων είναι οι προσθήκες άλλων συστατικών (π.χ Cu) που παρέχουν πολλά σημεία φύτρωσης για το γεγονός της 1^{ης} κρυστάλλωσης. Προσθήκη μικρού ποσοστού Cu στα κράματα έχει αποδειχτεί ότι μειώνει την θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Οι παραπάνω παράγοντες, που βασίζονται στην επίδραση της σύστασης του κράματος στις ενδογενείς και εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες, πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν και να εξετάζονται παράλληλα με τους παράγοντες που ελέγχουν τη μικροδομή και βελτιστοποιούν τις λοιπές ιδιότητες του τελικού προϊόντος (1) (5) (2).

Βιβλιογραφία

1. **Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin.** Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. s.l. : Pergamon, 1998. Τόμ. Progress in Materials Science 44.
2. **Chen, H. S.** Glassy metals. 1980 Rep. Prog. Phys. 43 353, IOP Science.
3. **Kasap, S.O.** Άρχες Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2004.
4. **Χριστοφόρου, Ευάγγελος.** Σημειώσεις Μαγνητικών και Υπεραγωγικών Υλικών. 2007.
5. **T.Egami.** Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications. Rep. Prog. Phys., 1984, Τόμ. Vol 47.
6. **D., Jiles.** Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Chapman and Hall London.
7. **Κεπατσόγλου, Δέσποινα-Μαρία.** Νέα νανοκρυσταλλικά υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Διδακτορική Διατριβή. Σεπτέμβριος 2006.
8. **Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin.** Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. s.l. : Pergamon, 1998. Τόμ. Progress in Materials Science 44.

Κεφάλαιο 3

3. Τεχνολογικές εφαρμογές των άμορφων υλικών

3.1 Εισαγωγή

Οι παρούσες, καθώς και οι μελλοντικές, εφαρμογές των άμορφων μαγνητικών κραμάτων αποτελούν ένδειξη του εύρους των δυνατοτήτων χρήσης αυτών των υλικών. Η μελέτη των ιδιοτήτων των άμορφων υλικών προσανατολίστηκε, από την αρχή, στην εφαρμογή τους στον τομέα της ηλεκτρονικής. Πιο συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον στράφηκε στα χαρακτηριστικά που διαθέτουν όσον αφορά τη μαγνητική διαπερατότητα, τη μαγνήτιση κορεσμού, τις μαγνητοελαστικές ιδιότητες και τις απώλειες ισχύος.

Για οποιαδήποτε κατηγορία εφαρμογών, η κατανόηση της βασικής φυσικής διευκολύνει την προσπάθεια σχεδιασμού του κράματος (χημική σύσταση και θερμοκή κατεργασία) οδηγώντας στη βελτιστοποίηση της επίδοσής τους.

3.2 Εφαρμογές υψηλής διαπερατότητας

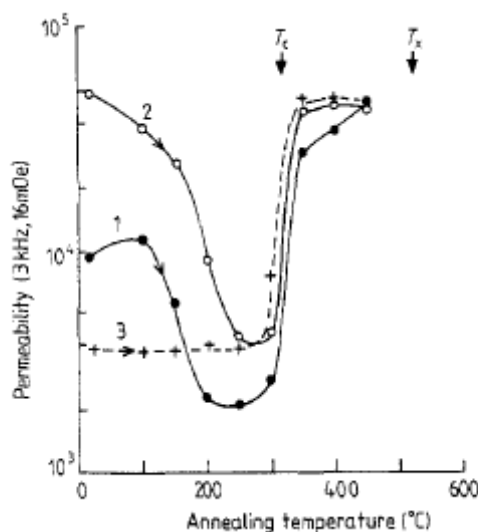
3.2.1 Χημική σύσταση του κράματος

Για τις εφαρμογές όπου υπάρχει η απαίτηση της υψηλής διαπερατότητας και ταυτόχρονα του μικρού όγκου του υλικού, κρίνεται επιβεβλημένη η χρήση κραμάτων με μηδενική μαγνητοσυστολή. Στην περίπτωση που η μαγνητοσυστολή δεν είναι μηδενική, οι ανομοιογένειες που προκαλούν οι εσωτερικές τάσεις αυξάνουν την συνεκτικότητα και την ανελαστικότητα με αποτέλεσμα και την αύξηση των μαγνητικών «after effect». Επίσης, σε πολλές εφαρμογές όπως στις κεφαλές καταγραφής, πρέπει να αποφεύγεται η ευαισθησία στις τάσεις, καθώς αποτελεί σημαντική πηγή θορύβου.

Αρχικά, ως υλικά μηδενικής μαγνητοσυστολής χρησιμοποιήθηκαν τα κράματα με βάση το Co με μικρή προσθήκη άλλων μετάλλων μετάπτωσης. Επίσης, έγιναν προσπάθειες για χρήση κραμάτων με βάση το Fe και προσθήκη διάφορων στοιχείων όπως Sm, για την επίτευξη μηδενικής μαγνητοσυστολής χωρίς να σημειωθεί επιτυχία. Δυστυχώς, η εύρεση ενός τέτοιου κράματος δεν είναι εύκολη υπόθεση, καθώς η ατομική και ηλεκτρονική δομή του Fe δεν μπορεί να μεταβληθεί με προσθήκη μικρού ποσοστού άλλων στοιχείων. Η μοναδική

πιθανότητα επίτευξης σχεδιασμού ενός τέτοιου κράματος βασίζεται στην προσθήκη στοιχείων με αρνητικό λ (συντελεστή μαγνητοσυστολής), όπως το Sm. Το πρόβλημα έγκειται στην μικρή μαγνήτιση των ατόμων της σπάνιας γαίας σε θερμοκρασία δωματίου εξαιτίας της μη ισχυρής σύζευξης ανταλλαγής μεταξύ μετάλλου μετάπτωσης και σπάνιας γαίας. Συνεπώς, πρέπει να προστεθεί μια αξιόλογη ποσότητα σπάνιας γαίας για την τροποποίηση της τιμής του λ σε θερμοκρασία δωματίου. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τόσο την αύξηση του κόστους, όσο και την αύξηση του συνεκτικού πεδίου εξαιτίας της τοπικής ανισοτροπίας των στοιχείων της σπάνιας γαίας. Κατ' επέκταση η μαγνητική κορεσμού θα υφίστατο μείωση.

Κατά το στάδιο επιλογής της χημικής σύστασης του κράματος πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν διάφοροι παράγοντες. Αρχικά, η μαγνητοσυστολή πρέπει να είναι όσο το δυνατό πλησιέστερα στο μηδέν. Είναι γνωστό ότι, η τιμή του λ μπορεί να μεταβληθεί ελαφρώς μέσω της διαδικασίας ανόπτησης. Το γεγονός αυτό, επιτρέπει μικρή προσαρμογή της σύστασης μετά την επιλογή των συνθηκών θερμικών κατεργασίας. Επίσης, ο κρίσιμος ρυθμός ψύξης για το σχηματισμό υάλου πρέπει να είναι χαμηλός για να εξασφαλιστεί η χαμηλή συγκέντρωση κρυσταλλικών πυρήνων και χαμηλή συνεκτικότητα. Επιπλέον, το κράμα πρέπει να επιτρέπει την θερμική κατεργασία προς βελτιστοποίηση της απόδοσής του. Η πιο απλή μέθοδος εξάλειψης της τοπικής ανισοτροπίας και μεγιστοποίησης της διαπερατότητας είναι η ανόπτηση του δείγματος σε θερμοκρασία ανώτερη της θερμοκρασίας Curie και απότομη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 3.1). Για να μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτή κατεργασία, θα πρέπει το σημείο Curie (T_c) να είναι χαμηλότερό από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_x) (1) (2) (3).



Σχήμα 3.1: Διαπερατότητα του κράματος $(\text{Fe}_{0.05}\text{Ni}_{0.95})_{74}\text{Si}_{10}\text{B}_{16}$ με μηδενική μαγνητοσυστολή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Ξεκινώντας από την «ως-χυτεύθηκε» κατάσταση(1), ψύξη σε νερό από τους 450° C(2) και ψύξη στον αέρα από τους 450 °C(3) (3).

Παρ' όλα αυτά δεν είναι απαραίτητο η θερμοκρασία Curie να είναι χαμηλότερη απ' τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Με ανόπτηση του δείγματος υπό περιστρεφόμενο πεδίο είναι πιθανή η εξάλειψη της επαγόμενης ανισοτροπίας. Επίσης, με διαδοχική ανόπτηση υπό πεδίο σε δύο ορθογώνιες κατευθύνσεις ή με ανόπτηση υπό διασταυρούμενα πεδία είναι πιθανή η μείωση της ανισοτροπίας. Στην πράξη, η εξάλειψη, ομοιογενώς σε όλο το δείγμα, της ανισοτροπίας είναι δύσκολη.

Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν κατά την επιλογή της χημικής σύστασης του κράματος είναι η αντίσταση σε γήρανση. Αν και δεν είναι δυνατή η πλήρης εξάλειψη της εσωτερικής κινητικότητας, η σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να βελτιωθεί με επιλογή της σύστασης έτσι ώστε να διαθέτει υψηλή τιμή T_g . Οι υάλτοι με χημικές συστάσεις $\text{TM}_{75}\text{B}_{15}\text{Si}_{10}$ ή $\text{TM}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$ είναι προτιμητέες για αυτόν το λόγο, καθώς έχουν T_g που ξεπερνά τους 800K. Η υψηλή τιμή του T_g προτιμάται, επίσης, στις εφαρμογές κεφαλών καταγραφής για ένα ακόμα λόγο: η μηχανική φθορά των κεφαλών επάγεται από την επιφάνεια κρυστάλλωσης. Έτσι, υψηλότερο σημείο T_g επιδρά θετικά στην αντίσταση κατά της φθοράς.

Υπάρχει ένα πλήθος άλλων παραγόντων που μπορεί να έχουν σημασία για μεμονωμένες εφαρμογές. Σε κάποιες εφαρμογές καταγραφής απαιτείται η επίτευξη υψηλών τιμών μαγνήτισης κορεσμού B . Για τέτοιες εφαρμογές είναι κατάλληλα τα κράματα τύπου TM-B (μετάλλου μετάπτωσης-βόριο). Η αντίσταση σε διάβρωση μπορεί να είναι, επίσης, σημαντική για κάποιες εφαρμογές. Η προσθήκη Cr είναι σχεδόν αναπόφευκτη σε τέτοιες εφαρμογές αν και χαμηλώνει την επαγωγή κορεσμού.

3.2.2 Θερμική κατεργασία

Για την χρήση των άμορφων κραμάτων σε εφαρμογές υψηλής διαπερατότητας, η θερμική κατεργασία του υλικού μετά τη μορφοποίησή του, είναι απαραίτητη για τους εξής τρεις λόγους:

- Για την αφαίρεση μακροσκοπικών, εσωτερικών τάσεων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψύξης.
- Για την εξάλειψη της επαγόμενης ανισοτροπίας από την επιβολή πεδίου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με ταχεία ψύξη από τη θερμοκρασία Curie, και ανόπτηση σε περιστρεφόμενο πεδίο ή ανόπτηση σε διασταυρούμενα πεδία
- Τέλος, για τη βελτίωση της σταθερότητας και της διαπερατότητας.

Η θερμική κατεργασία πρέπει να έχει σχεδιαστεί ώστε να ικανοποιούνται και οι τρεις παραπάνω παράγοντες (3) (4).

3.3 Εφαρμογές ηλεκτρικής ισχύος

3.3.1 Μετασχηματιστές υψηλής συχνότητας

Ο βρόχος υστέρησης ενός μαγνητικού υλικού έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια ισχύος, όταν αυτό χρησιμοποιείται ως πυρήνας σε ένα μετασχηματιστή τάσης. Η απώλεια ενέργειας έχει δύο συνιστώσες: η μια οφείλεται στην αγκίστρωση των μαγνητικών τοιχωμάτων εξαιτίας της ύπαρξης τάσεων και εγκλεισμάτων και η άλλη οφείλεται στην ύπαρξη δινορευμάτων που δημιουργούνται κατά την κίνηση των τοιχωμάτων των μαγνητικών περιοχών. Οι απώλειες που οφείλονται στα δινορεύματα παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά με τη συχνότητα. Κατά συνέπεια, για τα περισσότερα κράματα που βασίζονται στο σίδηρο και για συχνότητα κοντά στα 100 Hz, οι απώλειες οφειλόμενες στα δινορεύματα είναι η κύρια συνιστώσα των απωλειών. Η σχετικά υψηλή, ηλεκτρική αντίσταση των άμορφων κραμάτων συνεπάγεται καλύτερη απόδοση ως υλικά πυρήνων μετασχηματιστών σε σύγκριση με τα μεταλλικά, κρυσταλλικά κράματα. Οι απώλειες είναι συγκρίσιμες με αυτές των μη μεταλλικών, πυρήνων φερρίτη σε εύρος συχνοτήτων 10^5 - 10^6 Hz, αλλά η υψηλότερη μαγνήτιση κορεσμού, καθιστά τα άμορφα κράματα αποδοτικότερα.

Εφόσον οι απώλειες λόγω δινορευμάτων προκαλούνται από την κίνηση των τοιχωμάτων των περιοχών, η αύξηση της πυκνότητας των μαγνητικών τοιχωμάτων μειώνει τις απώλειες. Για ένα δεδομένο ρυθμό αλλαγής της μαγνήτισης, η ταχύτητα των μαγνητικών τοιχωμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας των περιοχών. Η απώλειες δινορευμάτων είναι, κατά προσέγγιση, ανάλογες με το τετράγωνο της ταχύτητας κίνησης των περιοχών και κατά συνέπεια, οι συνολικές απώλειες είναι αντιστρόφως ανάλογες με την πυκνότητα των μαγνητικών τοιχωμάτων. Η εισαγωγή μικρού μεγέθους, κρυσταλλικών σωματιδίων, προερχόμενα από μερική κρυστάλλωση του

δείγματος, έχει βρεθεί ότι δρα θετικά στην αύξηση της πυκνότητας των τοιχωμάτων των μαγνητικών περιοχών και κατ' επέκταση στη μείωση των απωλειών στις υψηλές συχνότητες. Αυτή η μέθοδος, εμφανώς, δεν μπορεί να αξιοποιηθεί στην περίπτωση των χαμηλών συχνοτήτων (κάτω από 1kHz), καθώς τα κρυσταλλικά σωματίδια αυξάνουν τις απώλειες υστέρησης.

Η πιο σημαντική εφαρμογή υψηλών συχνοτήτων είναι για τροφοδοτικά με σταθεροποίηση παλμοτάσεων ή με διακοπτόμενη ρύθμιση (switching regulators).

Οι πολύ λεπτές, άμορφες ταινίες (πάχους -10 μm) χρησιμοποιούνται ως επιταχυντές σωματιδίων. Σε αυτούς του επιταχυντές γίνεται χρήση μικρής διάρκειας παλμών (της τάξης του 1ps). Η υψηλή πυκνότητα μαγνητικής ροής και η πολύ καλή απόκριση των άμορφων κραμάτων σε υψηλές συχνότητες τα καθιστά ελκυστικά για πολλές εφαρμογές συγκριτικά με τα κρυσταλλικά κράματα ή τους φερρίτες. Άλλες εφαρμογές των άμορφων υλικών περιλαμβάνουν μαγνητικούς ενισχυτές (magnetic amplifiers) και εφαρμογές θωράκισης (shielding) (5), (3).

3.3.2 Μετασχηματιστές διανομής ισχύος

Ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό της συνολικής, ηλεκτρικής ενέργειας (περίπου 2%) χάνεται στους μετασχηματιστές τάσης. Η χρήση πυρήνων από άμορφα κράματα επιδρά θετικά στη μείωση του παραπάνω ποσοστού.

Η απώλεια ισχύος στον μετασχηματιστή διανομής ισχύος συνίσταται τόσο στην μαγνητική απώλεια στον πυρήνα του μετασχηματιστή και στις απώλειες που οφείλονται στις περιελίξεις του χαλκού. Εξαιτίας, του μικρού πάχους, της υψηλής αντίστασης και του χαμηλού συνεκτικού πεδίου, τα άμορφα κράματα παρουσιάζουν μικρότερες απώλειες σε σύγκριση με τους grain-oriented silicon steel που χρησιμοποιούνται, επίσης, για την κατασκευή μετασχηματιστών. Το πολύ λεπτό πάχος των άμορφων ταινιών επιβάλλει την κατασκευή τους σε μορφή τοροειδούς με αποτέλεσμα την χρήση μεγαλύτερων περιελίξεων χαλκού σε σύγκριση με τους πυριτιούχους χάλυβες. Το γεγονός αυτό αυξάνει την απώλεια ισχύος οφειλόμενη στις περιελίξεις σε ποσοστά ανάλογα με τους συμβατικούς πυριτιούχους χάλυβες. Παρ' όλα αυτά, το ακριβές ποσό της ενέργειας που εξοικονομείται έγκειται στις λεπτομέρειες του σχεδιασμού του μετασχηματιστή και αναμένεται ότι η χρήση πυρήνων από άμορφο κράμα περιορίζει τις απώλειες ενέργειας στο μισό.

Η επιλογή της σύστασης του κράματος είναι περιορισμένη. Δεδομένης της ανάγκης για μεγάλη μαγνήτιση κορεσμού, το κύριο συστατικό πρέπει να είναι ο

σίδηρος. Το κοβάλτιο που δρα θετικά στην αύξηση της μαγνήτισης, όταν προστίθεται σε ποσοστά 5-10%, αυξάνει το κόστος. Μεταξύ των μεταλλοειδών στοιχείων, ο συνδυασμός βορίου και άνθρακα αυξάνει την μαγνήτιση κορεσμού. Τα βέλτιστα ποσοστά προσθήκης βορίου και άνθρακα είναι ακόμα υπό διερεύνηση. Επιπλέον, τα κράματα Fe-B-C είναι δύσκολο να παρασκευαστούν και, κατά συνέπεια, είναι πιθανό να περιέχονται μικροκρύσταλλοι, ιδίως όταν η συγκέντρωση του σιδήρου είναι υψηλή. Ένα άλλο χαρακτηριστικό, που αποθαρρύνει την πλήρη εφαρμογή τους, είναι η θερμική αστάθεια καθώς και η αστάθεια έναντι στη διάβρωση. Η θερμική σταθερότητα έχει βελτιωθεί με την προσθήκη πυριτίου. Πολύ χαμηλό συνεκτικό πεδίο έχει επιτευχθεί σε κράματα Fe-B-C ($\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$), εξαιτίας της καλύτερης ομοιογένειας. Όμως, η ευκολία παραγωγής ταινιών μεγάλου πλάτους, σε μεγάλες ποσότητες και με θερμική σταθερότητα, καθιστά τα κράματα FeSiB προτιμητέα για τη χρήση τους σε μετασχηματιστές διανομής ισχύος.

Τα κράματα FeSiB παρουσιάζουν μαγνητοσυστολή της τάξης $30 \cdot 10^{-6}$ και, κατά συνέπεια, η μαγνήτιση θα παρουσιάζει ευαισθησία στις τάσεις. Η προσθήκη μικρού ποσοστού βορίου μειώνει, αισθητά, την μαγνητοσυστολή. Επομένως, είναι προστακτική η ανόπτηση των άμορφων πυρήνων με την περιέλιξη για την εξάλειψη των τάσεων. Επίσης, για την αποφυγή της μηχανική ταλάντωσης και του θορύβου που προκαλείται από τη μαγνητοσυστολή, είναι επιθυμητό η μαγνητική ανισοτροπία να βρίσκεται στην περιφέρεια του πυρήνα. Συχνά, σχεδιάζεται ανόπτηση σε δύο βήματα για να επιτευχθεί η εξάλειψη των τάσεων και η επαγωγή της ανισοτροπίας. Η ανόπτηση σε δύο βήματα προτιμάται της ανόπτησης σε ένα βήμα καθώς, η κινητική των δύο διαδικασιών δεν είναι ίδια. Η αφαίρεση των εσωτερικών τάσεων πραγματοποιείται με ανόπτηση μικρής διάρκειας και σε υψηλές θερμοκρασίες για την αποφυγή του φαινομένου της δομικής χαλάρωσης και της ψαθυρότητας. Η ανόπτηση με ταυτόχρονη επιβολή μαγνητικού πεδίου μπορεί να γίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες ως ανόπτηση δευτέρου βήματος.

Υπάρχουν διάφορα σχέδια για την βελτίωση των μαγνητικών περιοχών και την μείωση των μαγνητικών απωλειών. Ένα από αυτά περιλαμβάνει την επαγωγή της μαγνητικής ανισοτροπίας με τον εύκολο άξονα να είναι κάθετος ή υπό συγκεκριμένη γωνία από τη διεύθυνση του βρόχου του πυρήνα. Κατά αυτό τον τρόπο, οι μαγνητικές περιοχές πυρηνώνονται στα άκρα του πυρήνα. Μια άλλη μέθοδος περιλαμβάνει την εισαγωγή χαρακιών στην επιφάνεια των υλικών (μηχανικά ή με χρήση laser) ή την εκούσια εισαγωγή μη μαγνητικών εγκλεισμάτων (πχ οξειδία). Όλες οι παραπάνω μέθοδοι ενέχουν τον κίνδυνο της αύξησης του συνεκτικού πεδίου. Από τα παραπάνω, κρίνεται επιβεβλημένος ο προσεκτικός σχεδιασμός για την βελτιστοποίηση των επιδράσεων των

αναφερθεισών μεθόδων. Η τραχύτητα της επιφάνειας και η κρυστάλλωση της επιφάνειας είναι σημαντικοί παράγοντες που συμβάλλουν στην αύξηση του συνεκτικού πεδίου. Η βελτίωση της επιφάνειας αποτελεί έναν πολύ κρίσιμο παράγοντα κατά το σχεδιασμό μιας συσκευής ταχείας χύτευσης.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο, για την χρήση των άμορφων κραμάτων στην παραγωγή μετασχηματιστών, είναι η μακροπρόθεσμη σταθερότητα τους ενόσω είναι σε λειτουργία. Παρ' όλα αυτά, το παραπάνω στοιχείο δεν φαίνεται να προκαλεί ιδιαίτερα εμπόδια στην χρήση τους. Η θερμοκρασία χρήσης ενός συμβατικού μετασχηματιστή είναι κάτω από τους 100°C και, εφόσον, η μαγνητικές απώλειες του άμορφου πυρήνα είναι πολύ μικρές, η θερμοκρασία του πυρήνα ξεπερνά ελάχιστα τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και η κατανομή των δινορευμάτων δεν είναι ομοιογενής και μπορεί να υπάρξει τοπική θέρμανση στην εγγύτητα των μαγνητικών τοιχωμάτων, είναι πρακτικά αδύνατη η επαγωγή της κρυστάλλωσης εξαιτίας της κίνησης των μαγνητικών τοιχωμάτων (4), (2), (6).

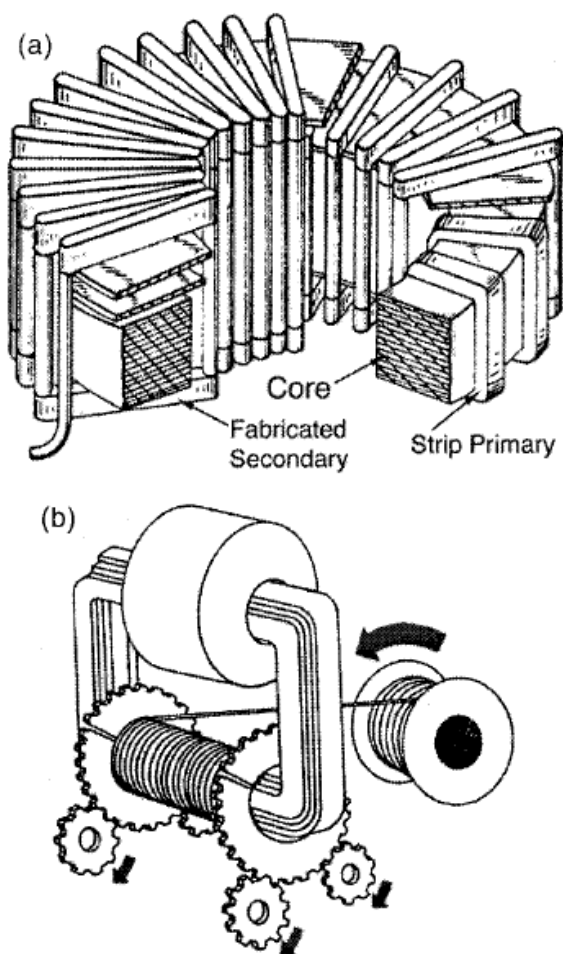
3.4 Μαγνητοελαστικές εφαρμογές

3.4.1 Μαγνητομηχανικοί μεταδότες

Η αξιοποίηση της μαγνητοελαστικής σύζευξης και το υψηλό ελαστικό όριο των άμορφων κραμάτων, τα καθιστά ικανά για την εφαρμογή τους σε αισθητήρες μετατόπισης ή δύναμης. Επίσης, έχει προταθεί και η χρήση των άμορφων κραμάτων στην κατασκευή υπερηχητικών μορφοτροπέων. Στις παραπάνω εφαρμογές απαιτείται το στάδιο της ανόπτησης, κατά προτίμηση, υπό την παράλληλη εφαρμογή κάθετου, μαγνητικού πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στη μη εισαγωγή ψαθυρότητας κατά το στάδιο της ανόπτησης (3).

3.5 Μαγνητοακουστικές εφαρμογές

Ο υπερηχητικός ήχος μπορεί να διαδίδεται, ελάχιστα σκεδαζόμενος, στο εσωτερικό των άμορφων, ομογενών, υλικών, όπως και τα τοιχώματα των μαγνητικών περιοχών μπορούν να κινούνται ελεύθερα. Εν αντιθέσει, στα κρυσταλλικά στερεά ο υπερηχητικός ήχος σκεδάζεται στα όρια κόκκων και στις ατέλειες πλέγματος. Αυτή η χαμηλή, ακουστική απόσβεση σε συνδυασμό με τη μαγνητοελαστική σύζευξη, καθιστά κατάλληλα τα άμορφα κράματα για μαγνητοακουστικές εφαρμογές. (3), (2)



Σχήμα 3.2: Άμορφα κράματα σε εφαρμογές μετασχηματιστών (7)

Βιβλιογραφία

1. **Χριστοφόρου, Ευάγγελος.** Σημειώσεις Μαγνητικών και Υπεραγώγιμων Υλικών. 2007.
2. **Hasegawa, Ryusuke.** Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials. *Elsevier. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304, 2006.
3. **T.Egami.** Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications. *Rep. Prog. Phys.*, 1984, Τόμ. Vol 47.
4. **H.S.Chen.** Glassy metals. *Rep. Prog. Phys.* 1980, Τόμ. Vol. 43.
5. **Kasap, S.O.** *Άρχες Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων.* Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2004.
6. **Joysurya Basu, S.Ranganathan.** Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials. *Sadhana Vol. 28.* 2003.
7. **Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin.** Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. s.l.: Pergamon, 1998. Τόμ. Progress in Materials Science 44.
8. **Moses, A. J.** Iron-based amorphous ribbon – challenges and opportunity. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* No. 2, June 2002, Τόμ. Vol. 4.

Κεφάλαιο 4

4. Τεχνικές ταχείας ψύξης και προετοιμασία των δειγμάτων

4.1 Εισαγωγή

Η πλειοψηφία των μεταλλικών γυαλιών παράγονται με σχετικά υψηλούς ρυθμούς ψύξης της τάξης των $10^{-5}K/s$ ή και υψηλότερα. Εξάριση αποτελούν τα κράματα Pd -Cu-Si, Pd-Ni-P και Pt-Ni-P που επιδεικνύουν αξιοσημείωτη ευκολία στην απόκτηση υαλώδους δομής. Οι υψηλοί ρυθμοί ψύξης επιτυγχάνονται με εξάπλωση ενός λεπτού στρώματος τήγματος στην επιφάνεια ενός πολύ αγωγίμου υποστρώματος. Ο ρυθμός ψύξης καθορίζεται από την μεταφορά θερμότητας μεταξύ του τήγματος και του υποστρώματος, το πάχος και την θερμική αγωγιμότητα του στρώματος του τήγματος. Το πάχος των μεταλλικών γυαλιών, κατά συνέπεια, είναι περιορισμένο. Εναλλακτικά τα άμορφα στερεά μπορούν να παραχθούν, παρακάμπτοντας τελείως την κατάσταση του τήγματος, μέσω των τεχνικών φυσικής και χημικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition & Chemical Vapor Deposition). Αυτές οι τεχνικές παρέχουν υψηλούς ρυθμούς ψύξης και μέσω αυτών μπορούν να παραχθούν άμορφα στερεά που δεν θα μπορούσαν να αποκτηθούν μέσω στερεοποίησης από την υγρή φάση. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά μόνο στις τεχνικές στερεοποίησης από την υγρή φάση. (1)

Τα άμορφα, μεταλλικά κράματα συντίθενται μέσω διαδικασιών ταχείας στερεοποίησης κραματικών συστημάτων όπου η υγρή φάση παραμένει σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ, κάτω από τη liquidus υπάρχουν ανταγωνιστικές κρυσταλλικές, μετασταθείς φάσεις (συστήματα με χαμηλά ευτηκτικά σημεία- alloy systems with deep eutectics) (2).

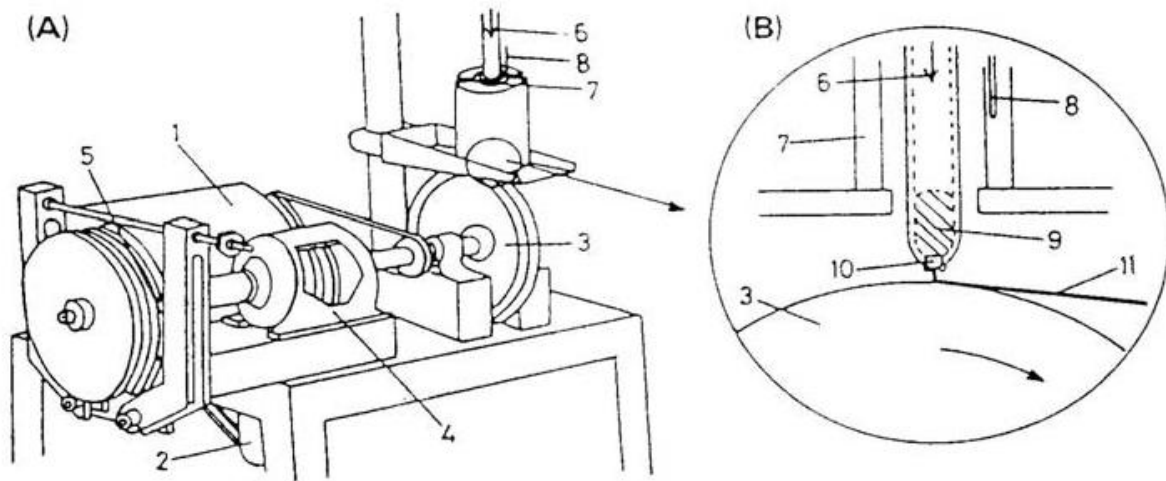
4.2 Τεχνική χύτευσης ταινίας-Περιγραφή της διάταξης

Τα άμορφα κράματα μπορούν να παραχθούν με χρήση ενός πλήθους τεχνικών. Η πλέον ενδιαφέρουσα και με δυνατότητα εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα, είναι η χύτευση άμορφης μεταλλικής ταινίας (ribbon), απευθείας από το τήγμα (rapid quenching from the

melt. Η μέθοδος κατασκευής, συνίσταται στην εκτόξευση τηγμένου μεταλλικού υλικού, σε ταχέως κινούμενο μεταλλικό υπόστρωμα, συνήθως περιστρεφόμενο μεταλλικό κύλινδρο (Chill block melt spinning: CBMS). Με βάση τη μέθοδο αυτή έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές με ένα ή δύο περιστρεφόμενους κυλίνδρους κ.λπ.

Η αρχή της μεθόδου παρουσιάστηκε απ' τον Duwez το 1959 και είναι σχετικά απλή: Στήλη τηγμένου μετάλλου προσκρούει στην εξωτερική επιφάνεια μεταλλικού περιστρεφόμενου, με μεγάλη ταχύτητα δίσκου, και κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται στερεοποίηση και σχηματισμός ταινίας (ribbon). Σκίτσο της διάταξης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ribbon φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 4.1. Η διάταξη αποτελείται από ηλεκτροκινητήρα (συχνά εφοδιασμένο με φρένο), στον άξονα του οποίου συνδέεται ο μεταλλικός δίσκος. Προτιμάται ο δίσκος να είναι κατασκευασμένος από καθαρό χαλκό, ώστε λόγω της μεγάλης και ομοιόμορφης θερμικής αγωγιμότητας να διευκολύνει την ταχεία απόψυξη του κράματος. Τη διάταξη συμπληρώνει βραχίονας στον οποίο στηρίζεται χωνευτήριο από χαλαζιακό γυαλί ή αλουμίνα ή νιτρίδιο του βορίου, μέσα στο οποίο τοποθετείται το μητρικό κράμα σε μορφή κονιάματος ή μικρών κομματιών και από το οποίο θα γίνει η εκτόξευση του τηγμένου μετάλλου. Ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για να τηχθεί το μέταλλο (ηλεκτρική, επαγωγική κάμινος) γύρω από το χωνευτήριο τοποθετείται μικρή ηλεκτρική κάμινος ή χάλκινο, υδρόψυκτο πηνίο της επαγωγικής κάμινου. Στις περισσότερες περιπτώσεις προτιμάται η χρήση της επαγωγικής κάμινου για την τήξη του υλικού λόγω της ταυτόχρονης ανάδευσης του. Η πηγή θερμότητας αυτού του τύπου αποτελείται ουσιαστικά από ένα μετασχηματιστή και θερμαίνει το δείγμα μέσω της αύξησης της δονητικής ενέργειας των ατόμων του υλικού. Η υψηλή συχνότητα του ρεύματος που διαπερνά το πηνίο δημιουργεί ισχυρότατο πεδίο ικανό για την τήξη των περισσότερων μετάλλων σε δευτερόλεπτα.

Στο κάτω μέρος του χωνευτηρίου συναντάται μία οπή. Η οπή αυτή καθορίζει το πάχος και το πλάτος της ταινίας του εξωθούμενου υλικού. Το υλικό μετά την τήξη εξωθείται απ' το ακροφύσιο μέσω πίεσης αερίου που παρέχεται από εξωτερική δεξαμενή. Η επαφή με τον περιστρεφόμενο δίσκο γίνεται σε πολύ μικρό χρόνο μετά την εξώθηση και δημιουργείται ένα χωρίο τηγμένου μετάλλου το οποίο αμέσως προχωρά προς την κατεύθυνση του δίσκου. Σχεδόν αμέσως επιτυγχάνεται σταθερή ροή και η ταινία που δημιουργείται απ' την ταχύτητα του δίσκου προχωρά με συνέχεια. Όταν οι παράμετροι που επιδρούν στην διαδικασία αυτή είναι σωστές, τότε από τη στερεοποίηση του ψυχόμενου υλικού, δημιουργούνται μεταλλικές ταινίες ορθογωνικής διατομής. Εξέλιξη της πειραματικής αυτής διαδικασίας είναι η εκτέλεση του πειράματος εν κενώ, ή σε αδρανή ατμόσφαιρα, τοποθετώντας τη διάταξη του τυμπάνου και του χωνευτηρίου σε κατάλληλα διαμορφωμένο χώρο κενού.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης παραγωγής άμορφων ταινιών όπου: 1)Κινητήρας, 2)Δυναμικό φρένο 3)Χάλκινο τύμπανο, 4)Μαγνητικό φρένο, 5)Φρένο δίσκου, 6)Αργό, 7)Ηλεκτρικός φούρνος, 8)Θερμοζεύγος, 9)Λιωμένο κράμα, 10) Ακροφύσιο, 11)Δείγμα ribbon (1)

Το πάχος των ταινιών κυμαίνεται απ' τα 20 μέχρι και τα 60 μm και εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ χωνευτηρίου και χάλκινου δίσκου. Το πλάτος αυτών κυμαίνεται απ' το 1 έως και τα 25mm και εξαρτάται από την οπή στο κάτω μέρος του χωνευτηρίου.

Η παραγωγή του μητρικού κράματος είναι ξεχωριστή διαδικασία από την διαδικασία παραγωγής των ταινιών. Τα βήματα που ακολουθούνται για την παραγωγή μητρικού κράματος είναι τα εξής:

- ✓ Επιλογή της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης του κράματος. Τα κραματικά στοιχεία ζυγίζονται και τοποθετούνται σε κλειστό χωνευτήριο.
- ✓ Το χωνευτήριο με τα κραματικά στοιχεία προσαρμόζεται στο σύστημα αδρανούς αερίου, του οποίου η παροχή έχει προεπιλεγεί.
- ✓ Ενεργοποιείται η γεννήτρια και το κράμα θερμαίνεται, έχοντας σαν εμπειρικό κριτήριο τον χρωματισμό και την ρευστότητά του.
- ✓ Το κράμα αφήνεται να κρυώσει σε αδρανή ατμόσφαιρα για να αποφευχθεί οξειδωσή του από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Εν συνεχεία, ακολουθεί η διαδικασία παραγωγής άμορφων μεταλλικών ταινιών. Τα βασικά βήματά της είναι τα εξής:

- ✓ Επιλέγονται οι παράμετροι του πειράματος: ταχύτητα περιστροφής τυμπάνου, πίεση εκτόξευσης τήγματος, διάμετρος ακροφυσίου, μήκος κατακόρυφης κίνησης χωνευτηρίου.
- ✓ Το μητρικό κράμα τοποθετείται σε χωνευτήριο με ακροφύσιο.

- ✓ Το χωνευτήριο προσαρμόζεται στο κύκλωμα αδρανούς αερίου και αφήνεται σε χαμηλή πίεση αργού ώστε να απομακρυνθεί ο μεγαλύτερος όγκος του ατμοσφαιρικού αέρα.
- ✓ Τίθεται σε λειτουργία η γεννήτρια και το κράμα αφήνεται να τηχθεί. Συγχρόνως, το τύμπανο τίθεται σε περιστροφή.
- ✓ Όταν το κράμα τηχθεί έχοντας και εδώ σαν εμπειρικό κριτήριο τον χρωματισμό και την ρευστότητά του, το χωνευτήριο χαμηλώνει με τη βοήθεια του συστήματος στήριξης. Ταυτόχρονα ανοίγει η ηλεκτρική βάνα που επιτρέπει σε μεγαλύτερη ποσότητα αργού να σπρώξει το τήγμα μέσα από το χωνευτήριο.
- ✓ Το τήγμα προσκρούει πάνω στην κινούμενη επιφάνεια του περιστρεφόμενου τυμπάνου και εφόσον πληρούνται οι παράμετροι παρασκευής σχηματίζει συνεχή ταινία. (3), (4).

4.3 Επίδραση των κυριότερων παραμέτρων στην γεωμετρία της ταινίας

Η επίδραση των μεταβλητών της διαδικασίας στην γεωμετρία της ταινίας είναι μεγάλης σημασίας. Οι κυριότερες των παραμέτρων είναι η ποιότητα επιφάνειας του υποστρώματος, η ταχύτητα του υποστρώματος (χάλκινου τυμπάνου) V_s , η πίεση εξώθησης p , το πλάτος ανοίγματος του ακροφυσίου α , η απόσταση μεταξύ ακροφυσίου και τυμπάνου g , η γωνία εξώθησης θ και η θερμοκρασία του τήγματος T . Για απλοποίηση των πράξεων υποτίθεται ότι το τήγμα συμπεριφέρεται ως ιδανικό, ασυμπίεστο υγρό. Σε στάσιμη κατάσταση το υγρό τήγμα κατά την εξώθησή του από το στόμιο υπακούει την εξίσωση Bernoulli:

—

Και σε συνδυασμό με την εξίσωση συνέχειας:

$$(4.2)$$

Όπου A_j είναι η διατομή του τήγματος, v_j είναι η ταχύτητα του τήγματος, A_r είναι η διατομή της ταινίας και v_r είναι η ταχύτητα της ταινίας, η οποία συμπίπτει με την ταχύτητα περιστροφής του χάλκινου δίσκου. Επίσης, υποτίθεται ότι η πυκνότητα ρ του υγρού τήγματος είναι ίδια με εκείνη της ταινίας. Ο συνδυασμός των εξισώσεων (4.1)&(4.2) έχει ως αποτέλεσμα:

— —

Στην παραπάνω εξίσωση με αντικατάσταση των A_r από το πάχος της ταινίας d και του A_j από το πλάτος ανοίγματος του χωνευτηρίου α_n προκύπτει η εξίσωση:

— —

Το τήγμα μετάλλου που διέρχεται μέσα από το χωνευτήριο υφίσταται την επίδραση της επιφανειακής τάσης. Συνεπώς, η απόσταση μεταξύ χωνευτηρίου και της επιφάνειας του δίσκου πρέπει να είναι μικρή. Σε αυτή την περίπτωση η ροή του τήγματος περιορίζεται στο κενό μεταξύ της απόστασης του χωνευτηρίου και της επιφάνειας του τυμπάνου. Επιπρόσθετα, η ροή του μετάλλου επηρεάζεται από την θερμοκρασία του τήγματος, την επιφανειακή τάση και το ιξώδες. Οι παραπάνω παράγοντες λαμβάνονται υπ' όψιν, εισάγοντας τον παράγοντα K στην εξίσωση: (5)

— —

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία του τήγματος επιδρά στο πάχος της ταινίας και, κατά συνέπεια στην κατανομή των κρυστάλλων στο μετασχηματισμένο όγκο της ταινίας μετά την κρυστάλλωση. (6)

4.4 Προετοιμασία των δειγμάτων

Η παρασκευή των άμορφων ταινιών πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Τμήματος Μεταλλικής Φυσικής του Ινστιτούτου Φυσικής της Σλοβακικής Ακαδημίας Επιστημών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, η παραγωγή των ταινιών συντελέστηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο έγινε η παρασκευή των αρχικών κράματος με την επιλεγμένη χημική σύσταση. Οι χημικές συστάσεις που επιλέχθηκαν για τα μητρικά κράματα ήταν οι $Fe_{80}Si_xB_{20-x}$, με $x=5,6,8$ και $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$. Τα αρχικά, κραματικά στοιχεία είναι καθαρότητας 99,5%. Μεταξύ των κραματικών στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν είναι το κράμα 6339, χημικής σύστασης $Fe_{75}B_{25}$, καθαρός σίδηρος και κρυσταλλικό πυρίτιο.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός της άμορφης δομής αποδίδεται, κυρίως στην ικανότητα σχηματισμού υάλου των διμερών κραμάτων Fe-B, ενώ η συνεισφορά του Si είναι συμπληρωματική (7). Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη Si στα διμερές σύστημα Fe-B αυξάνει τη θερμική σταθερότητα των κραμάτων (8), (9).

Εν συνεχεία, τα κραματικά στοιχεία τήχθηκαν σε επαγωγικό φούρνο υπό κενό της τάξης του ($\sim 10^{-3}$ mbar). Κατά το δεύτερο στάδιο παρασκευής των ταινιών, τα μητρικά κράματα τοποθετήθηκαν σε χαλαζιακό χωνευτήριο και επανατήχθηκαν. Μεταξύ των παραμετρών της χύτευσης της χύτευσης αναφέρεται ότι:

- Η διάμετρος του χάλκινου τυμπάνου ήταν τα 500mm
- Οι διαστάσεις του ακροφυσίου ήταν 10x0.7mm
- Η ταχύτητα ψύξης ήταν της τάξης των 23-30°C
- Το κενό μεταξύ του ακροφυσίου και του χάλκινου τυμπάνου ρυθμίστηκε στα 0.2 mm
- Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ήταν 1050rpm.
- Οι ταινίες χυτεύθηκαν με υπερπίεση αργού
- Το πάχος των ταινιών κυμαίνεται μεταξύ των $25 \pm 5 \mu\text{m}$ και το πλάτος τους είναι $\sim 10\text{mm}$.



Σχήμα 4.2: Φωτογραφία όπου παρουσιάζεται τμήμα της διάταξης χύτευσης ταινίας που χρησιμοποιήθηκε.

Βιβλιογραφία

1. **H.S.Chen.** Glassy metals. *Rep. Prog. Phys.* 1980, Τόμ. Vol. 43.
2. **N. P. Kovalenko, Yu.P. Krasny, U. Krey.** *Physics of Amorphous Metals.* s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
3. **I. I. Danilova, V. V. Markin, O. V. Smolyakova, V. E. Roshchin, S. I. Il'in, and Yu. N. Goikhenberg.** Production of Amorphous and Nanocrystalline Ribbons by Casting in a Single-Roll Continuous-Casting Machine. *Special Electrometallurgy.* Russian Metallurgy (Metally), 2008, Τόμ. Vol. No. 8,, σσ. 1,2.
4. **Αριστείδης, Κατσιώρχης.** Παρασκευή άμορφων μεταλλικών υμενίων μέσω ταχείας ψύξης απ' την υγρή φάση. *Διπλωματική Εργασία.* Πανεπιστήμιο Πάτρας : s.n., 2005. σσ. 35-38.
5. **H. Fiedler, H. Mohlbach, G. Stephani.** The effect of the main processing parameters on the geometry of amorphous metal ribbons during planar flow casting (PFC). s.l. : JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1984. Τόμ. 19, σσ. 3229-3230.
6. **Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin.** Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. s.l. : Pergamon, 1998. Τόμ. Progress in Materials Science 44, σσ. 331-332.
7. **A.Inoue, M.Komuro, T. Masumoto.** Fe-Si-B amorphous alloys with high silicon concentration. *Chapman and Hall Ltd.* Journal of materials science, 1984, Τόμ. 19.
8. **Hoselitz, K.** Magnetic properties of iron-boron-silicon metallic glasses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 20. 1980.
9. **K.Chrissafis, M.I. Maragakis, K.G Eftimiadis, E.K. Polychroniadis.** Detailed study of the crystallization behaviour of the metallic glass Fe₇₅Si₉B₁₆. *Elsevier.* Journal of alloys and compounds, 2005, Τόμ. 386.

*Τεχνικές χαρακτηρισμού
των κραμάτων FeSiB*

Κεφάλαιο 5

5. Μελέτη των κραμάτων Fe-Si-B μέσω της μεθόδου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

5.1 Εισαγωγή

Στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν, διερευνάται η θερμική συμπεριφορά των μελετώμενων κραμάτων και γίνεται προσπάθεια μελέτης του χαρακτήρα των διαδικασιών κρυστάλλωσης και των φάσεων που προκύπτουν για καθένα εκ των δοκιμίων Fe-Si-B. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στην μετάβαση των υλικών αυτών από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση και στη μελέτη του μηχανισμού κρυστάλλωσης.

Τα άμορφα, σιδηρομαγνητικά κράματα, που προκύπτουν μέσω της ταχείας ψύξης, βρίσκονται σε κατάσταση μη θερμοδυναμικής και δομικής ισορροπίας, παρουσιάζοντας υψηλή αστάθεια όσον αφορά τις ιδιότητές τους, τόσο σε συνάρτηση με τον παράγοντα θερμοκρασία, όσο και με τον παράγοντα χρόνο. Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική θεωρία, η κρυσταλλική φάση έχει χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια από την άμορφη φάση και, κατά συνέπεια, αντιστοιχεί σε σταθερότερη κατάσταση. Η άμορφη κατάσταση της ύλης παρουσιάζει επιδεκτικότητα σε μερική ή καθολική κρυστάλλωση, καθώς, η επίτευξη κατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας γίνεται διαμέσου της διεργασίας της κρυστάλλωσης και της δομικής χαλάρωσης. Συνεπώς, αν στα άμορφα κράματα δοθεί η απαραίτητη, επιπλέον ενέργεια, επέρχεται η καταστροφή των υπαρχόντων ατομικών δεσμών και ανακατανομή τους με ταυτόχρονη απώλεια των ιδιοτήτων που συνοδεύουν τα άμορφα υλικά (1), (2).

Η γνώση της σταθερότητας των κραμάτων σε ένα εκτεταμένο εύρος θερμοκρασιών κρίνεται απαραίτητη εξαιτίας των διαφορετικών διαδικασιών κρυστάλλωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ανόπτησης. Η θερμική σταθερότητα και η κινητική της κρυστάλλωσης των μελετώμενων κραμάτων εξαρτώνται αφενός από την χημική σύσταση και αφετέρου, για κάθε δεδομένη χημική σύσταση, υπεισέρχεται ο παράγοντας της τοπολογίας των ατόμων (3), (4).

Η μελέτη των κινητικών φαινομένων της κρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκε μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ληφθέντα θερμογράμματα DSC. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Μεταλλικής Φυσικής του Ινστιτούτου Φυσικής της Σλοβακικής Ακαδημίας Επιστημών. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει:

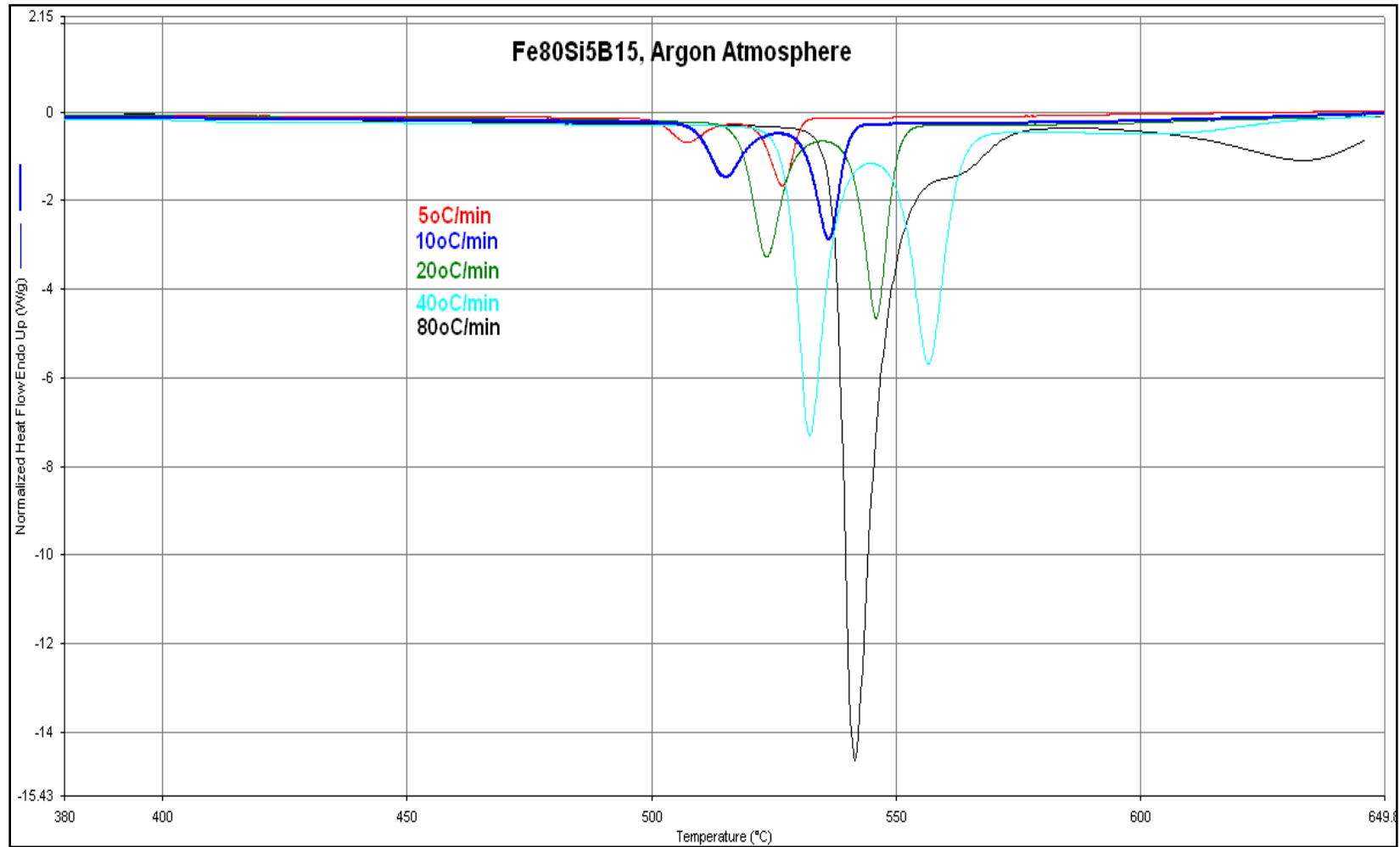
- Τη συσκευή DSC 7 της εταιρείας Perkin Elmer.
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (*Pyris Software for Windows*), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τα «ως χυτεύθηκαν» δείγματα κόπηκαν σε τμήματα μικρής μάζας (10-15 mg) και μετρήθηκαν σε ατμόσφαιρα αέριο αργού, με χρήση κυψελίδας αλουμινίου και με κενό περιεχομένου ως κυψελίδας αναφοράς. Η συσκευή βαθμονομήθηκε με τήξη προτύπων ινδίου και ψευδαργύρου.

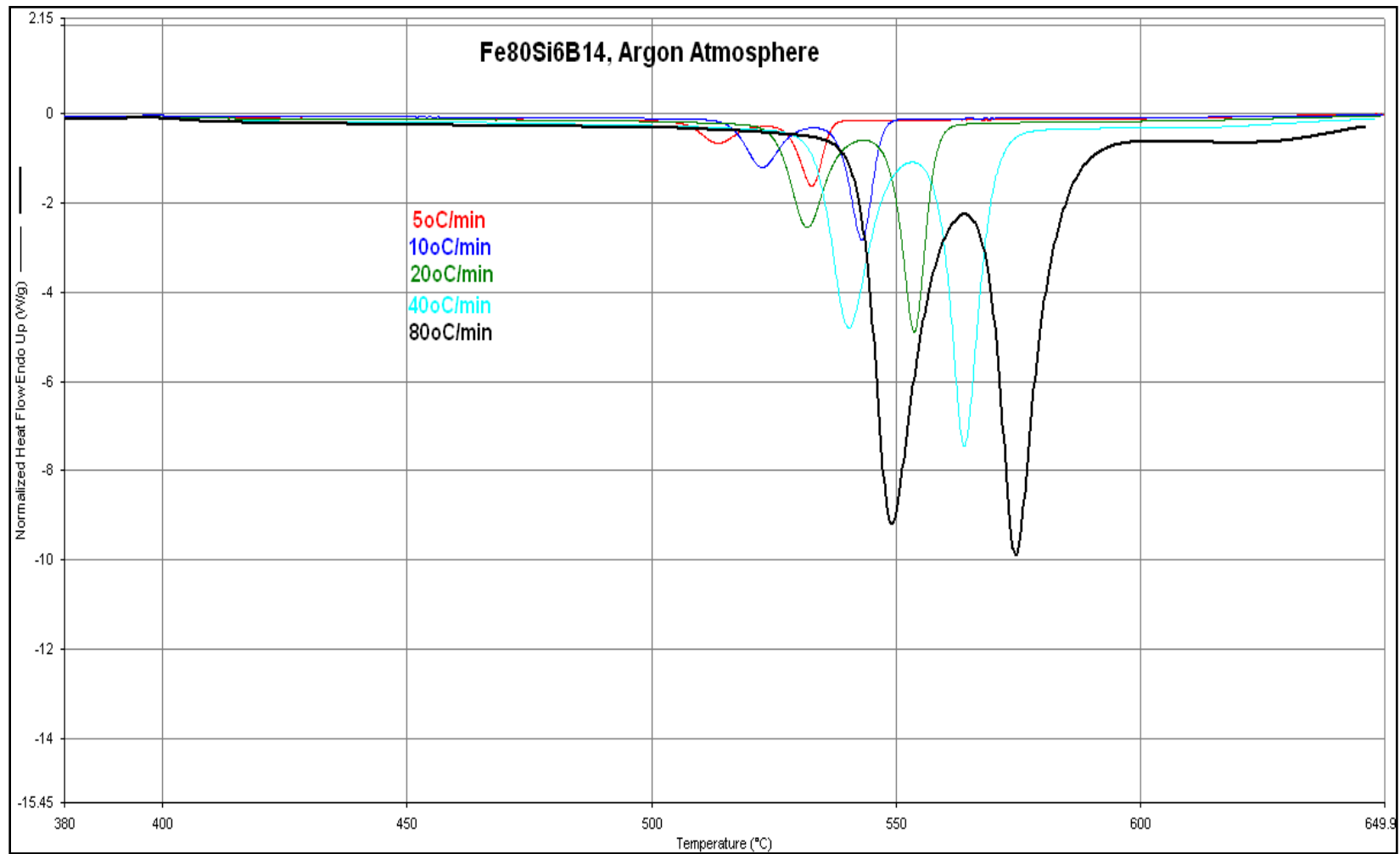
Οι σχετικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με συνεχή μεταβολή της θερμοκρασίας (γραμμική μεταβολή) και οι ρυθμοί που επιλέχθηκαν ήταν οι: 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα θερμογράμματα για κάθε ένα εκ των δοκιμίων περιλαμβάνοντας όλους τους ρυθμούς θέρμανσης και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα θερμογράμματα για κάθε ρυθμό θέρμανσης περιλαμβάνοντας όλα τα δοκίμια.

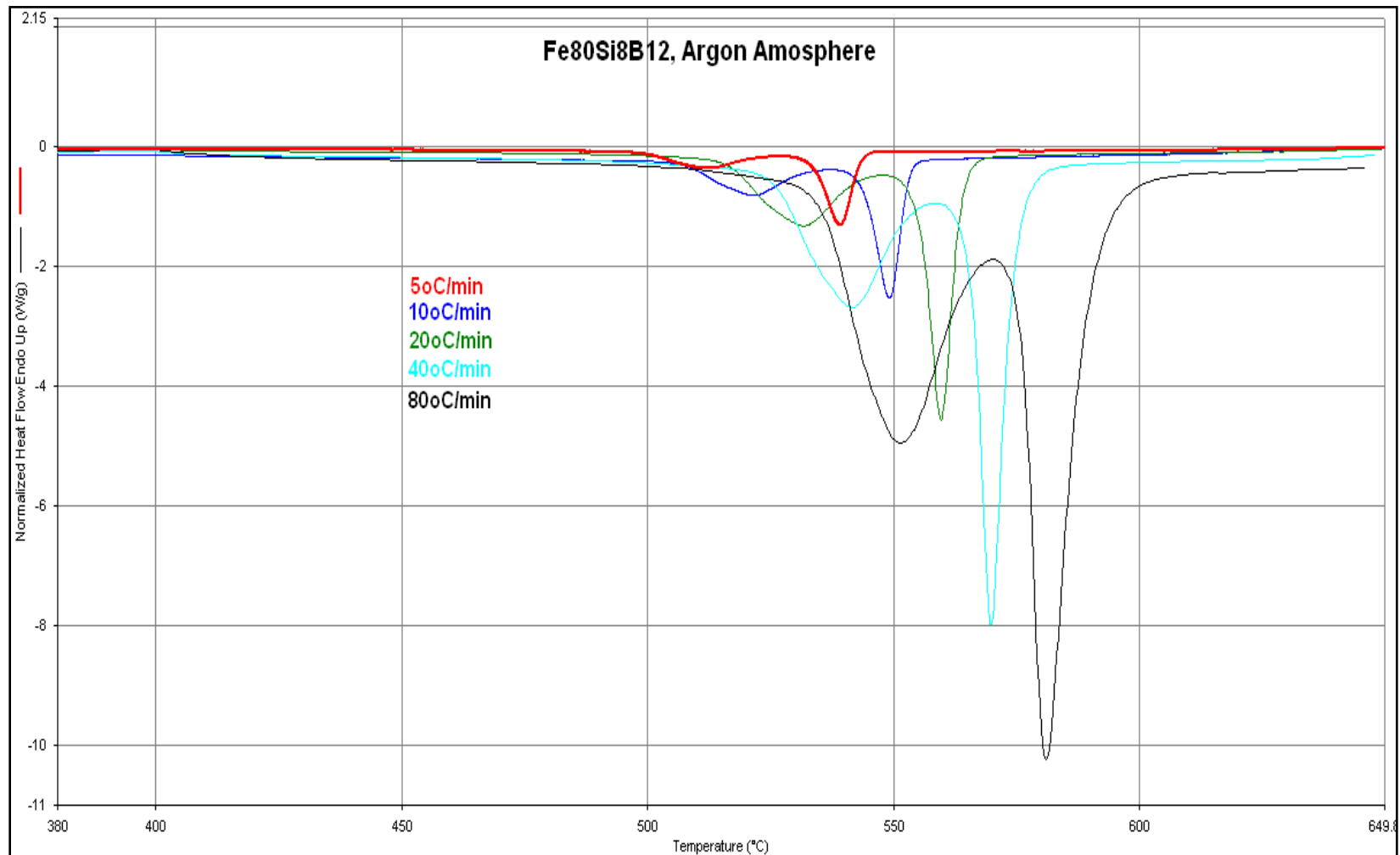
Όλα τα θερμογράμματα έχουν διορθωθεί ως προς τη γραμμή βάσης, δηλαδή έχει αφαιρεθεί το υπόβαθρο.



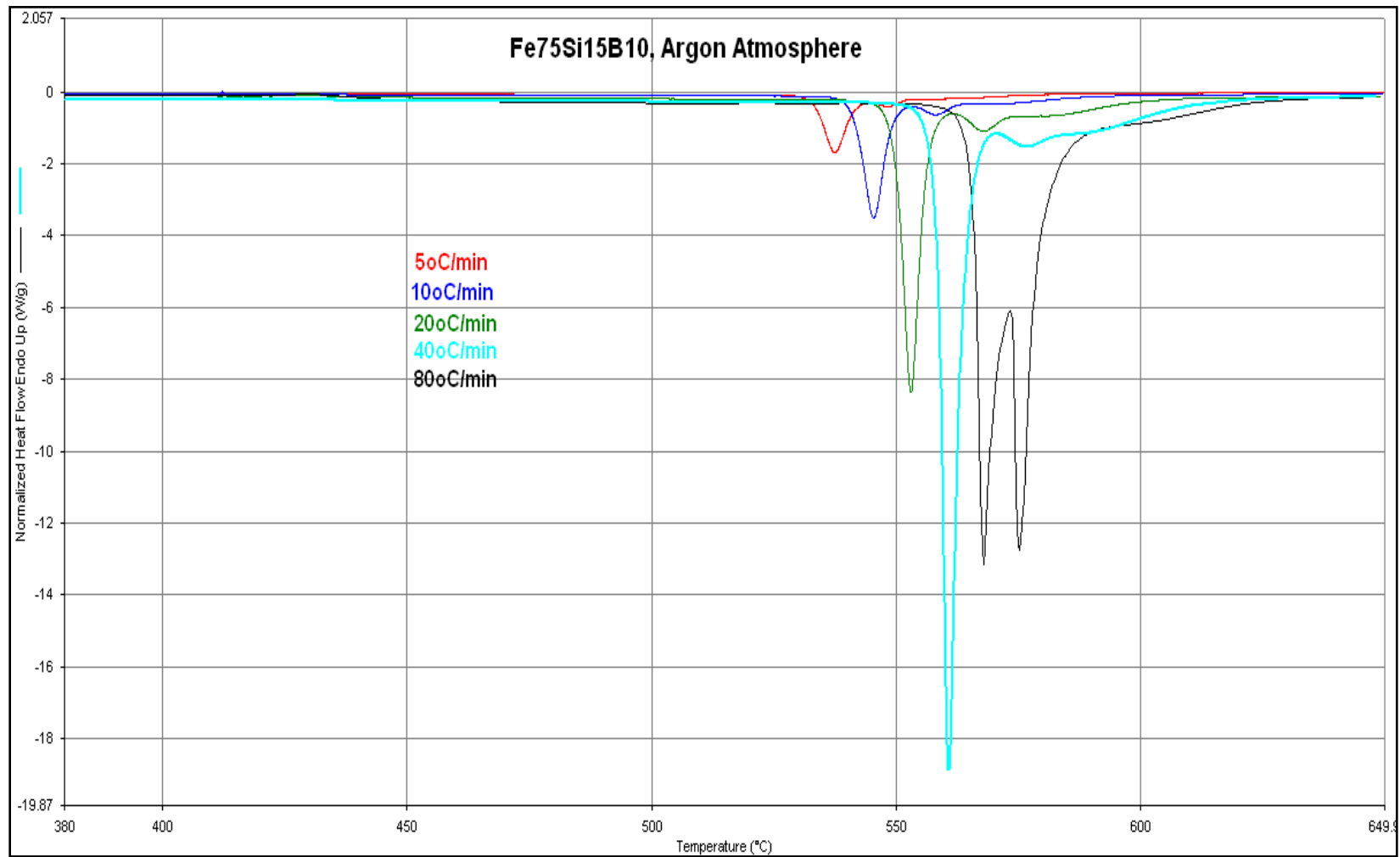
Σχήμα 5.1: Θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₈₀Si₅B₁₅ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



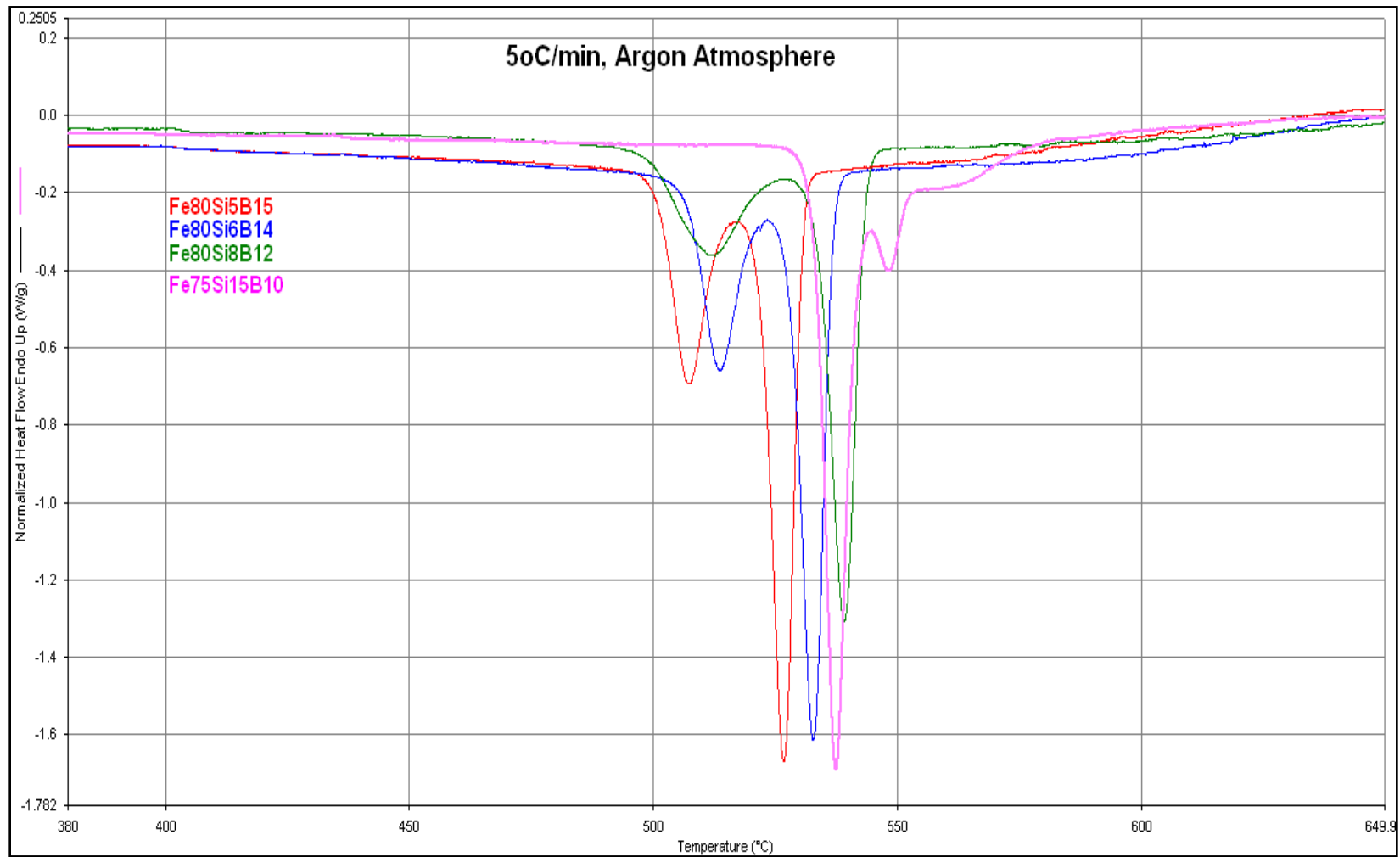
Σχήμα 5.1: Θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₈₀Si₆B₁₄ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



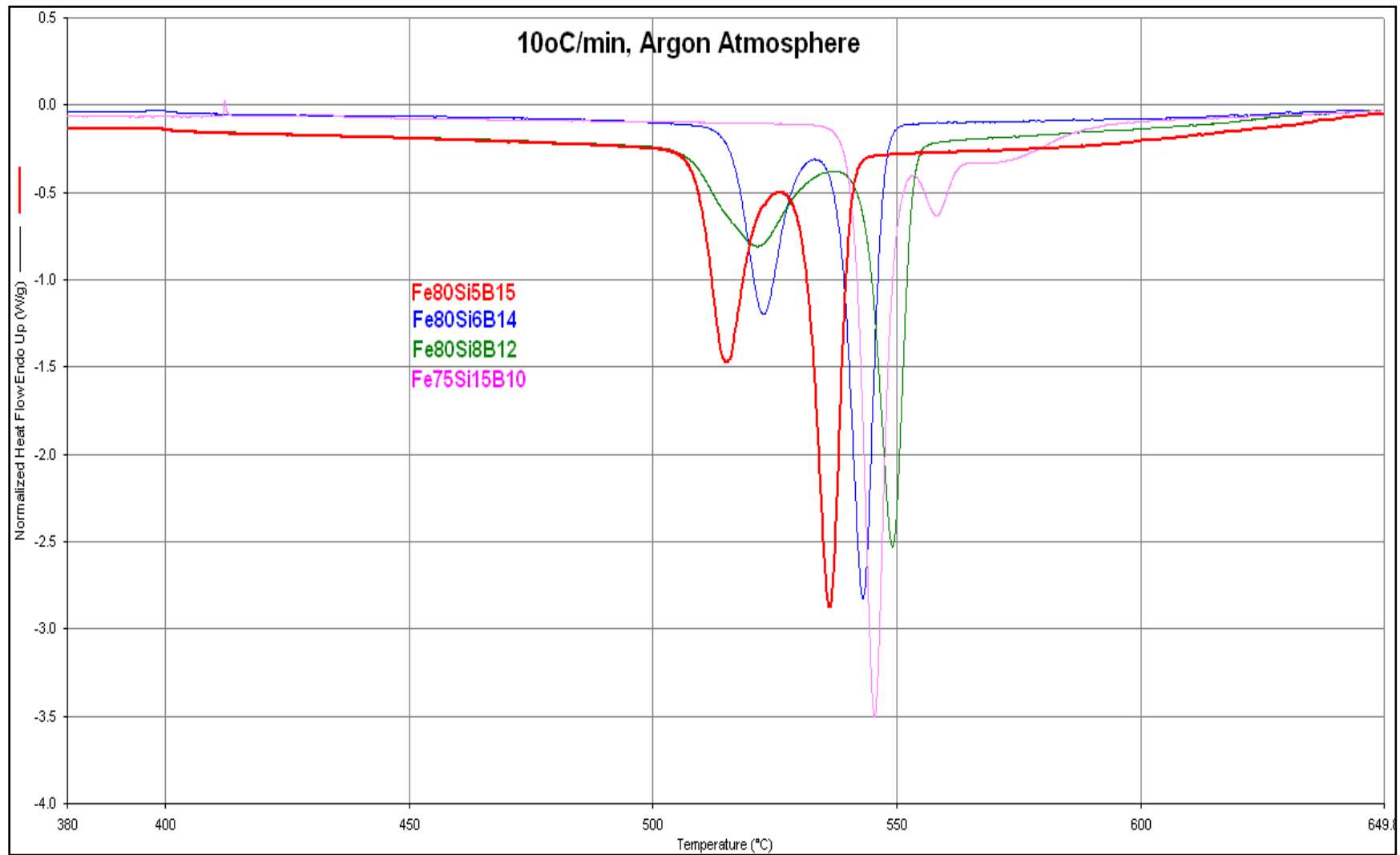
Σχήμα 5.2: Θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₈₀Si₈B₁₂ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



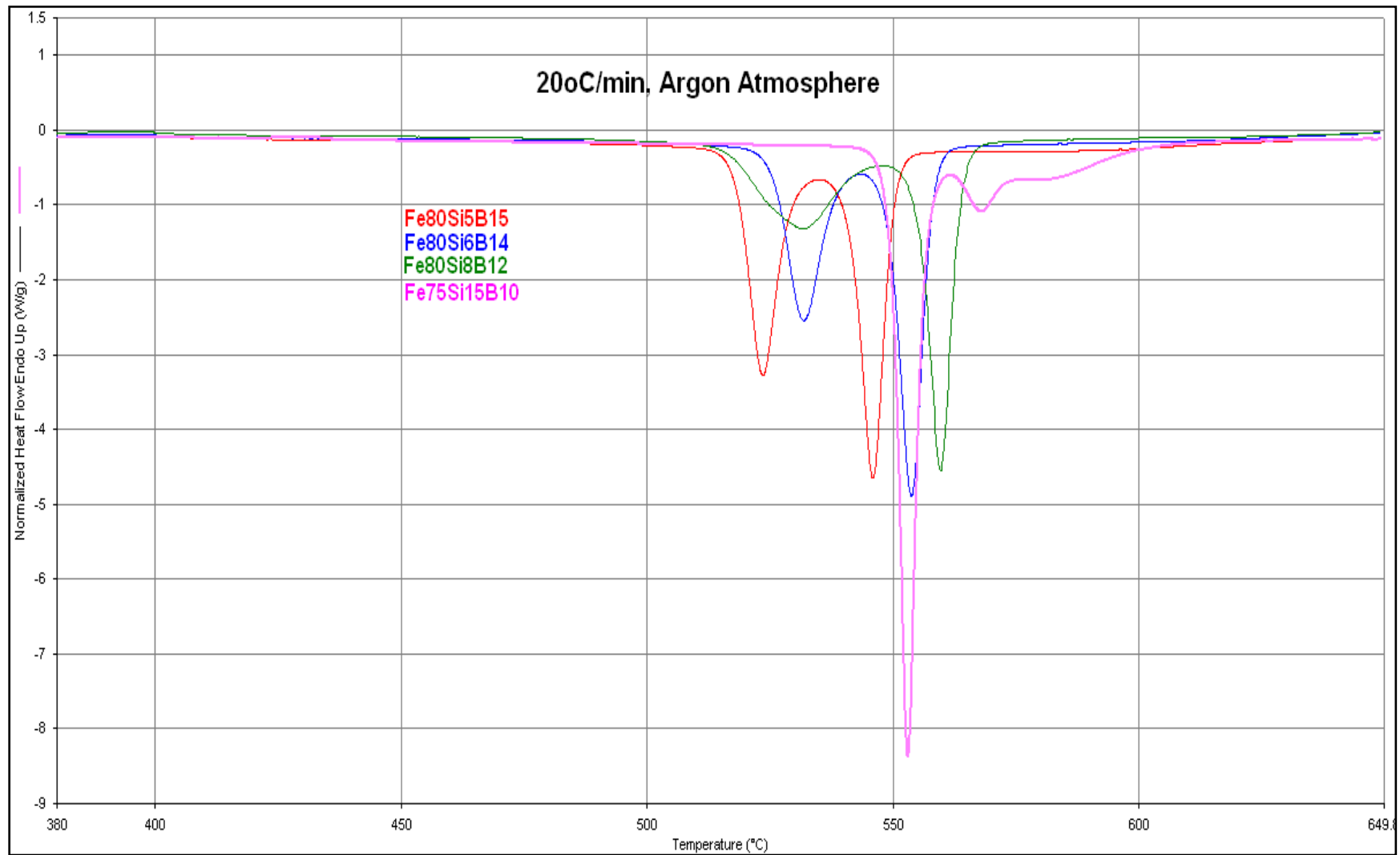
Σχήμα 5.3: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₇₅Si₁₅B₁₀ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



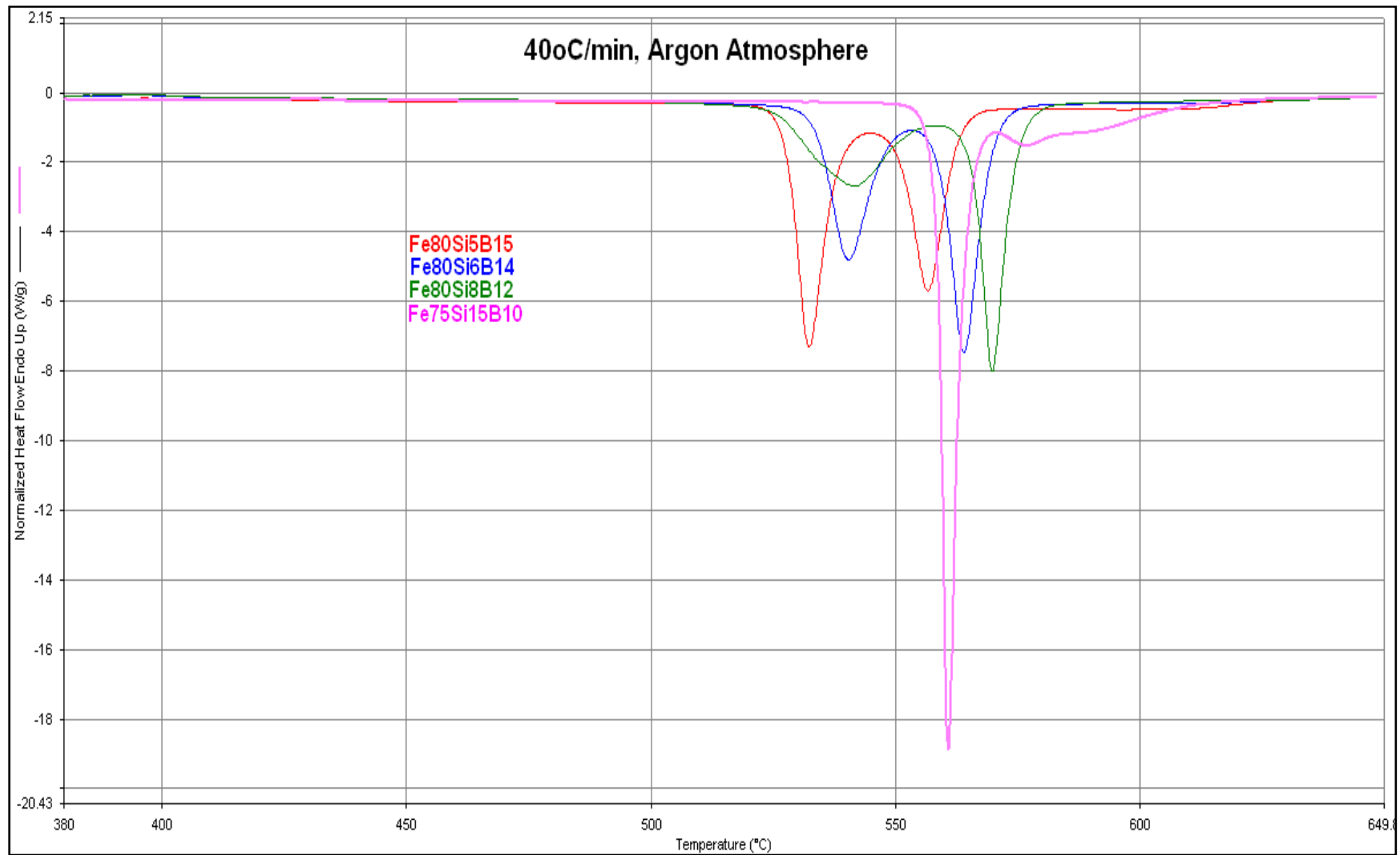
Σχήμα 5.4: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 5° C/min για τα δείγματα Fe₈₀Si₅B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄, Fe₈₀Si₈B₁₂, Fe₇₅Si₁₅B₁₀.



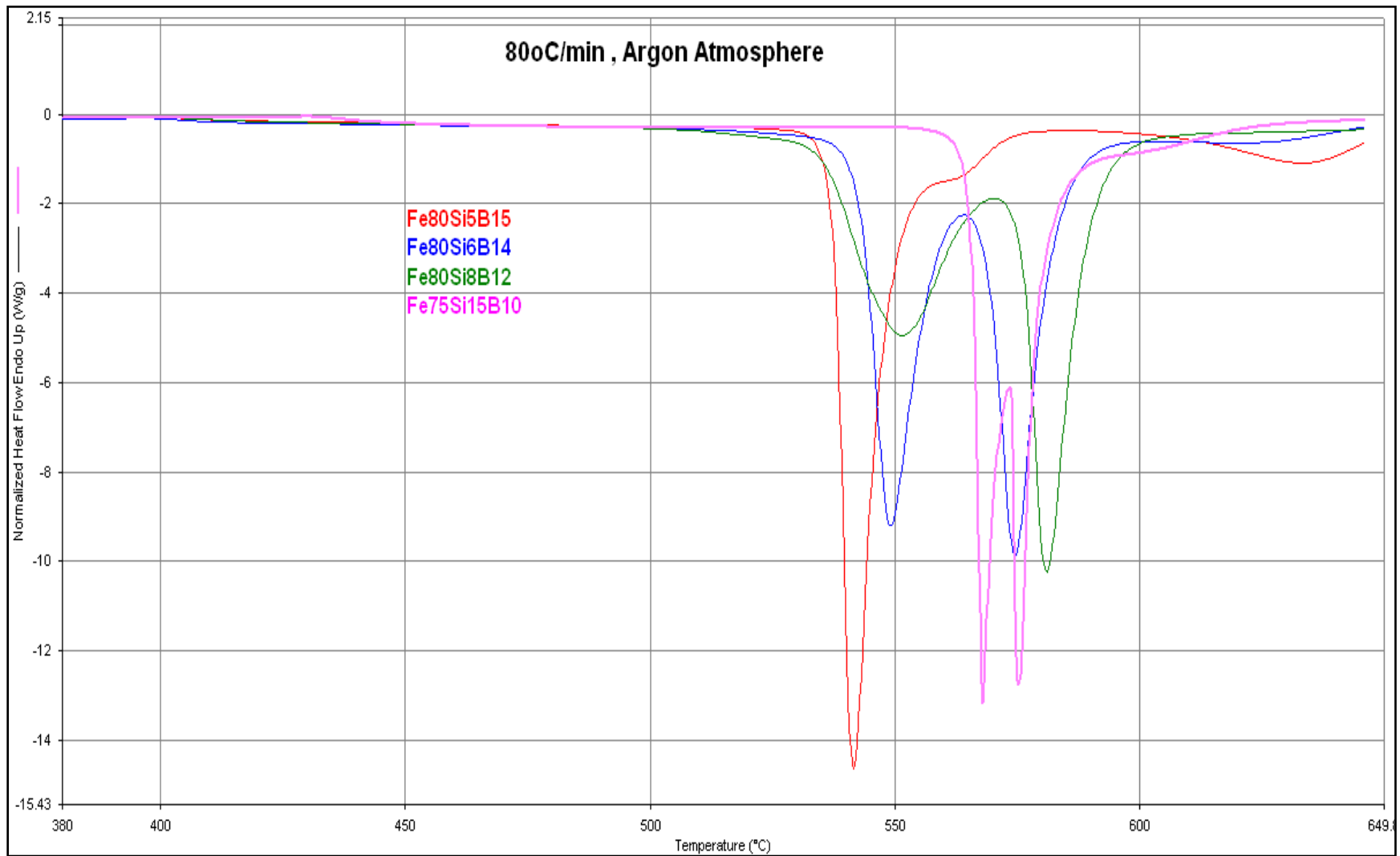
Σχήμα 5.5: Συγκριτικό θερμογράμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 10° C/min για τα δείγματα Fe₈₀Si₅B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄, Fe₈₀Si₈B₁₂, Fe₇₅Si₁₅B₁₀.



Σχήμα 5.6: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 20° C/min για τα δείγματα Fe₈₀Si₅B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄, Fe₈₀Si₈B₁₂, Fe₇₅Si₁₅B₁₀.



Σχήμα 5.7: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 40° C/min για τα δείγματα Fe₈₀Si₅B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄, Fe₈₀Si₈B₁₂, Fe₇₅Si₁₅B₁₀.



Σχήμα 5.8: Συγκριτικό θερμόγραμμα του DSC με ρυθμό θέρμανσης 80° C/min για τα δείγματα Fe₈₀Si₅B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄, Fe₈₀Si₈B₁₂, Fe₇₅Si₁₅B₁₀

5.2 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

Τα θερμογράμματα DSC, που προέκυψαν μετά από γραμμική θέρμανση με ρυθμούς από 5-80 °C/min, παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1-5.9, Από την παρατήρησή τους, αρχικά, εξάγεται το συμπέρασμά ότι όλα τα δείγματα, για όλους σχεδόν τους ρυθμούς γραμμικής θέρμανσης εμφανίζουν 2 εξώθερμες, επικαλυπτόμενες κορυφές που αντιστοιχούν σε 2 στάδια κρυστάλλωσης (στο εξής τα βήματα αντιδράσεων κρυστάλλωσης θα συμβολίζονται ως A1 και A2). Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα Fe₈₀Si₅B₁₅ και Fe₇₅Si₁₅B₁₀ για ρυθμό θέρμανσης 80°C/min. Στο δείγμα Fe₈₀Si₅B₁₅ η δεύτερη κορυφή δεν είναι εμφανής, ενώ, όσον αφορά το δείγμα Fe₇₅Si₁₅B₁₀, οι 2 αντιδράσεις κρυστάλλωσης πλησιάζουν πολύ η μία την άλλη, με αποτέλεσμα να μην είναι εμφανής ο διαχωρισμός των (5), (6). Είναι εμφανές ότι η επικάλυψη των 2 κορυφών γίνεται πιο έντονη καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης.

Η διαφορά της ειδικής θερμότητας μεταξύ των άμορφων δειγμάτων και των κρυσταλλωμένων είναι μικρή, συγκριτικά με το ύψος των κορυφών κρυστάλλωσης, ενώ η περιοχή υαλώδους μετάπτωσης δεν είναι εμφανής. Κατά συνέπεια, η ευθεία γραμμή μεταξύ πρώτου και τελευταίου σημείου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γραμμή βάσης για τον υπολογισμό της ενθαλπίας (6). Όπως θα τονιστεί στη συνέχεια, στο κεφάλαιο της κινητικής ανάλυσης, τα 2 βήματα κρυστάλλωσης θεωρούνται ανεξάρτητα μεταξύ τους. Στην πραγματικότητα, η υπόθεση αυτή δεν έχει απόλυτη ισχύ γιατί υπάρχει επικάλυψη των βημάτων κρυστάλλωσης (άλλωστε είναι εμφανές, ότι το τελευταίο σημείο του A1 βήματος και ταυτόχρονα πρώτο σημείο του A2 βήματος, δεν προσεγγίζει το ύψος της γραμμής βάσης) (6) (4).

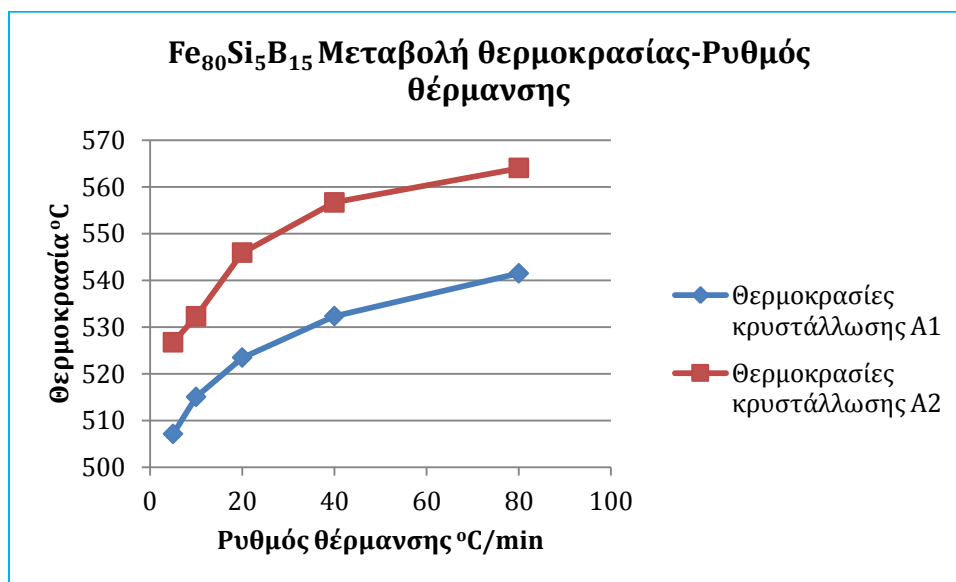
Η μορφή των θερμογραμμάτων είναι εξαρτώμενη από το ρυθμό θέρμανσης, καθώς σε όλα τα κράματα, αυξανόμενου του ρυθμού θέρμανσης, οι κορυφές κρυστάλλωσης μετακινούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήματα 5.10-5.13), γεγονός το οποίο υποδεικνύει την δυναμική φύση της διαδικασίας κρυστάλλωσης. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί δεχόμενοι ότι η κρυστάλλωση της άμορφης φάσης αποτελείται από δύο ανεξάρτητες διαδικασίες: την φύτρωση και την ανάπτυξη. Για την εκκίνηση της φύτρωσης των άμορφων υλικών, απαιτείται ένα απαραίτητο χρονικό διάστημα. Καθώς αυξάνει ο ρυθμός θέρμανσης, ο διαθέσιμος χρόνος για να επιτευχθεί μια επιθυμητή θερμοκρασία μειώνεται και, κατά συνέπεια, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται με χρονική υστέρηση και ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης T_{p1} και T_{p2} μετατοπίζονται σε υψηλότερες τιμές (7).

Η ενθαλπία των 2 βημάτων κρυστάλλωσης εξαρτάται, επίσης, από το ρυθμό θέρμανσης. Σε όλα τα κράματα, αυξανόμενου του ρυθμού θέρμανσης, παρατηρείται αύξηση της ΔH_1 και μείωση της ΔH_2 (Σχήματα 5.14-5.17).

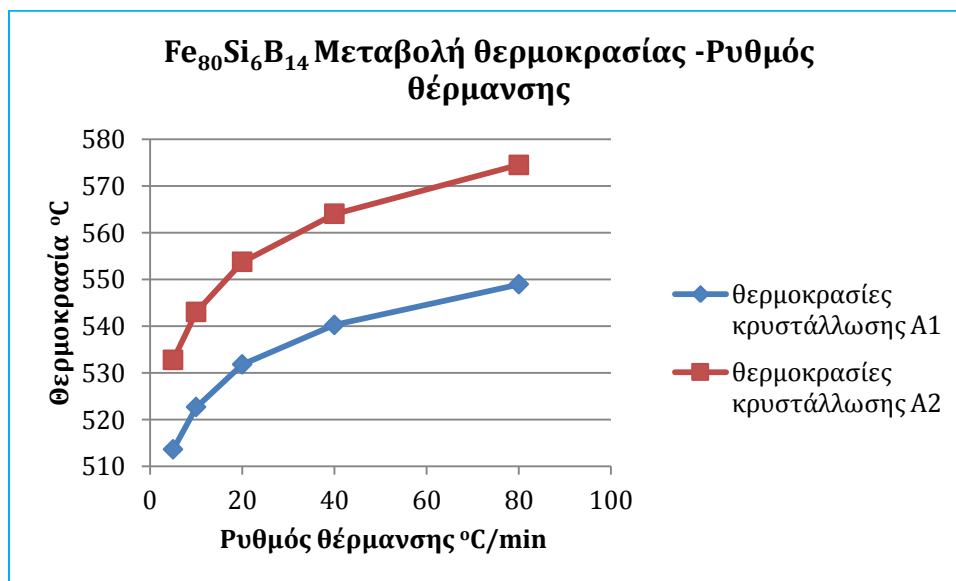
Είναι, επίσης, εμφανές ότι με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης η πρώτη κορυφή (όλων των κραμάτων, εκτός του $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$), η οποία σχετίζεται με την πρωτογενή κρυστάλλωση, γίνεται πιο ευδιάκριτη συγκριτικά με τη δεύτερη (8) (4) (9).

Επιπλέον, όσον αφορά το συσχετισμό μεταξύ των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης T_{p1} και T_{p2} με το ποσοστό των κραμάτων σε πυρίτιο, μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: Η αύξηση του ποσοστού πυριτίου επιφέρει, γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_{p1} για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης, ενώ, για τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_{p2} σημειώνεται αύξουσα, γενικά, συμπεριφορά με αύξηση του ποσοστού πυριτίου που διαφαίνεται εντονότερα για την περίπτωση του κράματος με 15% ποσοστό πυριτίου (Σχήματα 5.22-5.25).

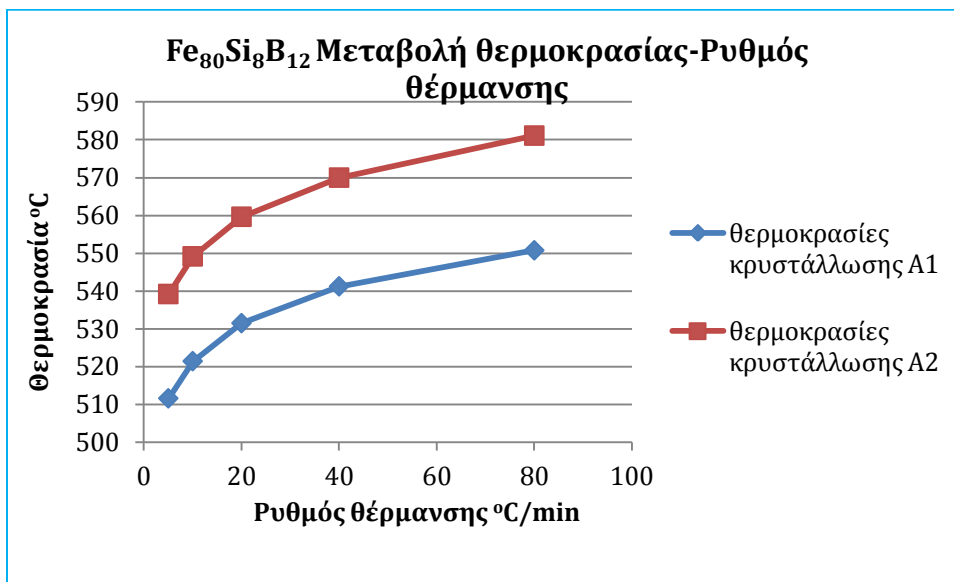
Γενικά η ΔH της A1 μειώνεται ελάχιστα και σχεδόν γραμμικά με αυξανόμενο ποσοστό Si για τα κράματα με 5% at Si, 6% at Si και 8% at Si, ενώ για το δείγμα με 15% at Si παρουσιάζει απότομη αύξηση. Όσον αφορά τη ΔH της A2, παρουσιάζει, γενικά, αυξανόμενη συμπεριφορά μέχρι και το ποσοστό 6% σε πυρίτιο και εν συνεχεία, παρουσιάζει απότομη μείωση. Για το δείγμα $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, παρατηρείται, επίσης, ότι η αναλογία μεταξύ ΔH_1 και ΔH_2 αλλάζει συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα και η ΔH_1 είναι, σχεδόν, δεκαπλάσια της ΔH_2 (Σχήματα 5.18-5.21).



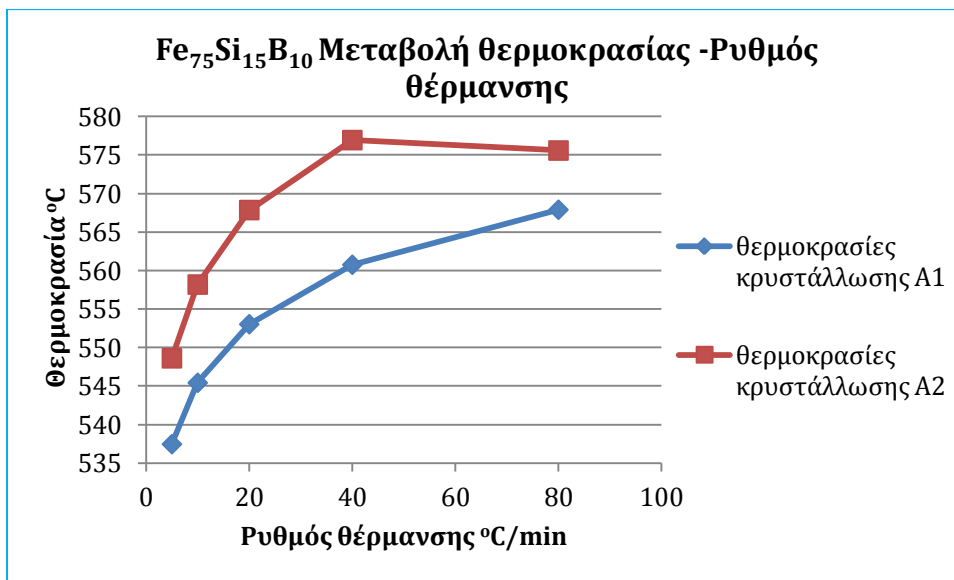
Σχήμα 5.9: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα Fe₈₀Si₅B₁₅



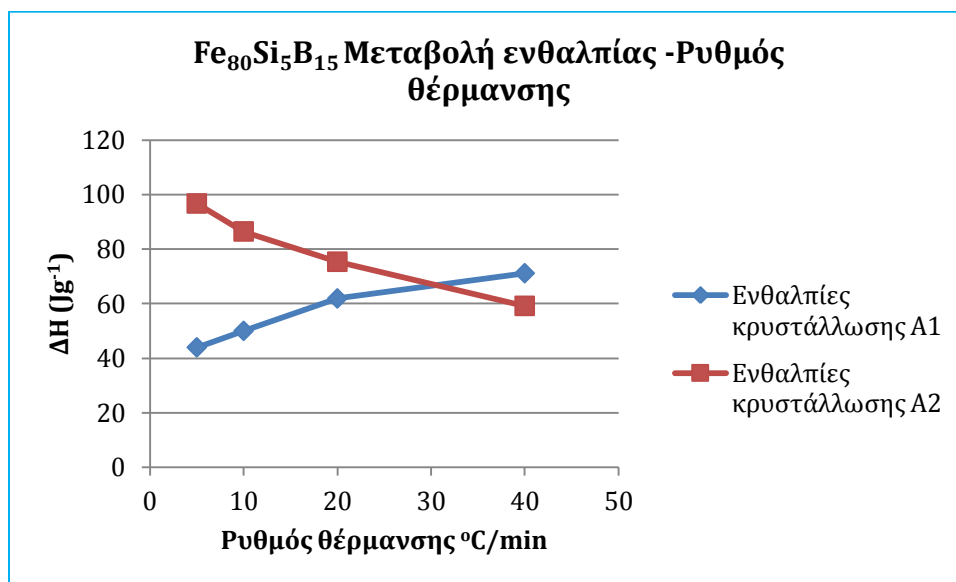
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα Fe₈₀Si₆B₁₄



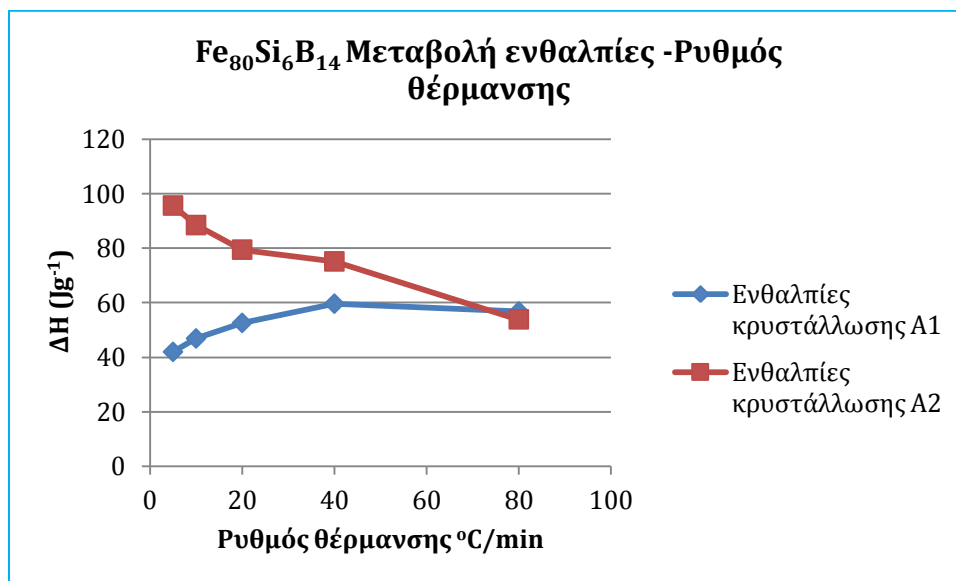
Σχήμα 5.11: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα Fe₈₀Si₈B₁₂



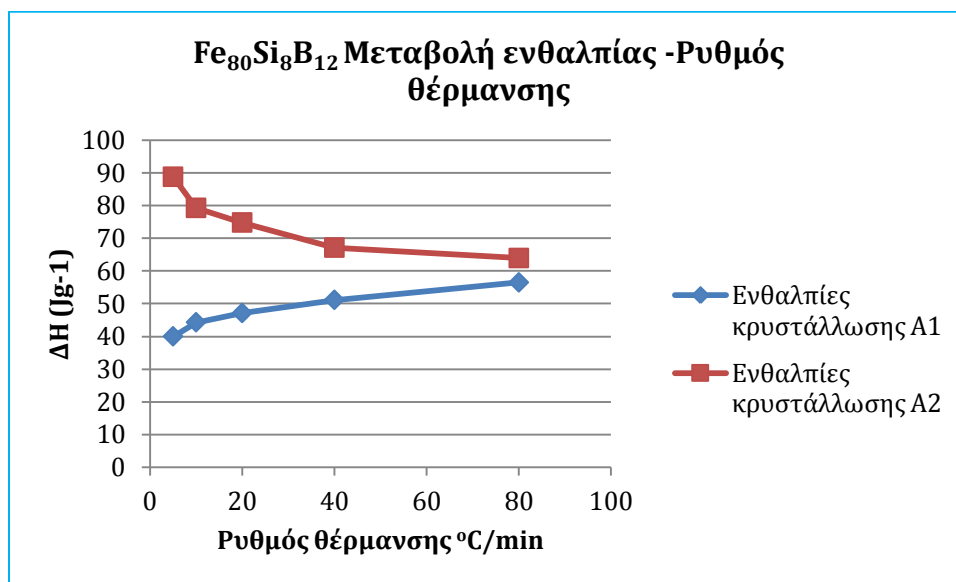
Σχήμα 5.12: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα Fe₇₅Si₁₅B₁₀



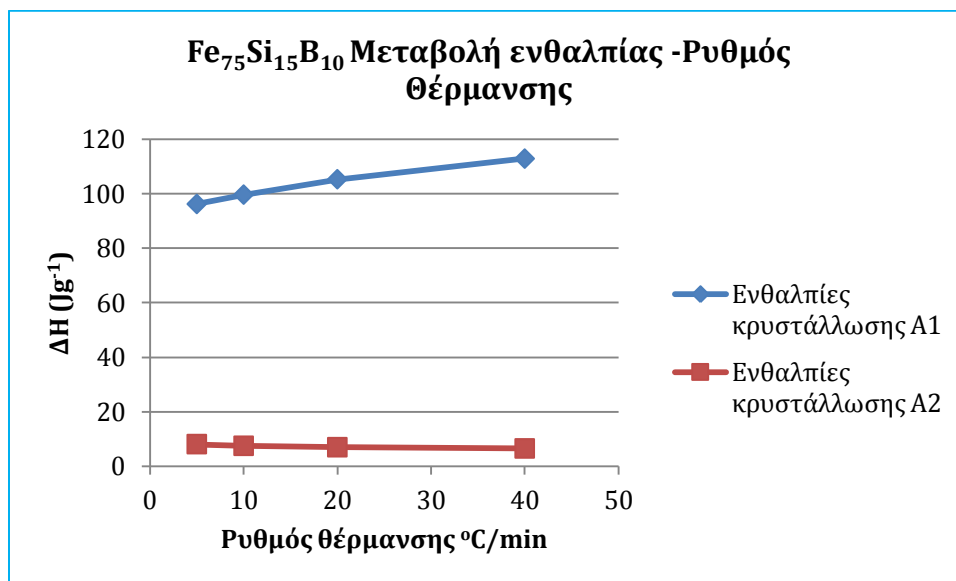
Σχήμα 5.13: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλπιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_5B_{15}$



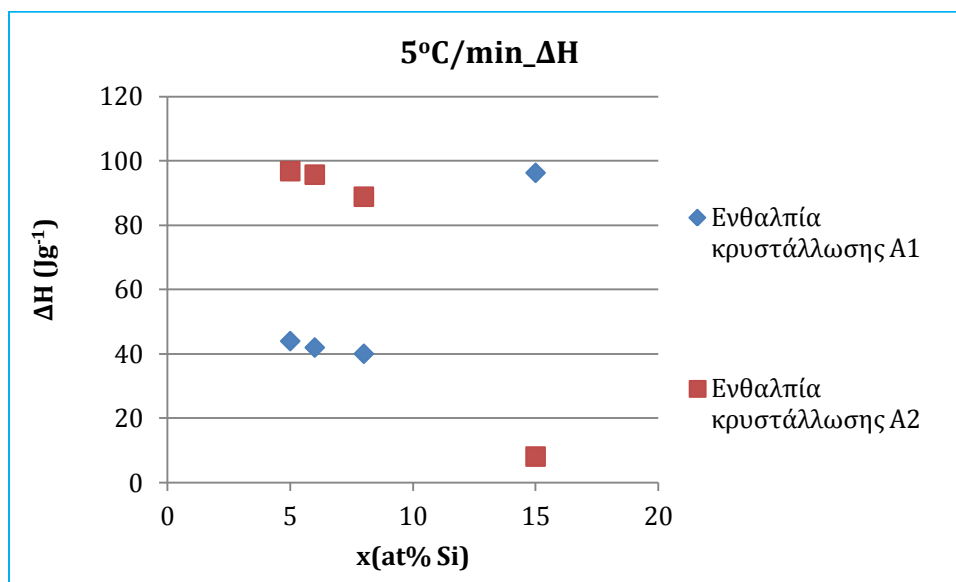
Σχήμα 5.14: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλπιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα $Fe_{80}Si_6B_{14}$



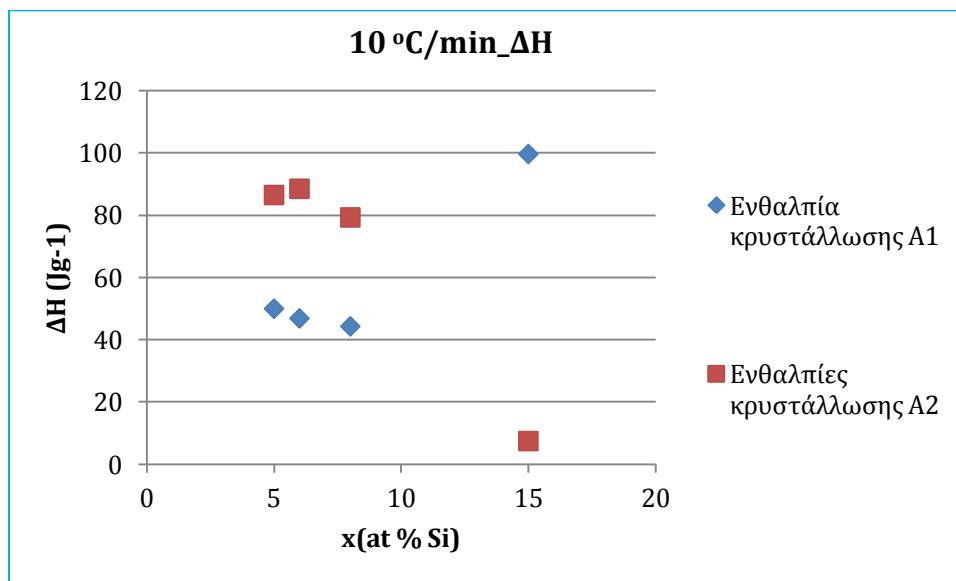
Σχήμα 5.15: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλπιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα Fe₈₀Si₈B₁₂



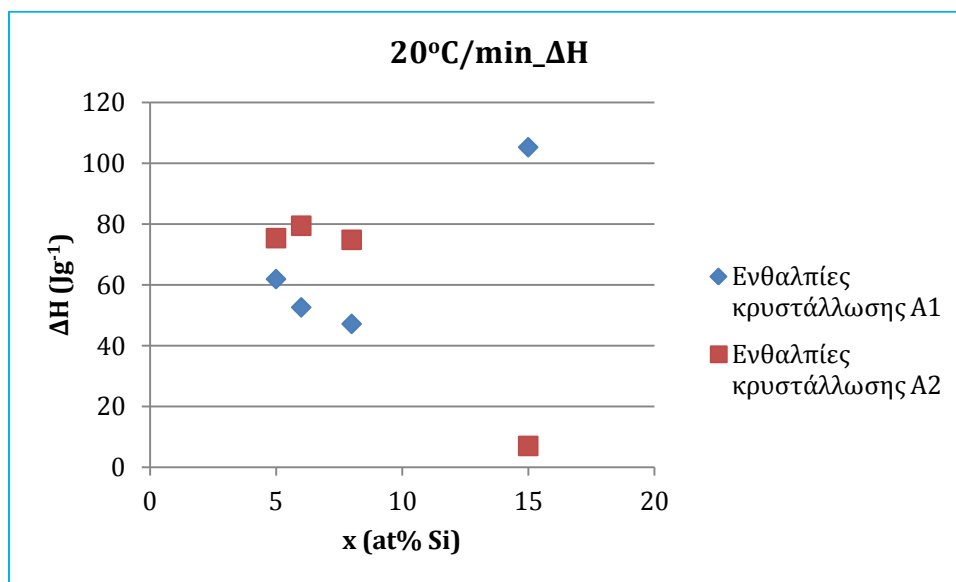
Σχήμα 5.16: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλπιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ρυθμό θέρμανσης για το δείγμα Fe₈₀Si₈B₁₂



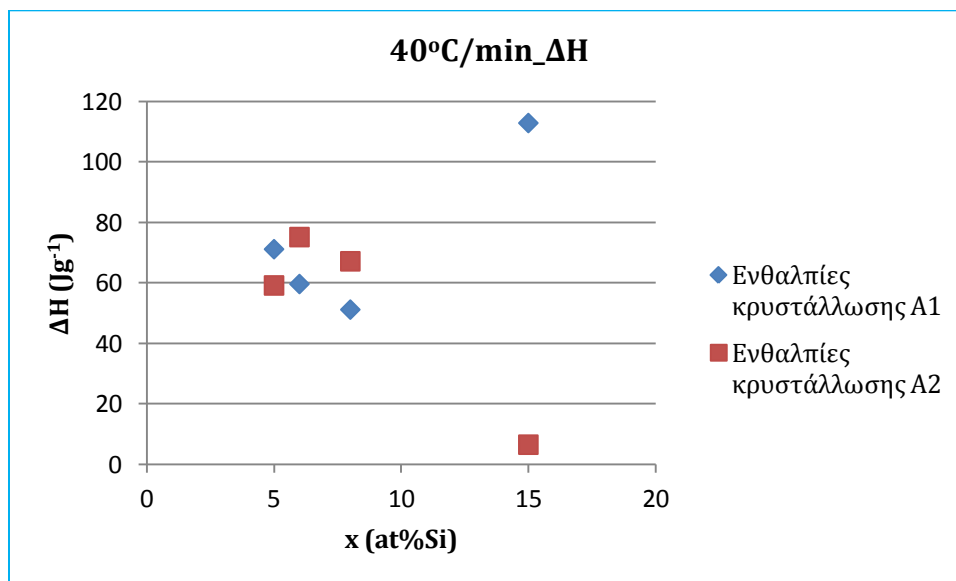
Σχήμα 5.17: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 5°C/min



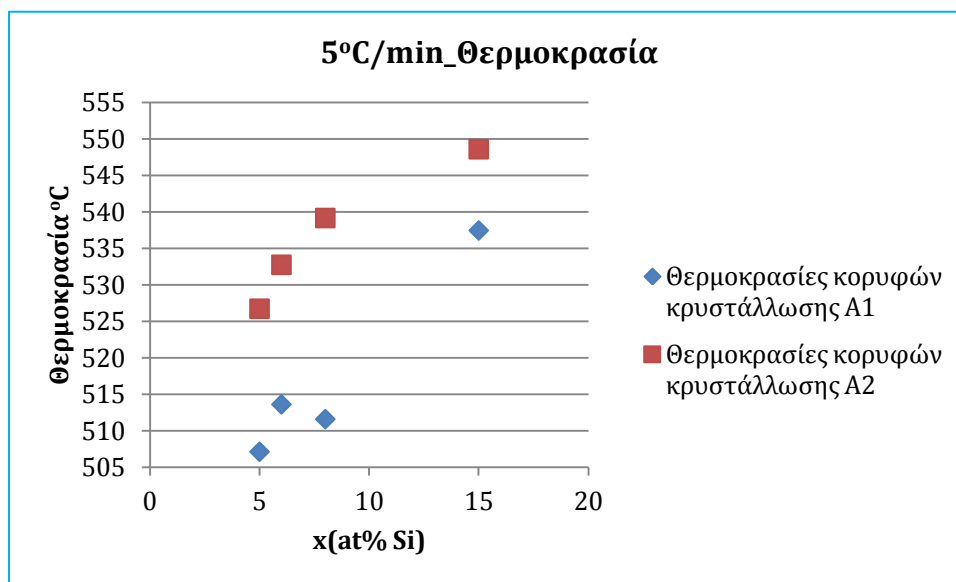
Σχήμα 5.18: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 10°C/min



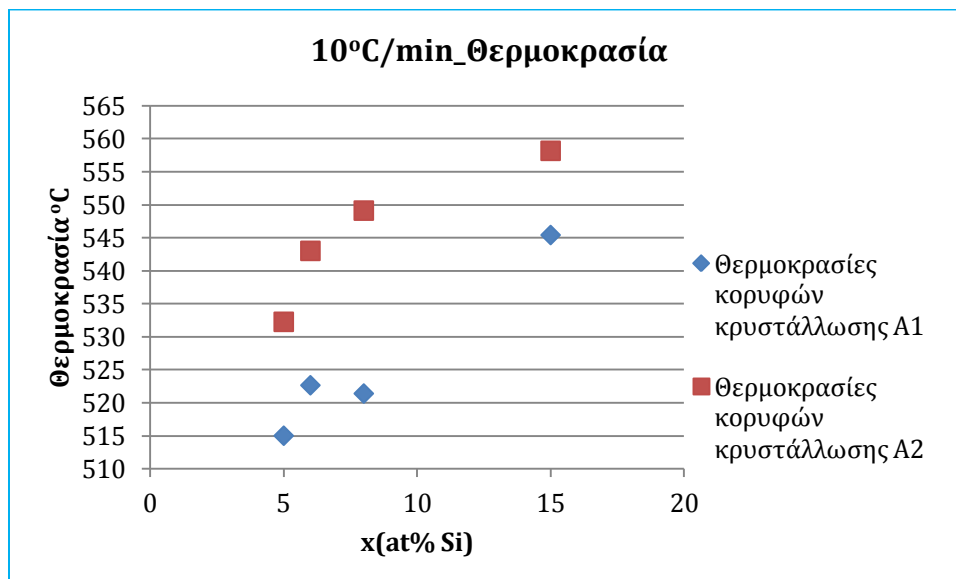
Σχήμα 5.19: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 20°C/min



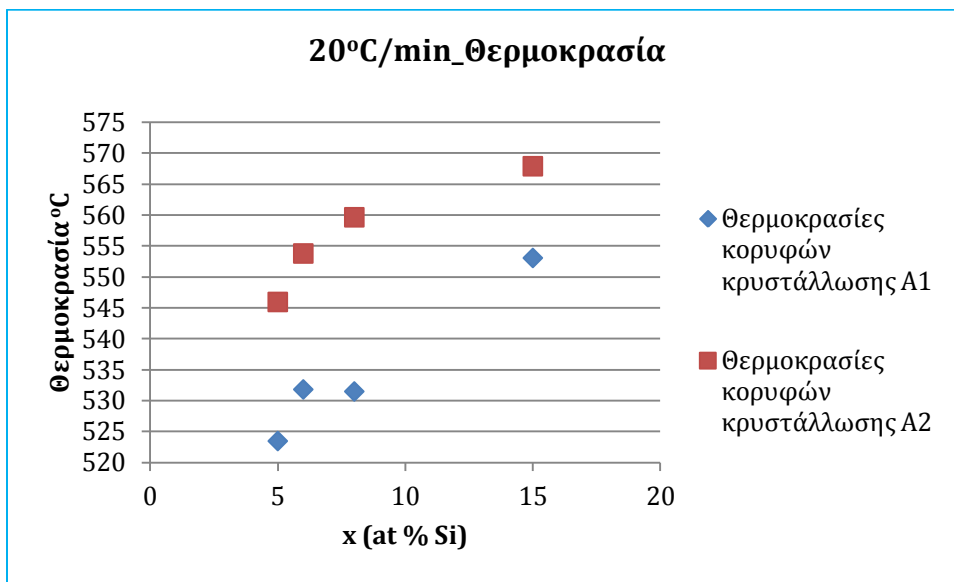
Σχήμα 5.20: Διάγραμμα μεταβολής των ενθαλιπών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 40°C/min



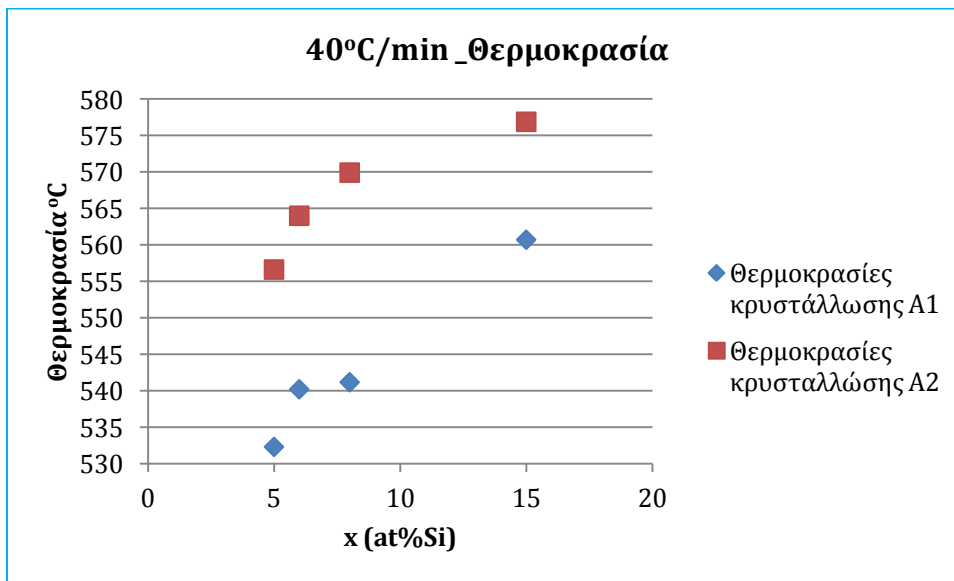
Σχήμα 5.21: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 5°C/min



Σχήμα 5.22: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 10°C/min



Σχήμα 5.23: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 20°C/min



Σχήμα 5.25: Διάγραμμα μεταβολής των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης αναφορικά με το ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου για ρυθμό θέρμανσης ίσο με 40°C/min

Βιβλιογραφία

1. **D.M. Minic, A.M. Maricic, R.Z. Dimitrijevic, M.M. Ristic.** Structural changes of Co₇₀Fe₅Si₁₀B₁₅ amorphous alloy induced during heating. *Elsevier. Journal of alloys and compounds*, 2007, Τόμ. 430.
2. **G. Haneczok, J. Rasek, Z. Stoklosa and B. Zegrodnik.** Structural Relaxation in Amorphous Alloys of Type FeSiB. *JOURNAL DE PHYSIQUE IV. Colloque C8*, 1996, Τόμ. Volume 6,, supplement au Journal de Physique III.
3. **I. Mat'ko, E. Illekova, P. Svec, P. Duhaj.** Crystallization characteristics in the Fe-Si-B glassy ribbon system. *Materials Science and Engineering*. Elsevier, 1997, Τόμ. A225.
4. **K.Chrissafis, M.I. Maragakis, K.G Eftimiadis, E.K. Polychroniadis.** Detailed study of the crystallization behaviour of the metallic glass Fe₇₅Si₉B₁₆. *Elsevier. Journal of alloys and compounds*, 2005, Τόμ. 386.
5. *Nucleation and growth kinetics of stable and metastable eutectics in FeSiB metallic glasses.* **Delamore, M. A. Gibson and G. W.** 1990, Pergamon Pres, Τόμ. Acta metall, mater. Vol. 38.
6. **Illekova, Emilia.** The crystallization kinetics of Fe₈₀Si₄B₁₆ glass. *Elsevier. Thermochemica acta*, 1996, Τόμ. 280.
7. **Αλεξία, Ανσουριάν.** Μελέτη της κρυσταλλοποίησης του υλικού K₂Sb₈Se₁₃ με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), Θεσσαλονίκη : s.n., 2010. Διπλωματική Εργασία.
8. **R. Nowosielski, R. Babilas, P. Ochinnik, Z. Stokosa.** Thermal and magnetic properties of selected Fe-based metallic glasses. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2008, Τόμ. 30, 1.
9. **Peter Svec, Irena Janotová, Gabriel Vlasák, Dusan Janickovic, Jozef Marcin, Jozef Kováč, Ivan Skorvánek, Peter Svec Sr.** Evolution of Structure and Magnetic Properties of Rapidly Quenched Fe–B-Based Systems With Addition of Cu. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. FEBRUARY 2010, Τόμ. 46, NO. 2.

Κεφάλαιο 6

6. Μελέτη των κραμάτων Fe-Si-B μέσω της Μαγνητοθερμοβαρυτικής Ανάλυσης

6.1 Εισαγωγή

Στο παρών κεφάλαιο εξετάζονται οι μετασχηματισμοί φάσεων των μελετώμενων υλικών με τη χρήση θερμομαγνητικών μετρήσεων. Ο βασικός στόχος και με αυτή τη σειρά μετρήσεων είναι να βρεθεί η σχέση μεταξύ της χημικής σύστασης των μελετώμενων κραμάτων και της θερμοκρασίας των μετασχηματισμών φάσεων. Η μελέτη εστιάζεται, κυρίως, στον προσδιορισμό του σημείου Curie μέσω μετρήσεων Θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (1).

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης θεωρείται ως η πιο αξιόπιστη και ακριβής μέθοδος για τη μελέτη των μετασχηματισμών φάσεων και μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του σημείου Curie των σιδηρομαγνητικών φάσεων. Η μετάπτωση Curie συνοδεύεται από μια μικρή μεταβολή στην ενθαλπία και αυτή η ροή θερμότητας δίνει μία ανιχνεύσιμη κορυφή υπό την προϋπόθεση ότι καμία άλλη αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα. Όμως, η μεταβολή της μαγνητικής ροπής των δοκιμίων γίνεται πιο εμφανής και ευκολότερα ανιχνεύσιμη μέσω της διαδικασίας Θερμοβαρυτικής ανάλυσης με ταυτόχρονη επιβολή μαγνητικού πεδίου (M-TGA) (2).

6.2 Θερμομαγνητικές μετρήσεις

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ληφθέντα θερμογράμματα M-TGA. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Μεταλλικής Φυσικής του Ινστιτούτου Φυσικής της Σλοβακικής Ακαδημίας Επιστημών. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει:

- Τη συσκευή TGA 7, Thermogravimetric Analyzer της εταιρείας Perkin Elmer.

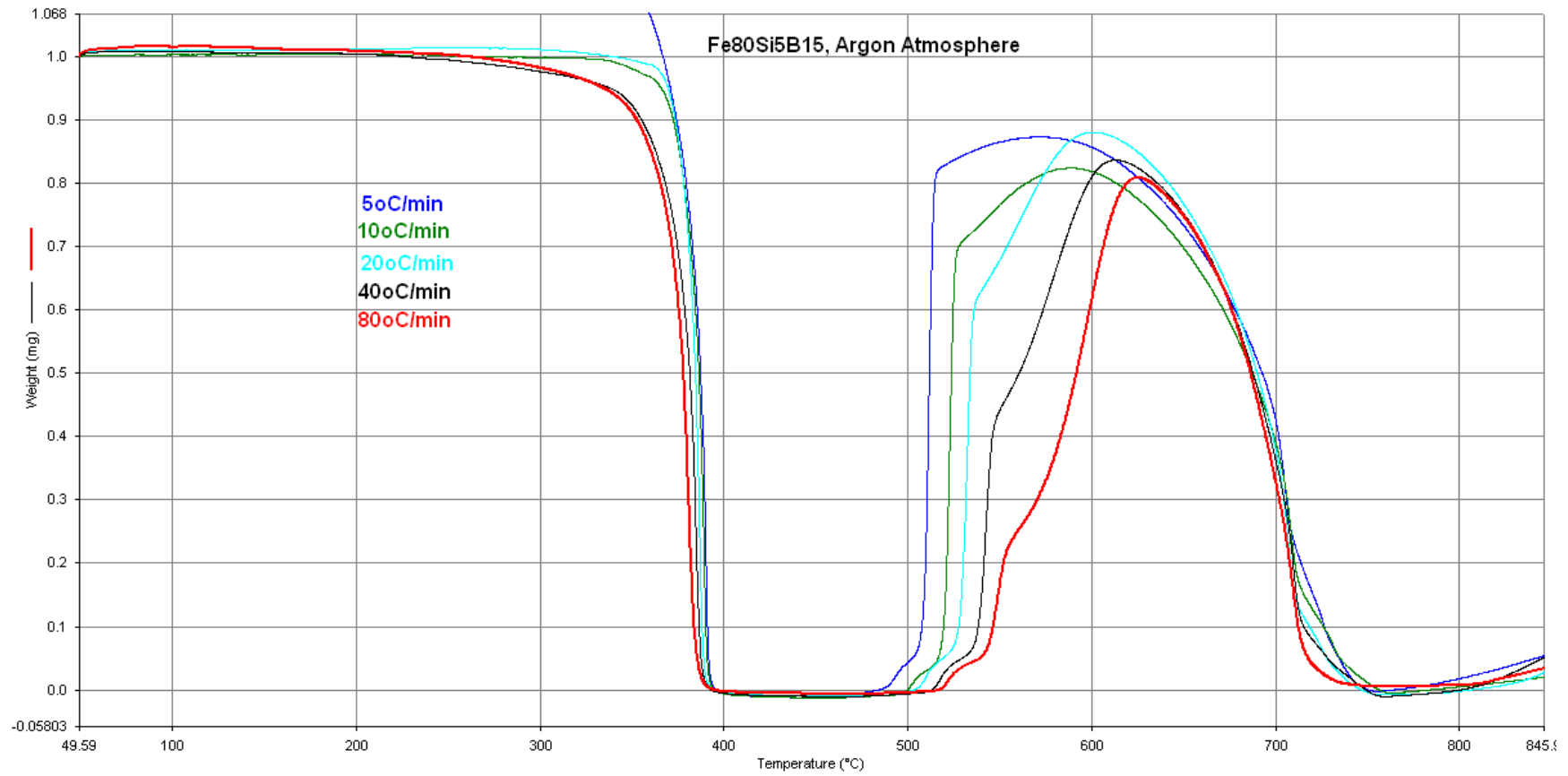
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (*Pyris Software for Windows*), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων σε κάθε δείγμα εφαρμόστηκε μαγνητικό πεδίο ενός μικρού μαγνήτη και καταγράφηκε η θερμοκρασιακή μεταβολή της μαγνητικής δύναμης ως εμφανής αλλαγή στο βάρος του δείγματος. Ιδιαίτερη προσοχή έπρεπε να δοθεί στην ακριβή τοποθέτηση του μαγνήτη, έτσι ώστε η αρχική τιμή του βάρους να είναι μηδέν.

Τα «ως χυτεύθηκαν» δείγματα κόπηκαν σε τμήματα μικρής μάζας (10-15 mg) και κάθε φορά τοποθετούνται δύο τεμάχια του εκάστωτε άμορφου δείγματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αερίου αργού. Η συσκευή βαθμονομήθηκε με τήξη προτύπων ινδίου και ψευδαργύρου.

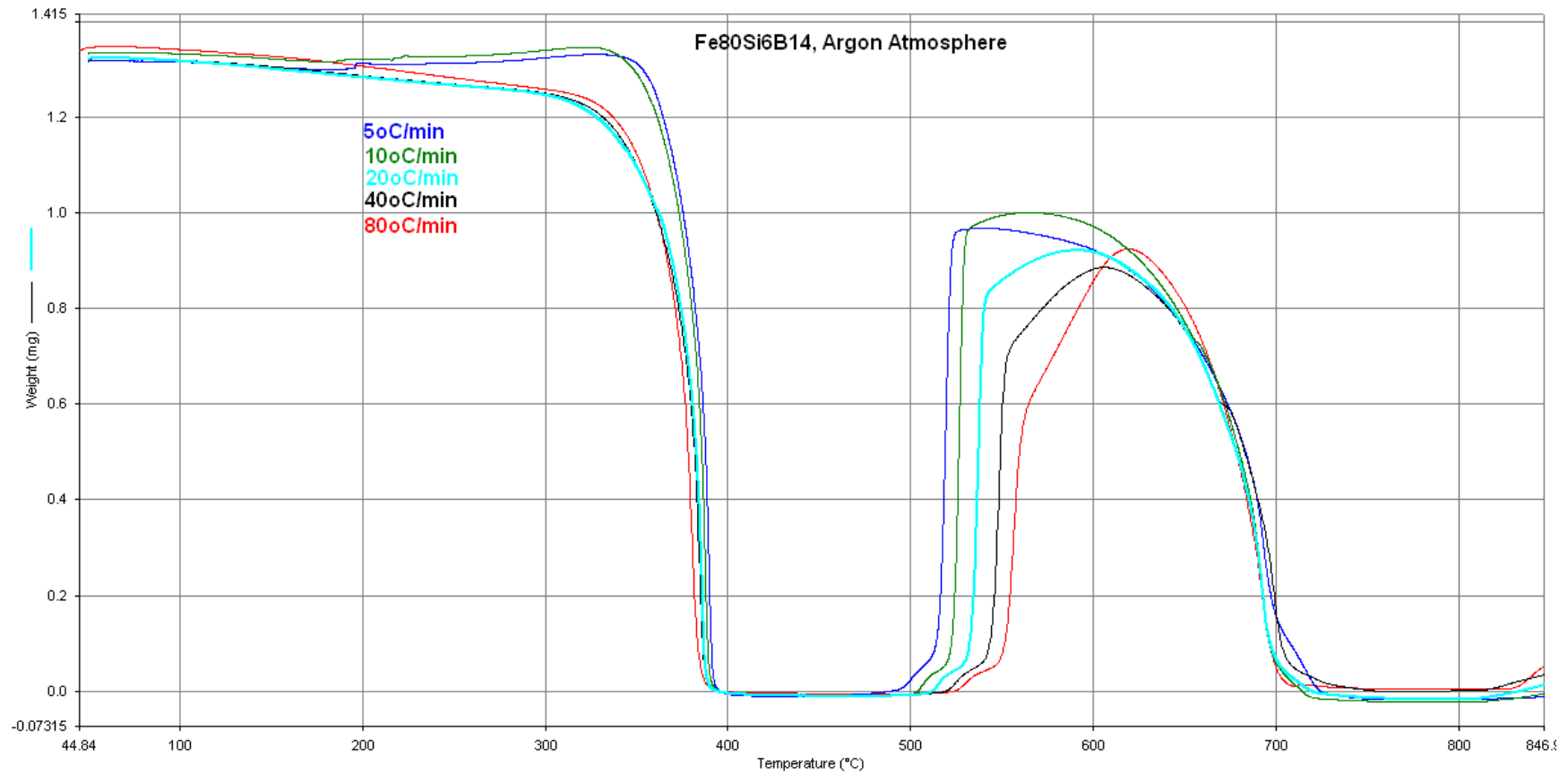
Οι σχετικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με συνεχή μεταβολή της θερμοκρασίας (γραμμική μεταβολή) και οι ρυθμοί που επιλέχθηκαν ήταν οι: 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.

Παρουσιάζονται τα θερμογράμματα για κάθε ένα εκ των δοκιμίων περιλαμβάνοντας όλους τους ρυθμούς θέρμανσης. Σε όλα τα θερμογράμματα παρουσιάζεται μόνο ο κύκλος της θέρμανσης και έχει αφαιρεθεί ο κύκλος της ψύξης.

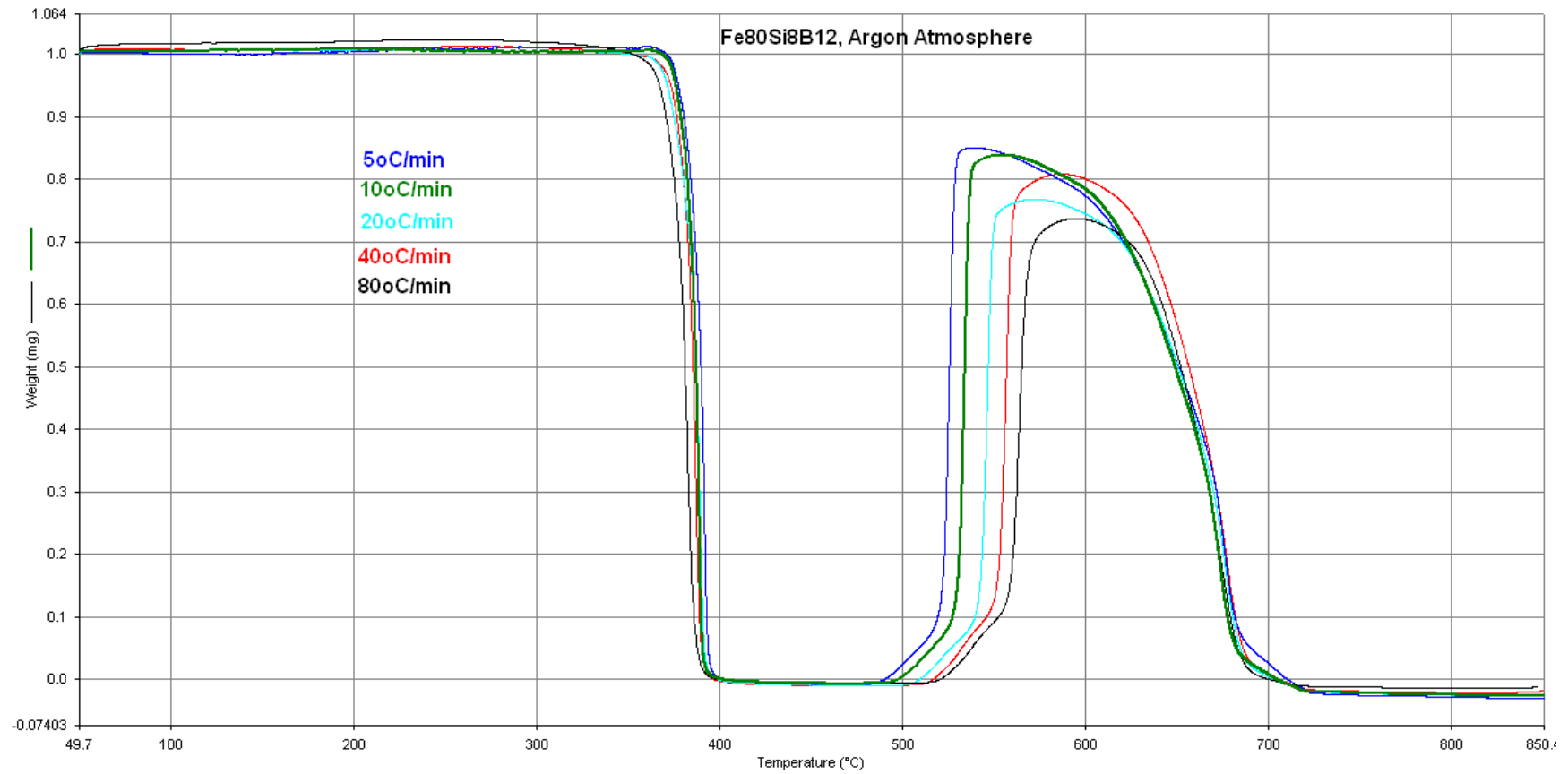
Η ταυτόχρονη σύγκριση των αποτελεσμάτων της Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης με τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης καθιστά την εξαγωγή συμπερασμάτων, σχετικά με τους μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα, πιο ασφαλή και ουσιαστική. Ως εκ τούτου, παρουσιάζονται, επιπλέον, διαγράμματα M-TGA σε παραβολή με διαγράμματα DSC και διαγράμματα DSC σε σύγκριση με την καμπύλη της πρώτης παραγωγού του μαγνητικού βάρους ως προς τη θερμοκρασία. Επιλέχθηκαν, τυχαία, τα διαγράμματα που αντιστοιχούν στο ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Τα συμπεράσματα της παραβολής των διαγραμμάτων για τους υπόλοιπους ρυθμούς είναι ανάλογα. Επίσης, παρατίθενται γραφήματα με τις θερμοκρασίες έναρξης της κρυστάλλωσης, που έχουν προκύψει τόσο από τις μετρήσεις M-TGA, όσο και από τις μετρήσεις DSC.



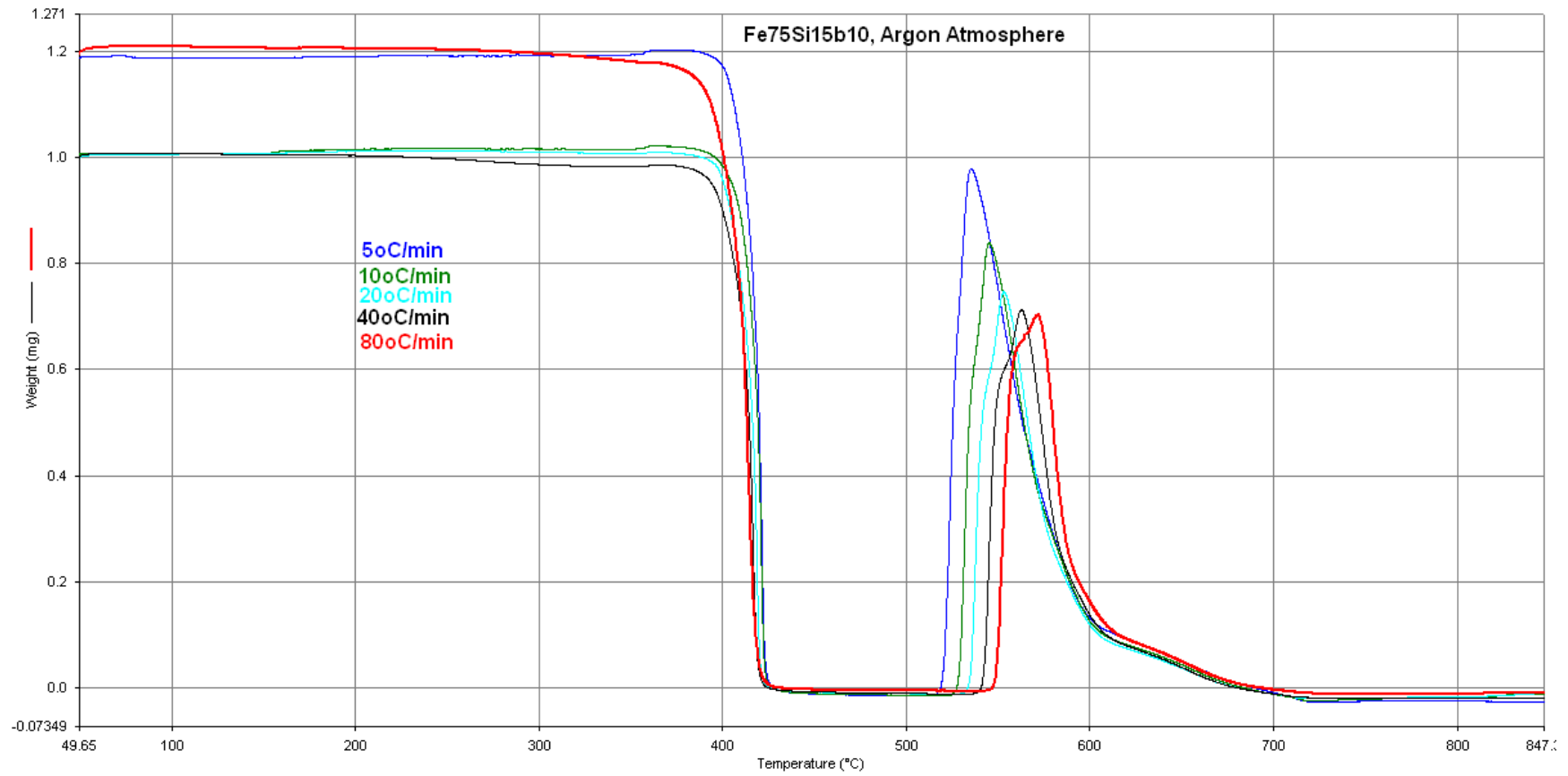
Σχήμα 6.1: Θερμόγραμμα του M-TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₈₀Si₅B₁₅ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



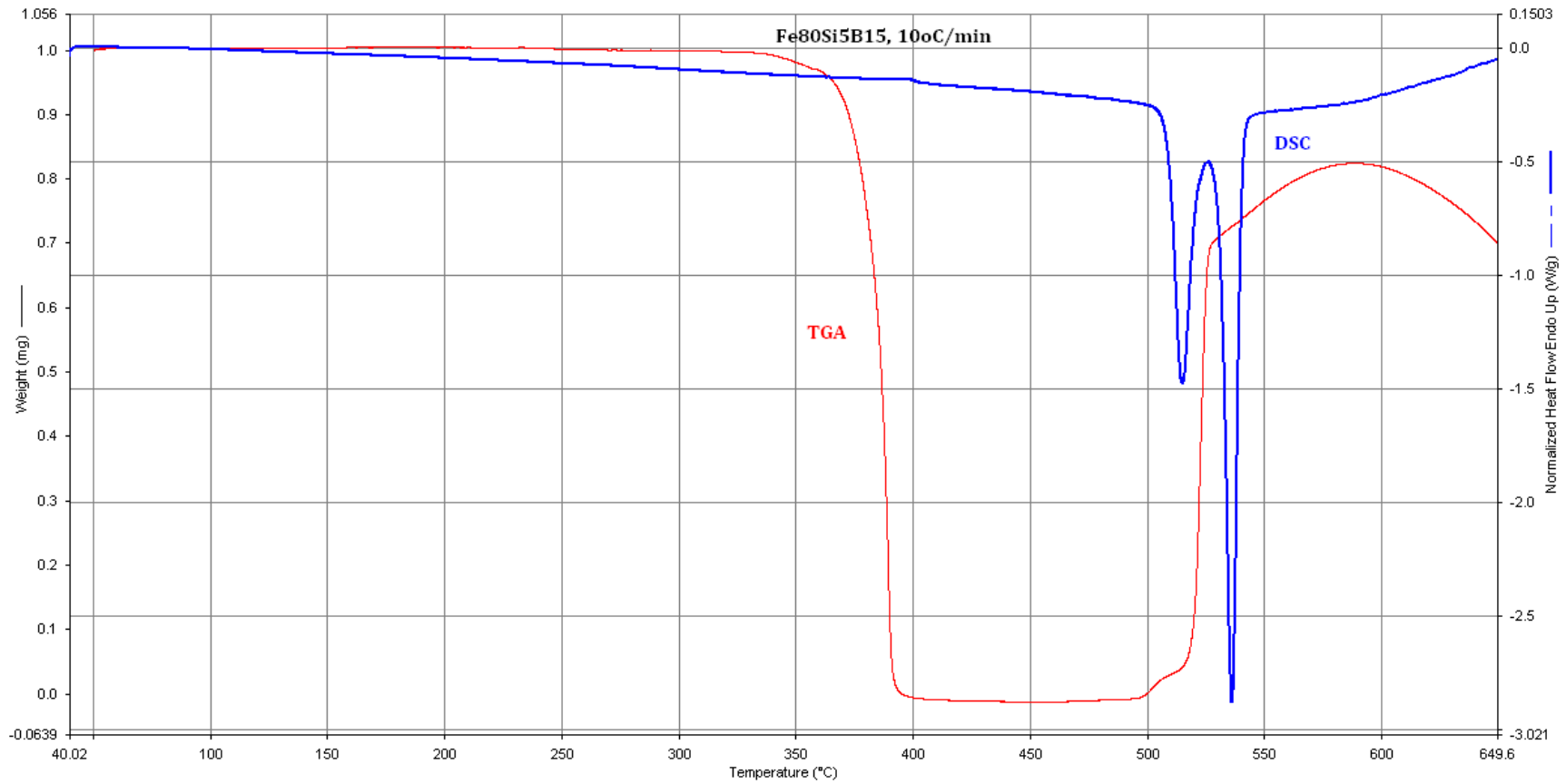
Σχήμα 6.2: Θερμόγραμμα του M-TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₈₀Si₆B₁₄ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



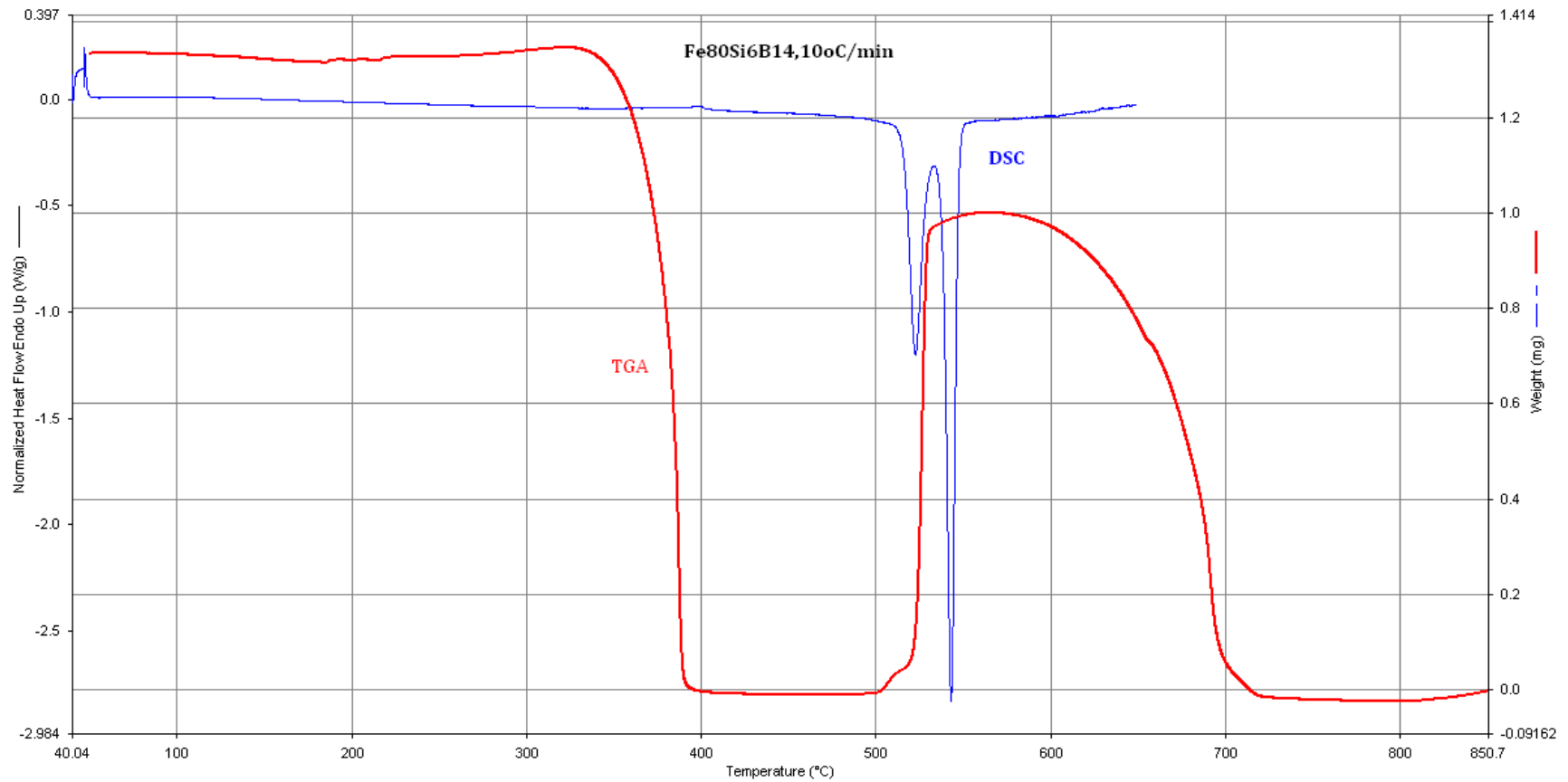
Σχήμα 6.3: Θερμόγραμμα του M-TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₈₀Si₈B₁₂ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



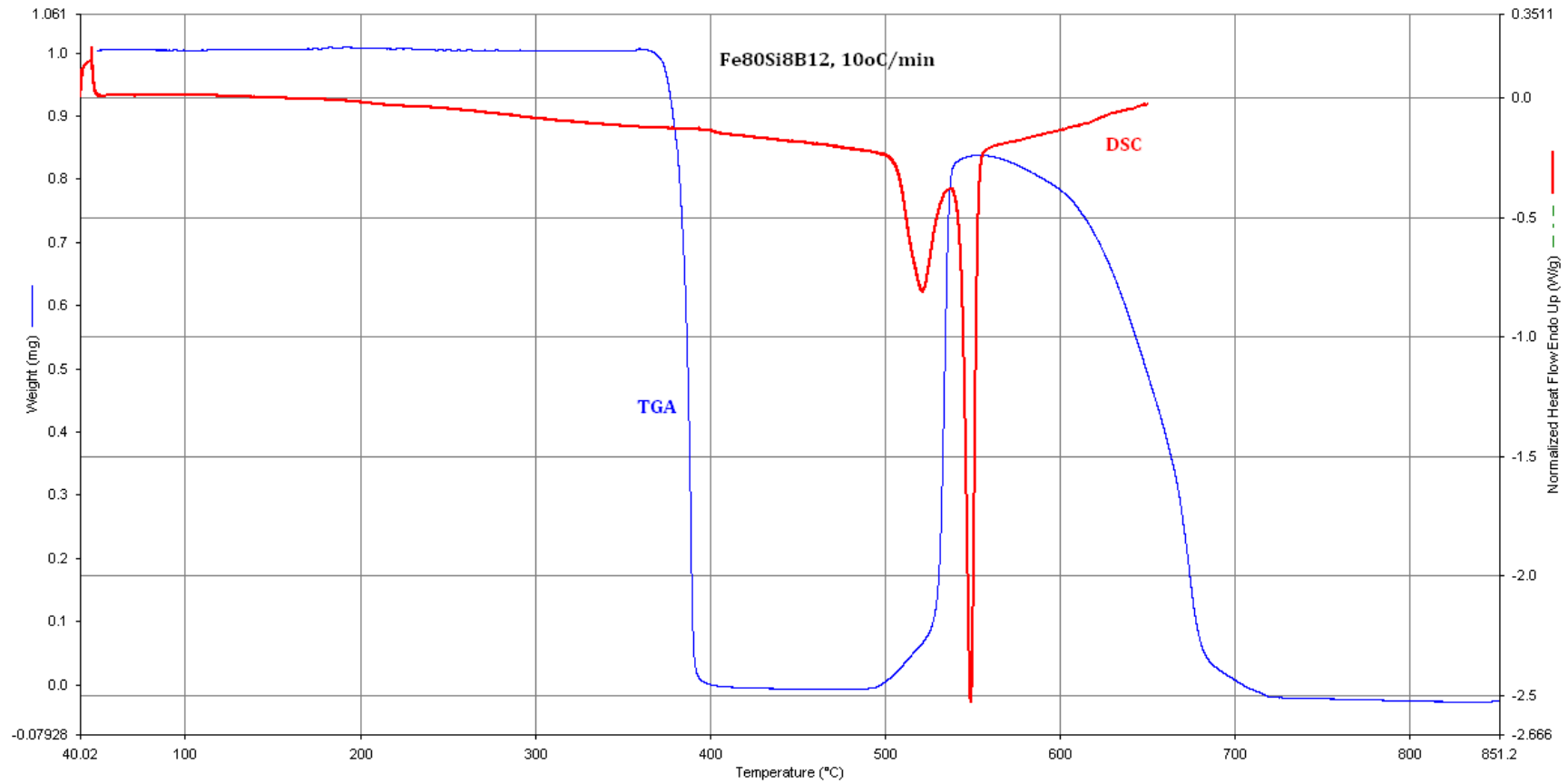
Σχήμα 6.4: Θερμόγραμμα του M-TGA για το «ως ψύχθηκε» δοκίμιο Fe₇₅Si₁₅B₁₀ με ρυθμούς θέρμανσης 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min και 80°C/min.



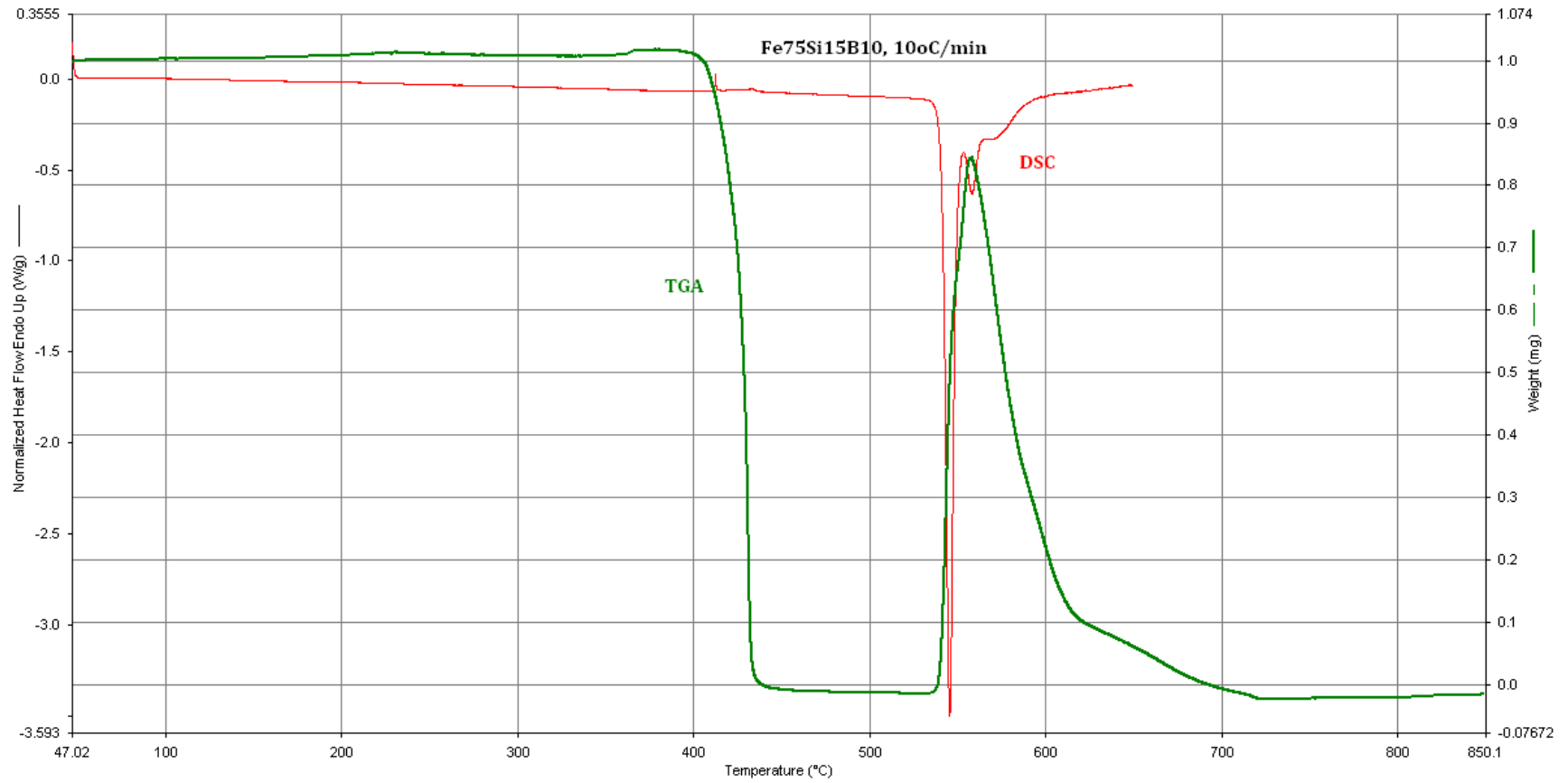
Σχήμα 6.5: Παραβολή των θερμογραμμάτων M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₈₀Si₅B₁₅.



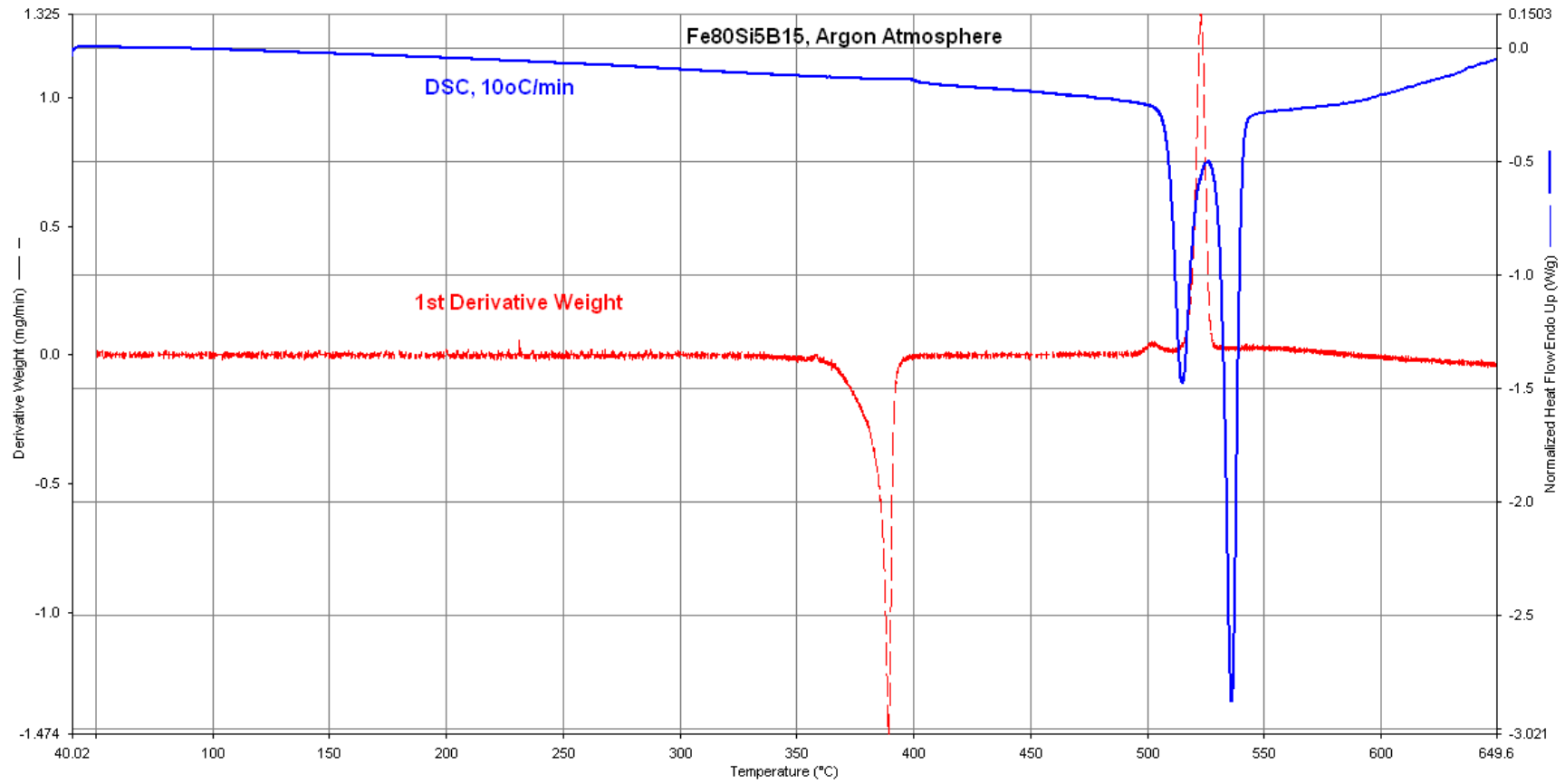
Σχήμα 6.5: Παραβολή των θερμογραμμάτων M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₈₀Si₆B₁₄.



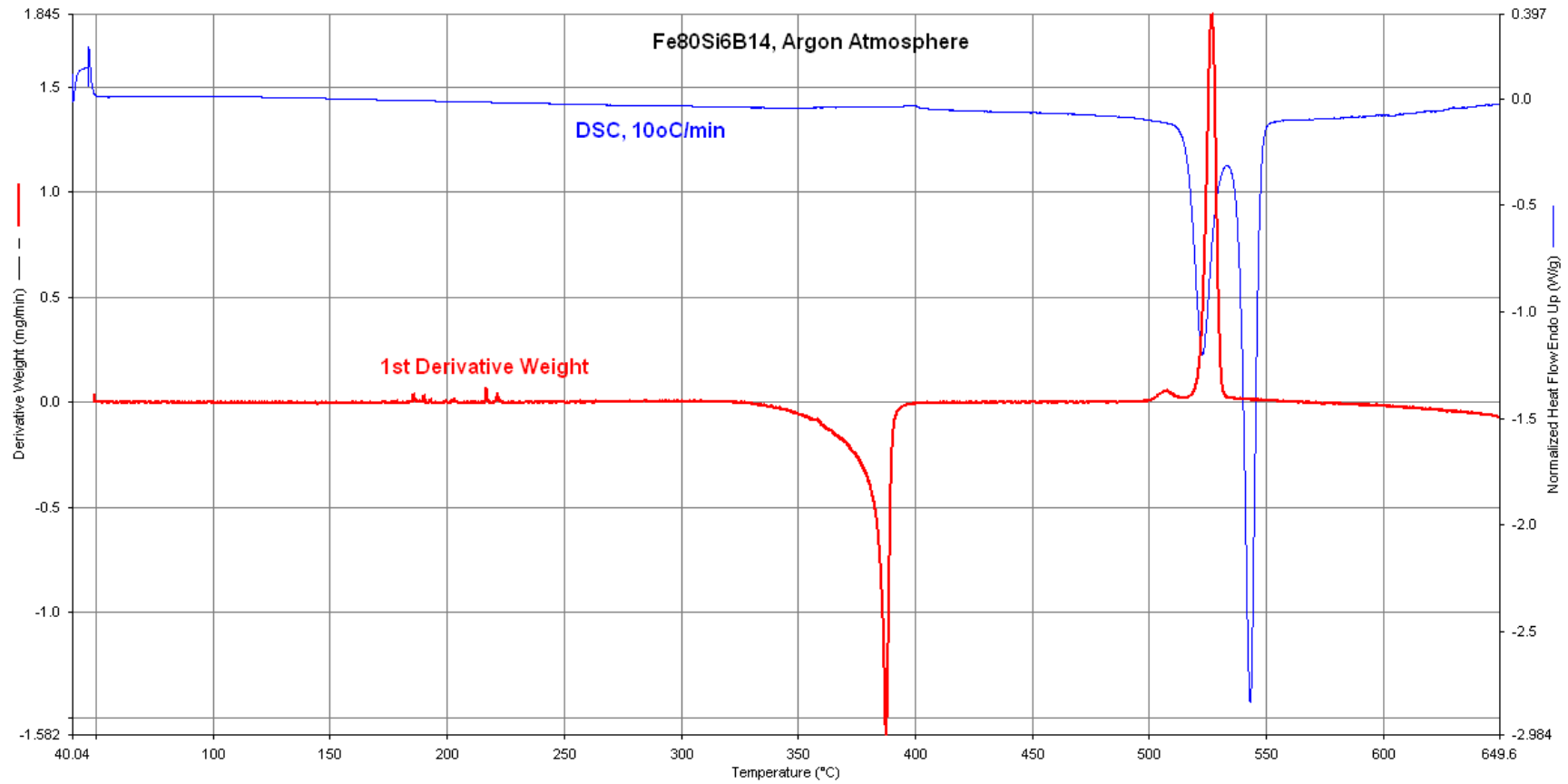
Σχήμα 6.6: Παραβολή των θερμογραμμάτων M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₈₀Si₈B₁₂.



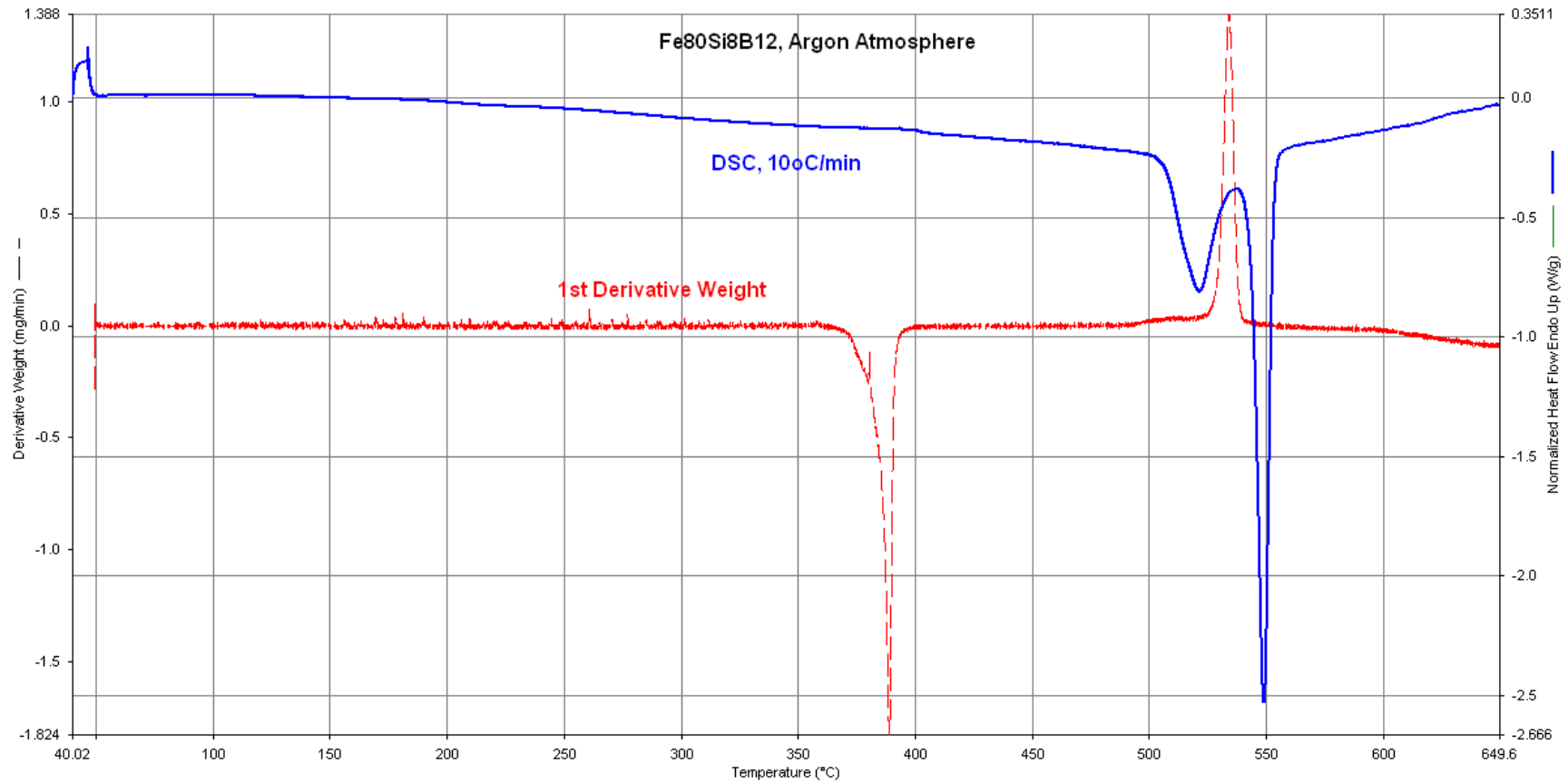
Σχήμα 6.7: Παραβολή των θερμογραμμάτων M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₇₅Si₁₅B₁₀.



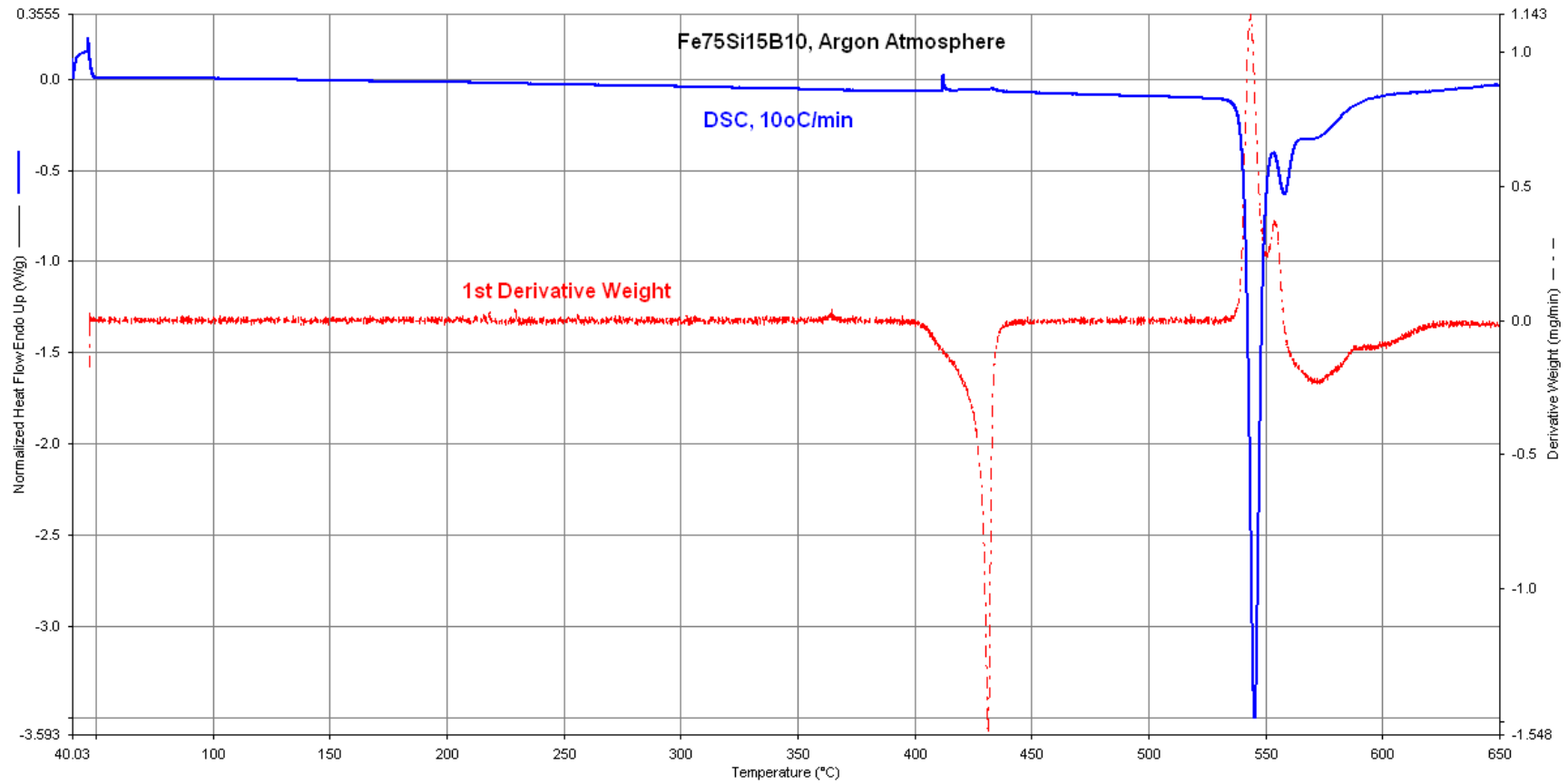
Σχήμα 6.8: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe₈₀Si₅B₁₅.



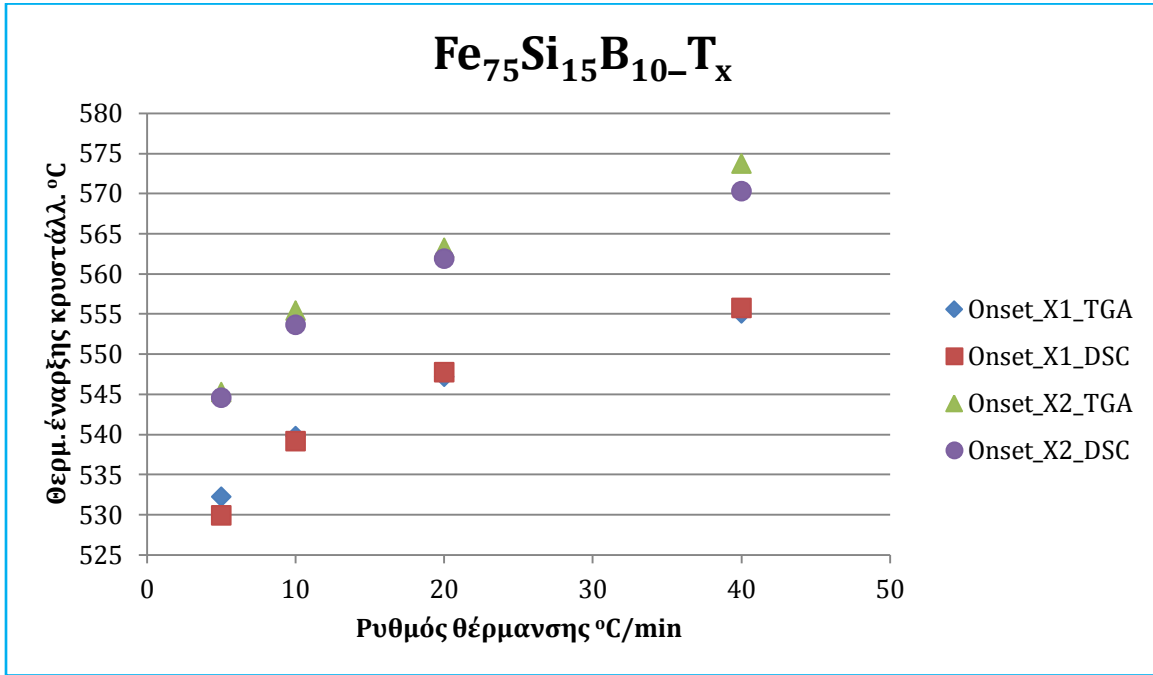
Σχήμα 6.9: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe₈₀Si₆B₁₄.



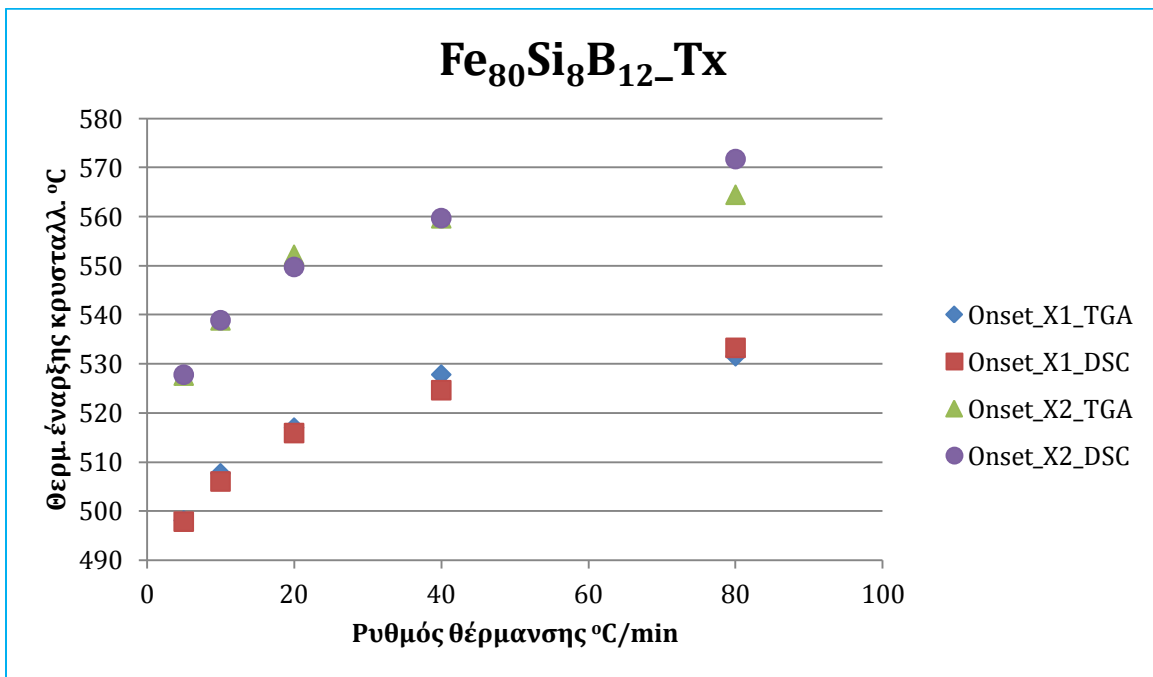
Σχήμα 6.10: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe₈₀Si₈B₁₂.



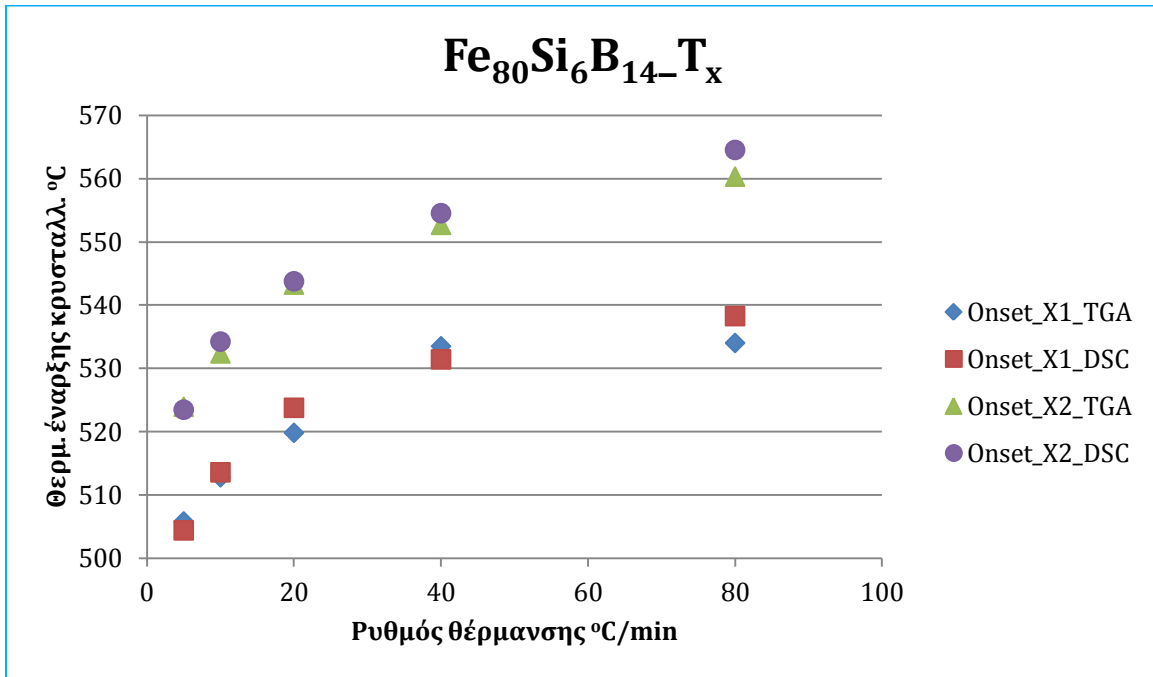
Σχήμα 6.11: Σύγκριση διαγράμματος DSC με την πρώτη παράγωγο του μαγνητικού βάρους για το δείγμα Fe₇₅Si₁₅B₁₀



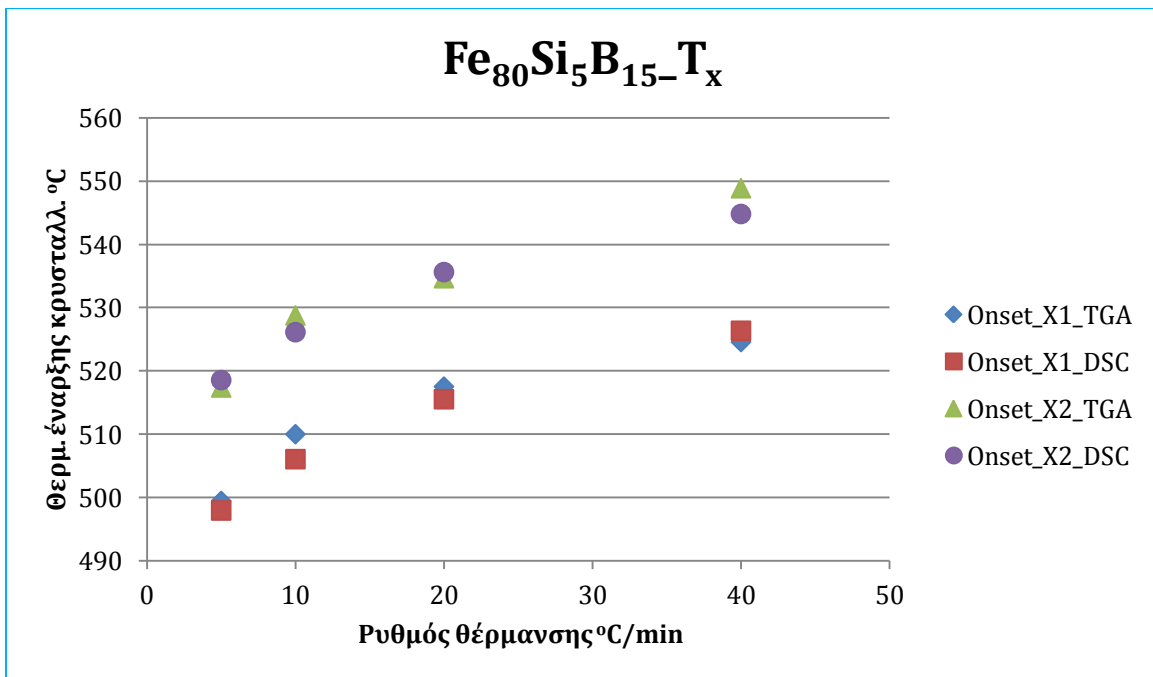
Σχήμα 6.12: Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1^{ης} και 2^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₇₅Si₁₅B₁₀



Σχήμα 6.13 : Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1^{ης} και 2^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₈₀Si₈B₁₂



Σχήμα 6.14: Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1^{ης} και 2^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₈₀Si₆B₁₄



Σχήμα 6.15 : Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιών έναρξης 1^{ης} και 2^{ης} κρυστάλλωσης, προερχόμενες από τις καμπύλες M-TGA & DSC για το δείγμα Fe₈₀Si₅B₁₅

6.3 Αποτελέσματα Θερμομαγνητικών μετρήσεων

Τα διαγράμματα των θερμομαγνητικών μετρήσεων παρουσιάζουν μεταξύ τους κοινά χαρακτηριστικά. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται μέσα από την παρατήρηση των M-TGA διαγραμμάτων είναι τα εξής:

- ✓ Η μείωση της μαγνητικής μάζας που αντιστοιχεί σε σημείο Curie των σιδηρομαγνητικών φάσεων (T_c στο εξής).
- ✓ Η αύξηση της μάζας στην καμπύλη M-TGA που αποδίδεται στο σχηματισμό νέων σιδηρομαγνητικών φάσεων (α -Fe(Si), bct Fe₂B, bct Fe₃B, fcc Fe₃Si).
- ✓ Από την παρατήρηση της πρώτης ομάδας M-TGA διαγραμμάτων, τα οποία αφορούν όλους τους ρυθμούς θέρμανσης για κάθε ένα εκ των κραμάτων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σημείο T_c δεν εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης (εν αντιθέσει με την κρυστάλλωση) καθώς αποτελεί δεύτερης τάξης μετάπτωσης φάσης. (1), (2).

Αναλυτικότερα, σε κάθε M-TGA καμπύλη αντικατοπτρίζονται όλες οι αλλαγές της μαγνητικής ροπής, οι οποίες επάγονται από τη θέρμανση των κραμάτων, και εμφανίζονται ως μεταβολές του βάρους των. Η μαγνητική ροπή παρουσιάζει ευαισθησία στις αλλαγές των ατομικών μαγνητικών χαρακτηριστικών και, κατά συνέπεια, η αλλαγή του βάρους, που σηματοδοτεί την μεταβολή της μαγνητικής ροπής, συμβαίνει σε διάφορες θερμοκρασίες και είναι άμεση ένδειξη των μετασχηματισμών φάσεων. Η μεταβολή του μαγνητικού βάρους εξαρτάται από τις μεταβολές που υφίσταται το άμορφο υλικό και οι τα προϊόντα κρυστάλλωσης (3).

Η πρώτη εμφανής μεταβολή που παρουσιάζεται στις καμπύλες M-TGA αντιστοιχεί στο σημείο Curie της άμορφης φάσης. Τα διαγράμματα όλων των κραμάτων παρουσιάζουν μείωση της μαγνητικής μάζας που αντιστοιχίζεται με την μετάπτωση της άμορφης σιδηρομαγνητικής φάσης σε παραμαγνητική. Στο σημείο αυτό το βάρος, σχεδόν, μηδενίζεται, καθώς η μαγνητική αλληλεπίδραση δεν μπορεί να αντισταθμίσει την θερμική κίνηση (3) (4).

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα δείγματα εμφανίζουν αύξηση του μαγνητικού βάρους σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην έναρξη της κρυστάλλωσης. Η αύξηση της μαγνητικού βάρους είναι ένδειξη του σχηματισμού κρυσταλλικών, σιδηρομαγνητικών φάσεων με θερμοκρασίες Curie υψηλότερες από τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις θερμοκρασίες που ανιχνεύονται τα γεγονότα κρυστάλλωσης, η άμορφη μάζα είναι, ήδη, παραμαγνητική. Συνεπώς, οι μεταβολές του βάρους στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος εκφράζουν, κυρίως, την εξέλιξη της κρυστάλλωσης.

Κατά την θέρμανση με σταθερό ρυθμό, το μαγνητικό βάρος είναι εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία, αλλά και από τον παράγοντα του χρόνου (εξαιτίας της κρυστάλλωσης). Η εξάρτηση του βάρους από το χρόνο μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dw}{dT} = \frac{dw}{dT} + \frac{dw}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

Η μερική παράγωγος $\partial w / \partial T$ εκφράζει τη μεταβολή εξαιτίας της μαγνητικής τάξης-αταξίας, ενώ η μερική παράγωγος $\partial w / \partial t$ εκφράζει τη μεταβολή εξαιτίας της κρυστάλλωσης. Κατά συνέπεια, η πειραματική dw/dT , που είναι συνδεδεμένη με τον παράγοντα χρόνο, μπορεί να συγκριθεί με την ροή θερμότητας. Στα Σχήματα 6.9-6.12 παρουσιάζεται η πρώτη παράγωγος του μαγνητικού βάρους ως προς τη θερμοκρασία και συγκρίνεται με τις μετρήσεις DSC. Από τη σύγκριση κάθε ζεύγους καμπυλών είναι εμφανής η μορφολογική τους σύμπτωση, αν και πρόκειται για ανεξάρτητες μεθόδους μελέτης (5).

Για όλα τα δείγματα σημειώνονται δύο στάδια κρυστάλλωσης (A1 και A2). Από την παραβολή των θερμογραμμάτων M-TGA και DSC, των διαγραμμάτων της πρώτης παραγωγού του μαγνητικού βάρους με τις καμπύλες DSC, καθώς και από τα συγκριτικά διαγράμματα που απεικονίζουν τις θερμοκρασίες έναρξης κρυστάλλωσης (A1&A2) προερχόμενες και από τις 2 μεθόδους θερμικής ανάλυσης, εξάγεται το συμπέρασμα ότι υπάρχει ικανοποιητική αντιστοιχία των γεγονότων.

Στον επόμενο πίνακα (6.1) παρουσιάζονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των θερμοκρασιών μετάπτωσης της άμορφης φάσης από την σιδηρομαγνητική κατάσταση στην παραμαγνητική, που προέρχονται από τις μετρήσεις M-TGA όλων των ρυθμών, για κάθε κράμα.

Πίνακας 6.1: Μέσοι όροι θερμοκρασιών Curie της άμορφης, «ως-χυτεύθηκε» κατάστασης.

Κράμα	M.O Θερμοκρασίας Curie	Τυπική απόκλιση
Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	430.7325	1.990601
Fe ₈₀ Si ₈ B ₁₂	398.646	3.068506
Fe ₈₀ Si ₆ B ₁₄	398.394	2.681693
Fe ₈₀ Si ₅ B ₁₅	400.7725	2.117397

Τέλος, γίνεται φανερή η μετάβαση από την σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική κατάσταση της κρυσταλλικής φάσης, μέσω της πτώσης της μαγνήτισης στο μηδέν (5).

Βιβλιογραφία

1. **Emilia Illekova, I. Matko, P. Svec Sr., P. Svec, D. Janickovic.** The crystallization behavior of amorphous Fe–Sn–B ribbons. *Elsevier. Journal of Alloys and Compounds* 509S (2011) S46–S51, 2011.
2. **Ming-Sheng Leu, Jason S.C. JanE, Chuen-Cheng Lin, Wen-Kuan Wang.** The effect of composition on the crystallization and magnetic transition of Fe-Si-B amorphous alloys. *Elsevier. Materials Chemistry and Physics* 45 275-279, 1996.
3. **D.M. Minić, M. Plazinić, J. Živanić, A. Maričić.** Influence of Structural Transformations on Electric and Magnetic Properties of Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ Amorphous Alloy. *Science of Sintering*. 2010, Vol. 42.
4. **C.F Conde, M.Millan, A.Conde.** Thermomagnetic study of devitrification in nanocrystalline Fe(Cr)SiB-CuNb alloys. *Elsevier. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1994, Vol. 138.
5. **K.G Efthimiadis, C.A.Achilleos, S.C Chadjivasiliou, I.A.Tsoukalas.** Study of the crystallization of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ and Fe₇₆Si₈B₁₆ by means of magnetic measurements. *Pergamon. Solid State Communications*, Vol.101, No7, 1997.

*Μελέτη της κινητικής της
κρυστάλλωσης*

Κεφάλαιο 8

8. Η κινητική των μετασχηματισμών κρυστάλλωσης

8.1 Εισαγωγή

Οι θερμοαναλυτικές μέθοδοι είναι αρκετά δημοφιλείς σχετικά με την ανάλυση της κινητικής των μετασχηματισμών στα άμορφα στερεά. Η επιτυχής εφαρμογή των θερμοαναλυτικών αποτελεσμάτων για την κατανόηση των διεργασιών, που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των μετασχηματισμών, απαιτούν την επιλογή των κατάλληλων μεθόδων ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων. Ο κύριος στόχος είναι αναπαραγωγή μιας ομάδας παραμέτρων που θα περιγράφουν ολοκληρωμένα την κινητική των μετασχηματισμών και σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές, όπως η μικροσκοπία και η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, θα παρέχουν μία αντίληψη των μηχανισμών του μετασχηματισμού. (1), (2)

Στον παρών κεφάλαιο θα γίνει μια προσπάθεια αξιοποίησης των αποτελεσμάτων από τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για την μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης των άμορφων κραμάτων.

8.2 Βασικές παραδοχές στην ανάλυση της κινητικής

Η κινητική της κρυστάλλωσης, η οποία βασίζεται στα δεδομένα που προέρχονται από τη θερμική ανάλυση, ερμηνεύεται σε όρους του βασικού μοντέλου φύτρωσης και ανάπτυξης. Η θεωρητική περιγραφή της πρόοδου αυτής της κατηγορία των μετασχηματισμών αναπτύχθηκε λαμβάνοντας υπόψιν το γεωμετρικό πρόβλημα της πρόσκρουσης του αναπτυσσόμενου μετώπου (impingement of growing fronts). Η, πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη, έκφραση για την περιγραφή της κινητικής της κρυστάλλωσης στα άμορφα μεταλλικά κράματα είναι η εξίσωση των Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), η οποία μπορεί να γραφεί με την ακόλουθη εξίσωση:

$$(8.1)$$

Η παραπάνω κινητική έκφραση δίνει το κλάσμα x του προδρομου υλικού, που έχει μετασχηματιστεί στην παράγωγη φάση, ως συνάρτηση του χρόνου (η μεταβλητή t είναι ο

λογαριθμικό χρόνος). Τα K και n λαμβάνονται ως σταθερές αναφορικά με το χρόνο. Είναι σημαντικό να δωθεί έμφαση στο γεγονός, ότι η παραπάνω περιγραφή της κινητικής του μετασχηματισμού έχει διατυπωθεί για ισόθερμες συνθήκες. Η εξίσωση JMAK έχει ισχύ όχι μόνο για την γραμμική ανάπτυξη (σταθερός ρυθμός ανάπτυξης) αλλά, και για τα πρώιμα στάδια της ανάπτυξης που ελέγχεται από τη διάχυση. Η εξίσωση JMAK μπορεί να περιγραφεί με ακρίβεια μετασχηματισμούς που συμβαίνουν σε ένα μεγάλο εύρος διεργασιών στερεάς κατάστασης και πολλά από τα θερμοαναλυτικά δεδομένα από τους μετασχηματισμούς στερεάς κατάστασης έχουν επιστρατεύσει την παραπάνω εξίσωση.

Για τους περισσότερους μετασχηματισμούς το n , που ορίζεται ως εκθέτης Avrami και αντανακλά τις λεπτομέρειες των μηχανισμών φύτρωσης και ανάπτυξης, είναι σταθερά για ένα αξιόλογο εύρος θερμοκρασιών. Αντιθέτως, το K , που ορίζεται ως η σταθερά του ρυθμού και αντανακλά τους ρυθμούς τόσο της φύτρωσης, όσο και της ανάπτυξης, είναι αυστηρά συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του K , για ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να λεχθεί ότι ακολουθεί την εξίσωση του Arrhenius:

—

Όπου, K_0 είναι ο παράγοντας συχνότητας, E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και k είναι η σταθερά του Boltzmann (ή σε διαφορετικές μονάδες η παγκόσμια σταθερά των αερίων). Οι τιμές των παραμέτρων K_0 και E_a είναι ενδεικτικές του ενεργειακού φράγματος και της συχνότητας με την οποία εμφανίζεται η κατάσταση που ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων αντίστοιχα. (3)

Οι μη ισόθερμες μετρήσεις, που χρησιμοποιούν σταθερό ρυθμό θέρμανσης, χρησιμοποιούνται στην μελέτη της κρυστάλλωσης των άμορφων στερεών και κατέχουν πολλά πλεονεκτήματα αν και, η χρήση ισόθερμών μετρήσεων χαρακτηρίζονται από ευκολότερη ερμηνεία (3). Στις ισόθερμες μετρήσεις, ο ακριβής προσδιορισμός της γραμμής βάσης είναι αρκετά δύσκολος, το διαθέσιμο εύρος θερμοκρασιών είναι περιορισμένο και τα μετρήσεις είναι χρονοβόρες. Αντιθέτως, οι μη ισόθερμες μετρήσεις είναι, συνήθως, συντομότερες, παρέχουν πρόσβαση σε πιο εκτεταμένο εύρος θερμοκρασιών, επιτρέπουν την ανίχνευση μετασχηματισμών που είναι αδύνατο να ανιχνευθούν με ισόθερμες μετρήσεις (συμβαίνουν ραγδαία) και προσεγγίζουν καλύτερα τις βιομηχανικές διεργασίες, όπου η φύση τους είναι κατά κύριο λόγο μη ισόθερμες.

Αν και η ανάλυση της κινητικής, που προέρχεται από μη ισόθερμα πειράματα, έχει αναπτυχθεί επιτυχώς τις αντίστοιχες ισόθερμες περιπτώσεις, το μοντέλο JMAK δεν ανταποκρίνεται πάντα στα δεδομένα των μη ισόθερμών μετρήσεων. Όταν ο μετασχηματισμός περιλαμβάνει τυχαία φύτρωση και ο ρυθμός ανάπτυξης της

παραγόμενης φάσης ελέγχεται από τις διεργασίες στη διεπιφάνεια μεταξύ του πρόδρομου υλικού και των παραγόμενων φάσεων, τότε το $x(t)$ είναι συνάρτηση τόσο του ρυθμού φύτρωσης, όσο και του ρυθμού ανάπτυξης. Εξαιτίας του γεγονότος ότι, οι παραπάνω ρυθμοί είναι διαφορετικές και ανεξάρτητες συναρτήσεις της θερμοκρασίας, η εξίσωση JMAK δεν αποτελεί μια έγκυρη περιγραφή των μετασχηματισμών υπό μη ισόθερμες συνθήκες. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν δύο περιπτώσεις επιτρεπτής εφαρμογής της εξίσωσης JMAK. Η πρώτη περίπτωση έγκειται στην αναλογία μεταξύ ρυθμού φύτρωσης και ρυθμού ανάπτυξης (έχουν την ίδια μεταβολή με τη θερμοκρασία και αυτού του είδους οι μετασχηματισμοί καλούνται ισοκινητικοί). Η παραπάνω περίπτωση είναι, σχεδόν, αδύνατο να επιτευχθεί στην πράξη. Η δεύτερη περίπτωση σχετίζεται με τους μετασχηματισμούς, όπου το στάδιο της φύτρωσης ολοκληρώνεται στην αρχή και στο υπόλοιπό του χρόνου η μόνη σημαντική διεργασία είναι η ανάπτυξη. Σε αυτή την περίπτωση, δεδομένου ότι ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και όχι από το χρόνο (κινητική γραμμικής ανάπτυξης-linear growth kinetics), ο μετασχηματισμός θα έχει πανομοιότυπη μορφή για όλες τις θερμοκρασίες. Σε αρκετές μελέτες έχει δειχθεί, ότι στις περιπτώσεις ισοκινητικών αντιδράσεων, ο ρυθμός του μετασχηματισμού είναι συνάρτηση της έκτασης του μετασχηματισμού x και της απόλυτης θερμοκρασίας T , ενώ είναι τελείως ανεξάρτητος από τη προηγούμενη θερμική προϊστορία. Με την παραπάνω έκφραση υποεννοείται ότι αυτές οι περιπτώσεις υπόκεινται στον κανόνα της προσθετικότητας.

Η έννοια της προσθετικότητας περιγράφηκε από τον Christian και απεικονίζεται καλύτερα αν θεωρηθεί μια διεργασία που αποτελείται από δύο ισόθερμα βήματα. Το πρώτο βήμα πραγματοποιείται σε θερμοκρασία T_1 και για χρονικό διάστημα t_1 , όπου $x=f_1(t)$. Στη συνέχεια, μετά από άλμα στη θερμοκρασία T_2 , ξεκινά το δεύτερο βήμα και για χρονικό διάστημα t_2 , όπου $x=f_2(t)$. Αν η διαδικασία είναι προσθετική, η πορεία του μετασχηματισμού στη θερμοκρασία T_2 είναι ακριβώς ίδια όπως θα ήταν αν το κλάσμα όγκου του υλικού που μετασηματίστηκε μέχρι το τέλος του 1^{ου} βήματος ($x=f_1(t)$), είχε μετασηματιστεί, όλο, μέχρι την θερμοκρασία T_2 . Συνεπώς, αν t_2 είναι το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την πρόοδο, στη θερμοκρασία T_2 , ίσης έκτασης μετασχηματισμού με την έκταση στη θερμοκρασία T_1 (δηλαδή $f_1(t)=f_2(t)$), τότε η όλη διαδικασία μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

Οι παραπάνω σχέσεις παρέχουν τη βάση ενός απλού αλγορίθμου για τον υπολογισμό της προόδου μη ισόθερμών μετασχηματισμών που μπορούν να περιγραφούν με το κινητικό μοντέλο JMAK.

Συνοψίζοντας, αν ένας μετασχηματισμός, αποτελούμενος από τις διεργασίες της φύτρωσης και της ανάπτυξης, συμβαίνει μη ισόθερμα τότε, μπορεί να περιγραφεί μέσω του μοντέλου JMAK, αν ισχύουν οι παρακάτω συνθήκες:

- 1) Ο ρυθμό ανάπτυξης εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητος του χρόνου.
- 2) Η φύτρωση είναι τυχαία (είτε ομογενής, είτε ετερογενής)
- 3) Η φύτρωση ολοκληρώνεται στα πρώτα στάδια της διαδικασίας
- 4) Μικρή ανισοτροπία των αναπτυσσομενων κόκκων. (2), (1)

Με τη τρίτη συνθήκη υποεννοείται ότι ο ρυθμός μετασχηματισμού δεν εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία, πάρα μόνο από τις μεταβλητες x και T . Έτσι διασφαλίζεται ότι αν ο μετασχηματισμός πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες, θα υπάρχει διαφορά μόνο την κλίμακα του χρόνου. Με άλλα λόγια, ο μετασχηματισμός θα είμαι ισοκινητικός και θα υπόκειται στην προσθετικότητα και θα μπορεί να γίνει ικανοποιητική εφαρμογή του μοντέλου JMAK. Είναι, βέβαια, πιθανό, το μοντέλο JMAK να αποτελεί μια λογική προσέγγιση για μετασχηματισμούς που δεν πληρούν όλες τις παραπάνω συνθήκες.

8.3 Προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

Το ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των μετασχηματισμών Στερεάς Κατάστασης και η αυξανόμενη χρήση των μη ισόθερμων μεθόδων για αυτό το σκοπό, αποτελούν ενδείξεις της ανάγκης απλών τεχνικών που θα παράγουν τις κινητικές παραμέτρους, κάνοντας χρήση των μη ισόθερμων πειραμάτων.

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ένας σημαντικός δείκτης της θερμικής σταθερότητας και το μέγεθος της αποτελεί ένδειξη για τη φύση του μετασχηματισμού. Ο υπολογισμός της, συχνά, πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς μετρήσεων DSC σε διαφορετικούς γραμμικούς ρυθμούς θέρμανσης $\beta = dT/dt$ με διαγράμματα του $\log \beta$ ή του $\log(\beta/(T_p - T_0))$ ή του $\log(\beta/T_p^2)$ ως προς το $1/T_p$, όπου T_p είναι η θερμοκρασία κορυφής της κρυστάλλωσης και T_0 είναι η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης.

Ο άλλος σημαντικός παράγοντας για τις διεργασίες που ακολουθούν το μοντέλο JMAK είναι η τιμή του εκθέτη Avrami, που αντικατοπτρίζει τα χαρακτηριστικά της φύτρωσης και ανάπτυξης του μετασχηματισμού. Η παράμετρος αυτή υπολογίζεται από τα ισόθερμα δεδομένα κάνοντας χρήση του διαγράμματος $\ln(-\ln(1-x))$ ως προς το $\ln t$.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια προσπάθεια υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης E_a , των τοπικών τιμών $E_a(x)$, του συντελεστή Avrami και των τοπικών τιμών Avrami $n(x)$.

8.4 Κινητικά μοντέλα

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων έγινε χρήση δύο μοντέλων για μη ισόθερμες μετρήσεις. Το 1^ο αποτελεί απευθείας επέκταση της εξίσωσης JMAK σε μη ισόθερμα δεδομένα, ενώ το 2^ο είναι το μοντέλο των Gao-Wang που εφαρμόζεται, επίσης, σε μη ισόθερμα δεδομένα.

8.4.1 Μοντέλο JMAK για μη ισόθερμα δεδομένα

Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε με χρήση της μεθόδου Kissinger και Ozawa. Η μέθοδος Kissinger δίνεται από τη σχέση:

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/R + 1/T_p$$

Όπου β είναι ο ρυθμός θέρμανσης, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, T_p είναι η θερμοκρασία στο ακρότατο της κορυφής κρυστάλλωσης. Η γραφική παράσταση του $\ln(\beta/T_p^2)$ ως προς το $1/T_p$ παρουσιάζει γραμμική σχέση, με κλίση $-E_a/R$.

Η μέθοδος Ozawa δίνεται από τη σχέση:

$$\ln \beta = -E_a/R + 1.056/T_p$$

Εδώ η κλίση της γραφικής παράστασης του $\ln \beta$ ως προς το $1.056/T_p$ αντιστοιχεί στην τιμή $-E_a/R$. Η E_a είναι μια μέση τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης, ενώ η $E(x)$ αντιστοιχεί στις κατάλληλες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης σε ένα μεγάλο εύρος κλασμάτων μετασχηματισμού. Στη συνέχεια, υπολογίζεται από το μοντέλο των Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) που δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\ln n(x) = -E(x)/R + \ln \beta$$

Όπου x είναι το κλάσμα μετασχηματισμού της κάθε φάσης, $T(x)$ είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κάθε x . Συνεπώς, η γραφική παράσταση του $\ln(\beta/T^2(x))$ ως προς το $1/T(x)$ έχει κλίση ίση με $-E(x)/R$. Η αξιοποίηση των δεδομένων, κατά αυτό τον τρόπο, σε όλο το εύρος του x , επιτρέπει την εξαγωγή της σχέσης μεταξύ του $E(x)$ και του x .

Οι τιμές $n(x)$, όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, αντανακλούν τον μηχανισμό της κρυστάλλωσης κάθε βήματος και εφαρμόζεται για το χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς φύτρωσης και ανάπτυξης καθ' όλη τη διαδικασία κρυστάλλωσης. Στις ισόθερμές

μετρήσεις οι τιμές $n(x)$ μπορούν να εξαχθούν από την εξίσωση JMAK. Η εξίσωση JMAK μπορεί να γραφεί ως εξής:

Από τη γραφική παράσταση των $\ln[-\ln(1-x)]$ ως προς το $\ln(t-\tau)$ μπορούν να εξαχθούν οι τιμές του n . Οι τιμές του $n(x)$ μπορούν να υπολογιστούν από την ακόλουθη εξίσωση:

Οι Nakamura κ.α επέκτειναν την εξίσωση JMAK σε μη ισόθερμους μετασχηματισμούς:

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τον ρυθμό θέρμανσης $\beta=dT/dt$, η εξίσωση (8.10) μπορεί να γραφεί ως εξής:

—

Οι Blasquez κ.α διαφοροποίησαν την εξίσωση (11) υποθέτοντας ότι:

Οπότε,

—

Όπου k' δίνεται από την εξίσωση (2). Με σύγκριση των εξισώσεων (8.2),(8.11),(8.12) είναι δυνατή να γραφεί ότι:

Όπου

Ο τοπικός εκθέτης Avrami μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (8.14).

8.4.2 Κινητικό μοντέλο των Gao - Wang

Η μη ισόθερμη μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Gao-Wang χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του εκθέτη Avrami και της ενέργειας ενεργοποίησης E_a . Οι εξισώσεις του μοντέλου Gao-Wang είναι οι παρακάτω:

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-x)}{n}\right) = \ln\left(\frac{k_p}{n}\right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

Όπου x , n , $(dx/dt)_p$ είναι το κλάσμα μετασχηματισμού, ο εκθέτης Avrami και ο μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης αντίστοιχα.

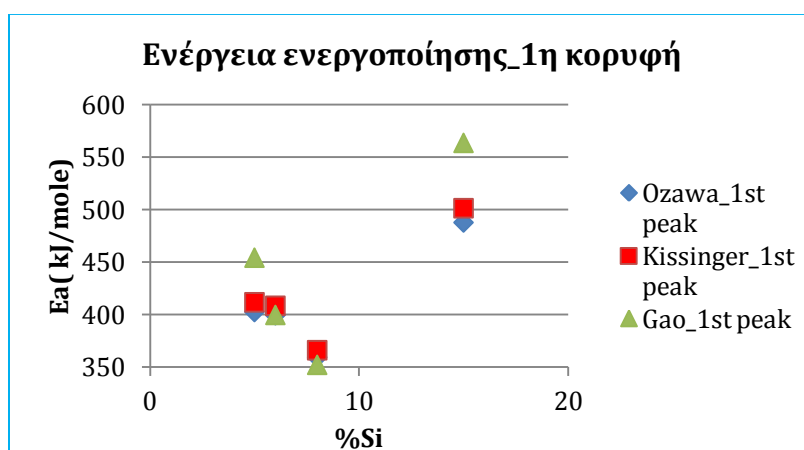
Τα κλάσματα μετασχηματισμού, σε όλες τις περιπτώσεις υπολογίστηκαν ως ολοκληρώματα του χρόνου ή της θερμοκρασίας των καμπυλών DSC. Όπως αναφέρθηκε πρωτύτερα και στο κεφάλαιο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, η ευθεία γραμμή μεταξύ πρώτου και τελευταίου σημείου των θερμογραμμάτων μπορεί να αξιοποιηθεί ως γραμμή βάσης για τον υπολογισμό της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH και των κλασμάτων μετασχηματισμού $x(t,T) = \Delta H(t,T)_{\text{partial}} / \Delta H_{\text{cryst}}$, όπου $\Delta H(t,T)_{\text{partial}}$ αντιστοιχεί στις μερικές ενθαλπίες μετασχηματισμού και ΔH_{cryst} αντιστοιχεί στη συνολική ενθαλπία μετασχηματισμού κάθε βήματος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αν και τα 2 βήματα κρυστάλλωσης θεωρούνται ανεξάρτητα και οι κινητικές εξισώσεις εφαρμόζονται ξεχωριστά για κάθε βήμα, στην πραγματικότητα υπάρχει επικάλυψη των βημάτων κρυστάλλωσης A1 και A2.

8.4.3 Αποτελέσματα κινητικών μοντέλων

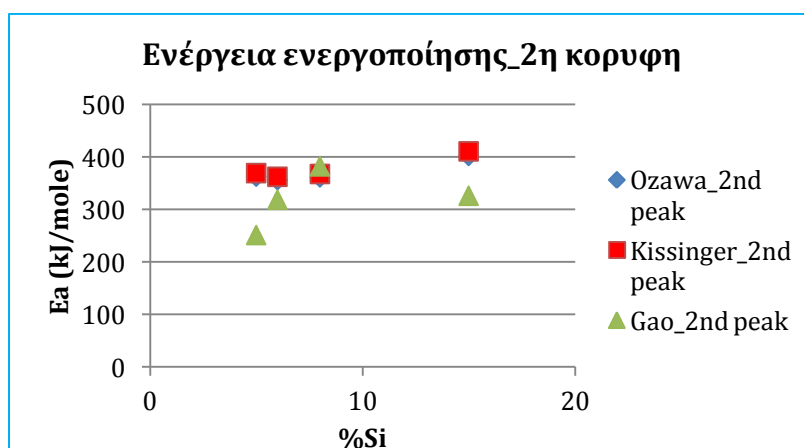
8.4.3.1 Αποτελέσματα τιμών ενέργειας ενεργοποίησης E_a

Στον παρακάτω πίνακα και διαγράμματα παρουσιάζονται οι τιμές της E_a για την πρώτη και τη δεύτερη κορυφή, όλων των κραμάτων, όπως αυτές υπολογίστηκαν μέσω των μοντέλων Kissinger, Ozawa, Gao-Wang.

Το πρώτο συμπέρασμα, που εξάγεται από την παρατήρηση των διαγραμμάτων και του πίνακα, είναι ότι οι τιμές της E_a για την πρώτη κορυφή είναι μεγαλύτερες από εκείνες της 2^{ης}, γεγονός το οποίο έχει ήδη παρατηρηθεί σε Fe-Si-B άμορφα κράματα (5). Κατά συνέπεια, το ενεργειακό φράγμα του πρώτου βήματος είναι υψηλότερο και το δεύτερο βήμα κρυστάλλωσης είναι ευκολότερο να πραγματοποιηθεί. Όσον αφορά τις διαφορές μεταξύ των τιμών που προκύπτουν από κάθε μοντέλο, παρατηρείται ότι οι τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση Kissinger παρουσιάζουν μέγιστη διαφορά 2.7% από εκείνες της εξίσωσης Ozawa. Το μοντέλο Gao παρουσιάζει, σχετικά, μικρές διαφορές από τα άλλα δύο μοντέλα για τις τιμές της 1^{ης} κορυφής (μέγιστη διαφορά 9.3%), ενώ, αναφορικά με τη 2^η κορυφή, οι διαφορές είναι αξιοσημείωτες από τα άλλα δύο μοντέλα και κατά περιπτώσεις προσεγγίζει το 47% (κράμα Fe₈₀Si₅B₁₅).



Σχήμα 8.1: Διάγραμμα τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης της 1^{ης} κορυφής σε συνάρτηση με το ποσοστό του περιεχόμενου Si. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης έχουν υπολογιστεί με τις εξισώσεις των Ozawa, Kissinger, Gao.

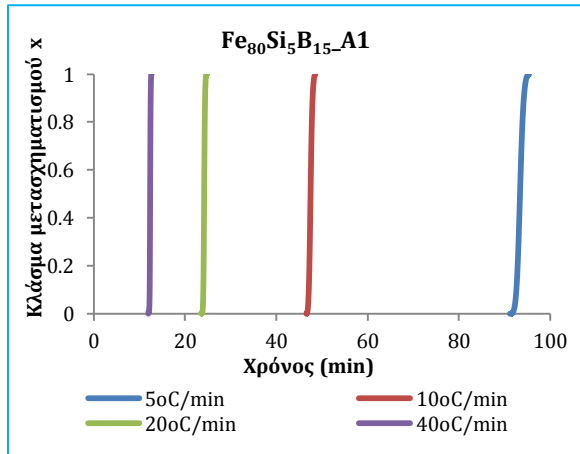


Σχήμα 8.2: Διάγραμμα τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης της 2^{ης} κορυφής σε συνάρτηση με το ποσοστό του περιεχόμενου Si. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης έχουν υπολογιστεί με τις εξισώσεις των Ozawa, Kissinger, Gao.

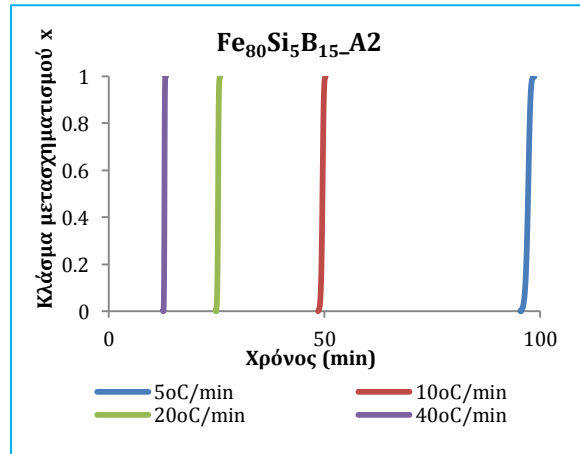
Πίνακας 8.1: Συγκριτικός πίνακας τιμών ενέργειας ενεργοποίησης της 1^{ης} και 2^{ης} κορυφής όλων των κραμάτων. Οι τιμές έχουν υπολογιστεί με χρήση των εξισώσεων Ozawa, Kissinger, Gao.

	1 ^η κορυφή			2 ^η κορυφή		
	Ozawa	Kissinger	Gao	Ozawa	Kissinger	Gao
Fe₈₀Si₅B₁₅	402.5556	411.8423	454.3268	363.0308	369.7652	251.7479
Fe₈₀Si₆B₁₄	399.4794	408.4834	399.8036	356.5209	362.7481	319.0165
Fe₈₀Si₈B₁₂	359.4225	366.1818	352.2725	361.6673	368.0691	382.5853
Fe₇₅Si₁₅B₁₀	487.8572	501.4506	563.7058	402.5265	411.1747	326.5905

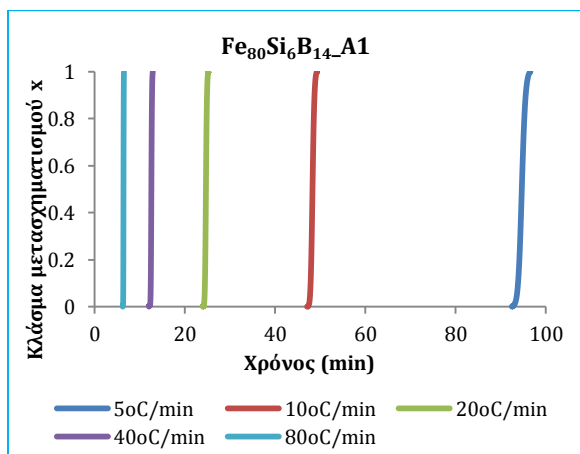
8.4.3.2 Καμπύλες κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο t και τη θερμοκρασία T



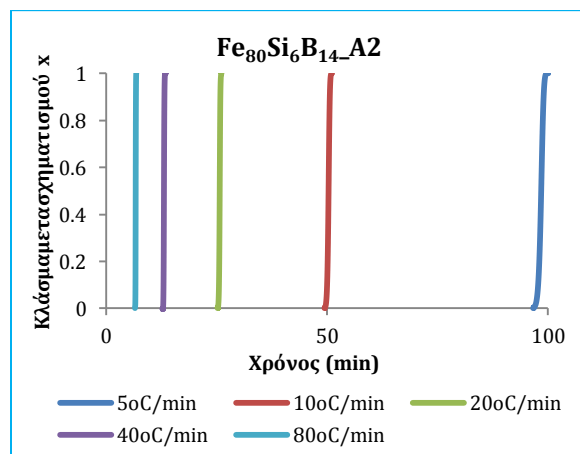
Σχήμα 8.3: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



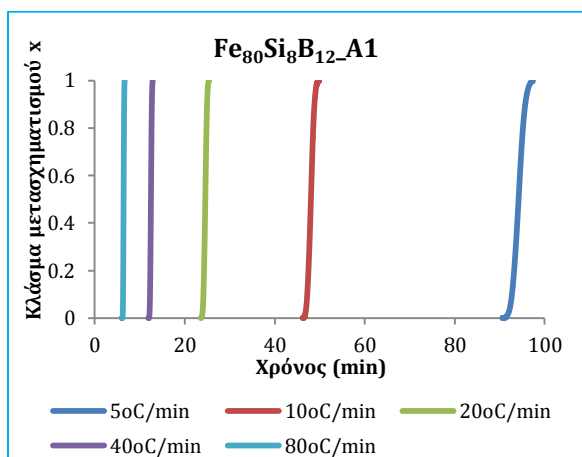
Σχήμα 8.5: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_5B_{15}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



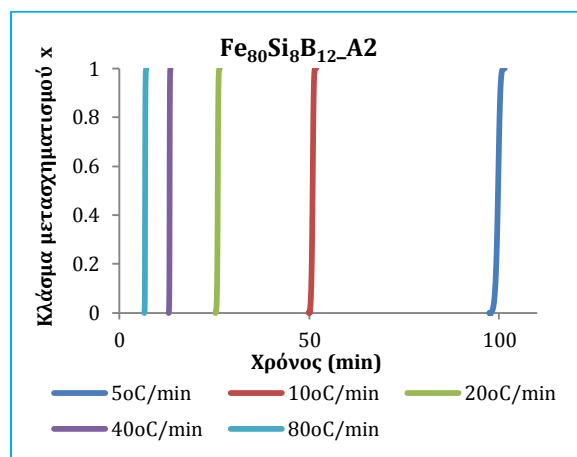
Σχήμα 8.4: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



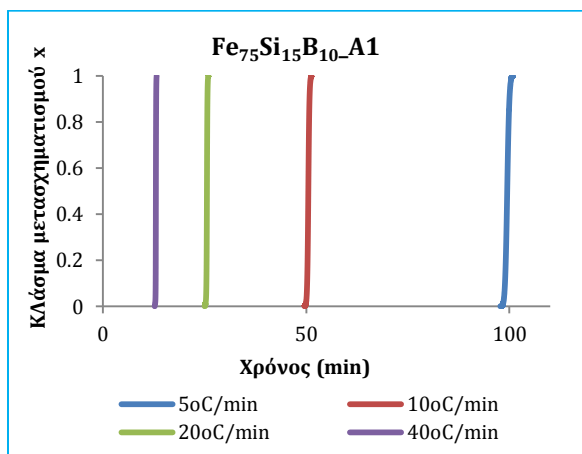
Σχήμα 8.6: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2^{ης} κορυφής, του κράματος $Fe_{80}Si_6B_{14}$, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



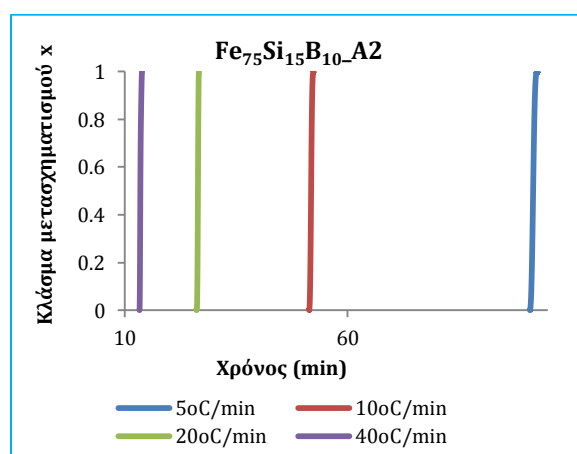
Σχήμα 8.7: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₈B₁₂, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



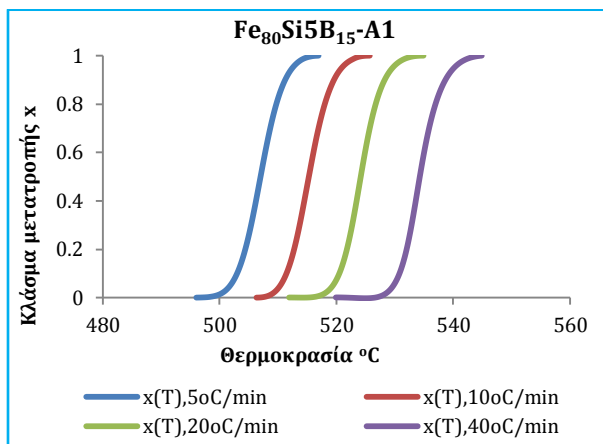
Σχήμα 8.9: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₈B₁₂, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



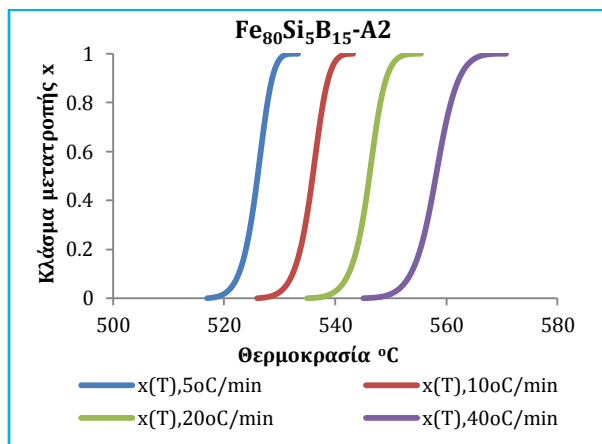
Σχήμα 8.8: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 1^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₇₅Si₁₅B₁₀, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



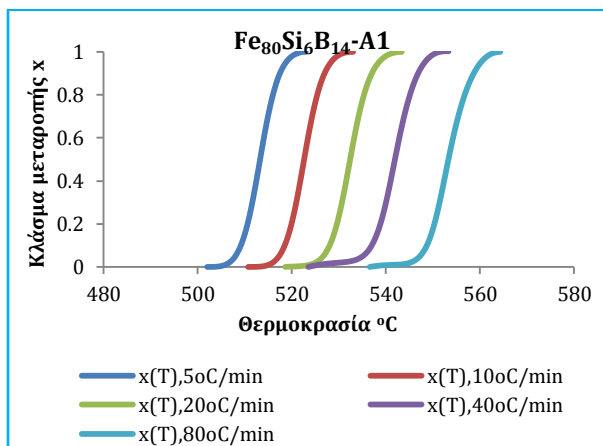
Σχήμα 8.10: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς το χρόνο της 2^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₇₅Si₁₅B₁₀, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



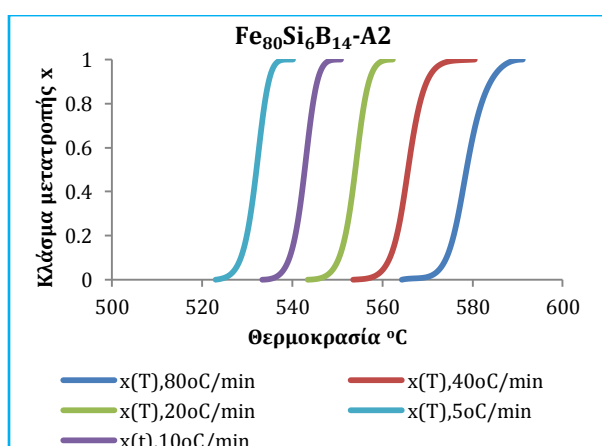
Σχήμα 8.11: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₅B₁₅, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



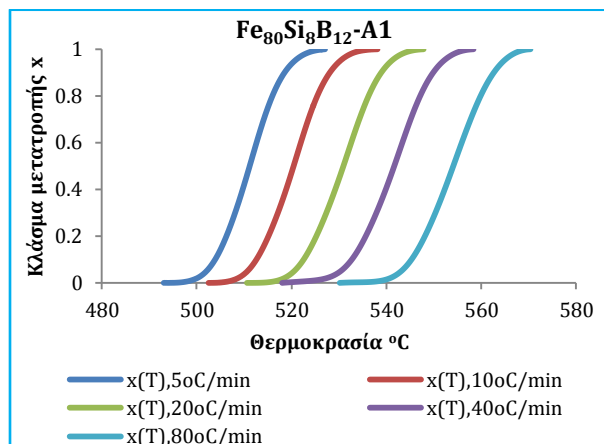
Σχήμα 8.13: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₅B₁₅, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



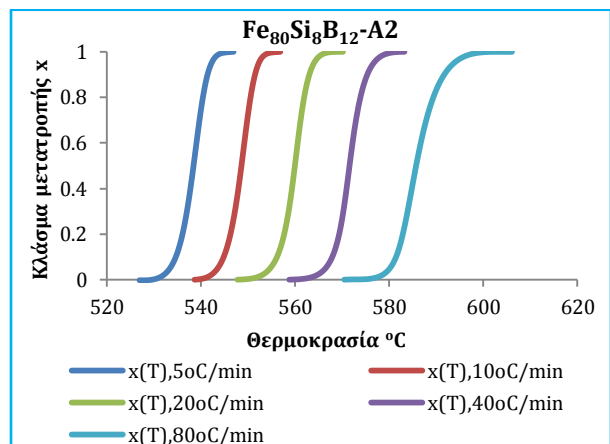
Σχήμα 8.12: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₆B₁₄, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



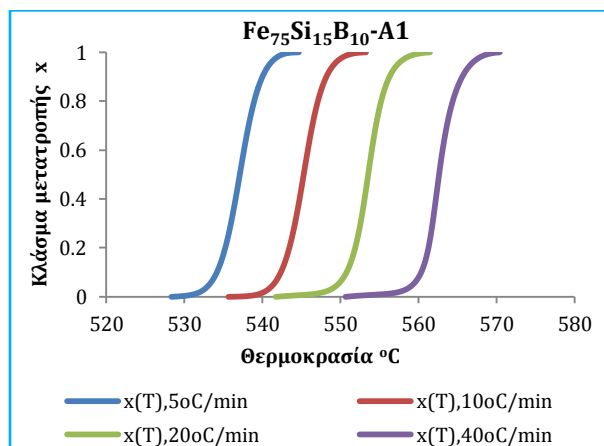
Σχήμα 8.14: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₆B₁₄, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



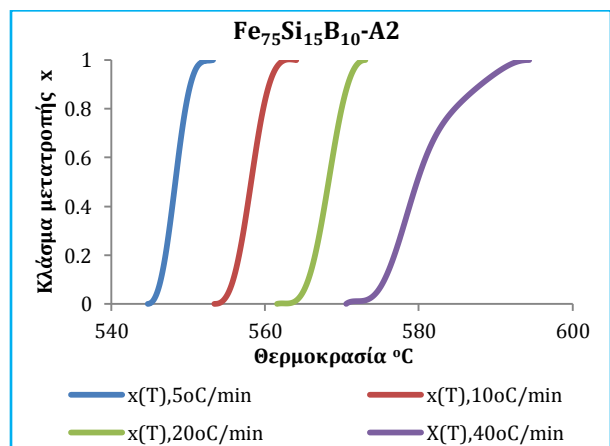
Σχήμα 8.15 : Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₈B₁₂, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



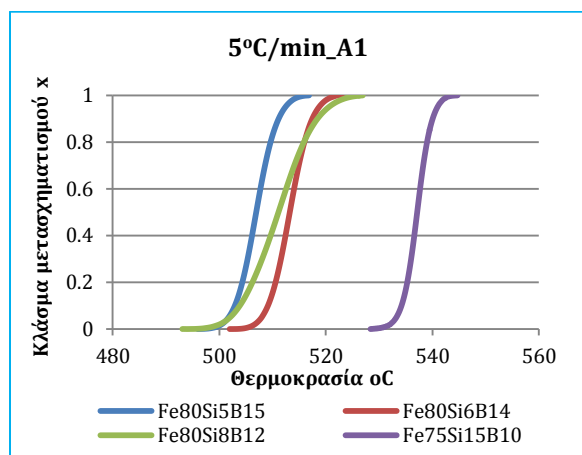
Σχήμα 8.17: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₈₀Si₈B₁₂, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



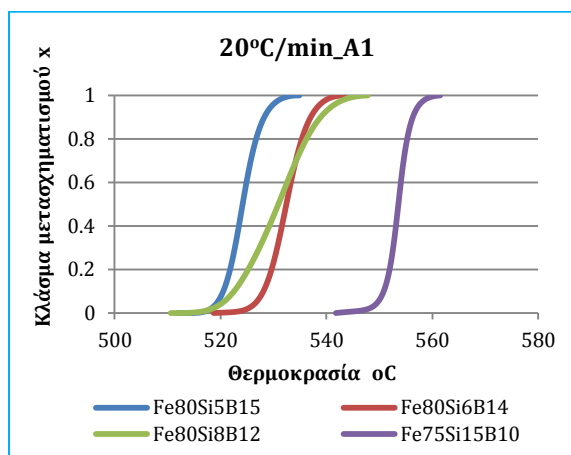
Σχήμα 8.16: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₇₅Si₁₅B₁₀, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



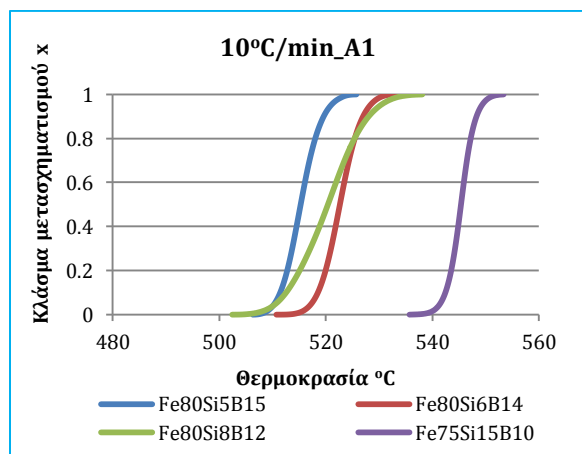
Σχήμα 8.18: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, του κράματος Fe₇₅Si₁₅B₁₀, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης



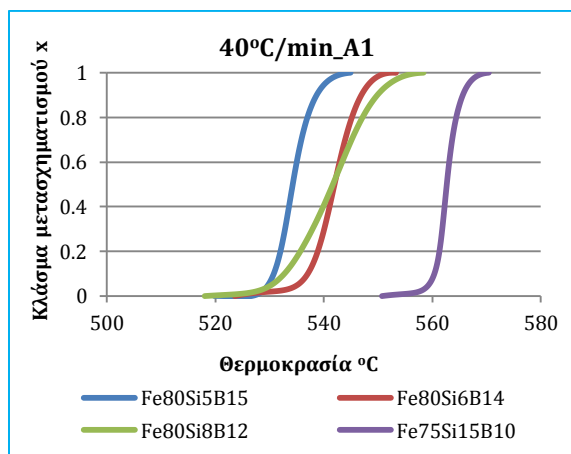
Σχήμα 8.19: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 5°C/min



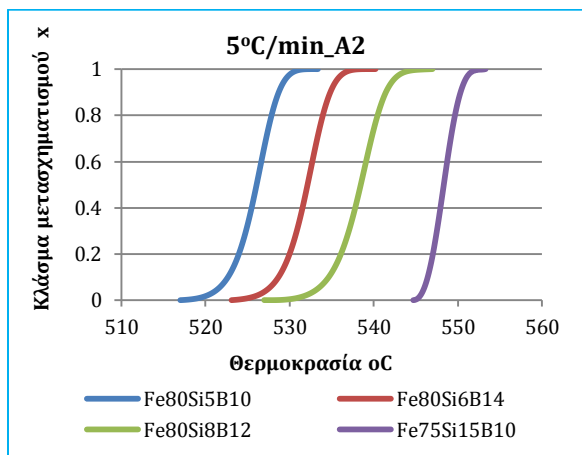
Σχήμα 8.21: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 20°C/min



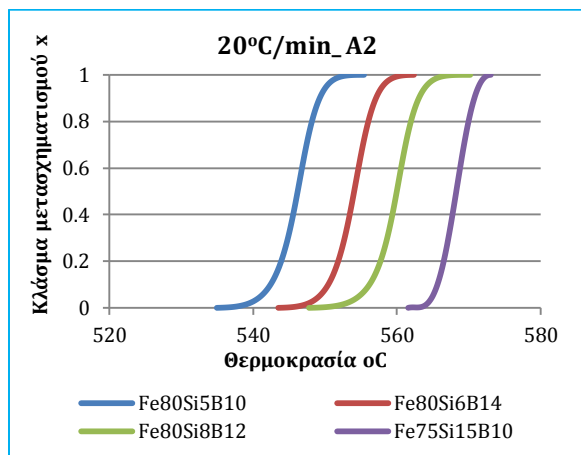
Σχήμα 8.20: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min



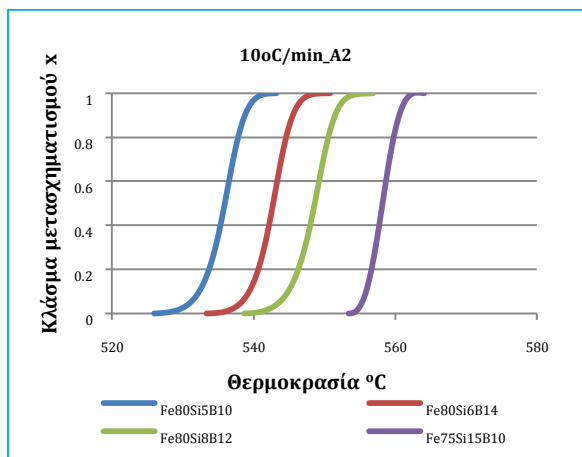
Σχήμα 8.22: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 40°C/min



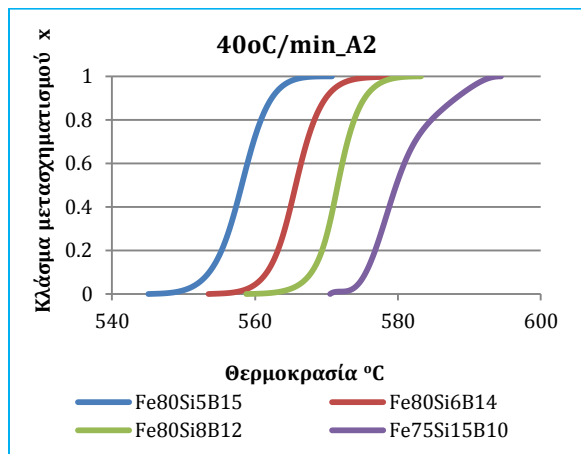
Σχήμα 8.23: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 5°C/min



Σχήμα 8.25: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 20°C/min



Σχήμα 8.24: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min



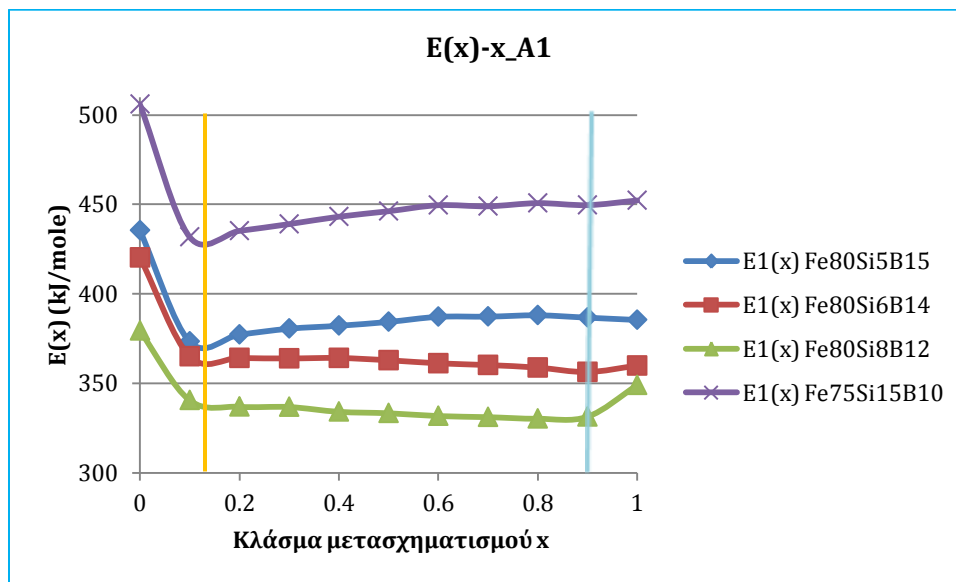
Σχήμα 8.26: Διάγραμμα κλάσματος μετασχηματισμού x ως προς τη θερμοκρασία της 2^{ης} κορυφής, όλων των κραμάτων, για ρυθμό θέρμανσης 40°C/min

Στα Σχήματα 8.3-8.10 απεικονίζεται το κλάσμα μετασχηματισμού των 2 σταδίων κρυστάλλωσης ως συνάρτηση του χρόνου για καθένα εκ των κραμάτων, ενώ στα Σχήματα 8.11-8.18 απεικονίζεται το κλάσμα μετασχηματισμού των 2 σταδίων κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για καθένα εκ των κραμάτων. Οι καμπύλες $x-T$ παρουσιάζουν μορφή τύπου S , καθώς το x αυξάνει ελαφρά στα εύρη $x < 0.1$ και $x > 0.9$. Η μορφή τύπου S δεν μπορεί να είναι εμφανής στα διαγράμματα $x-t$ εξαιτίας των λόγων θερμοκρασίας-χρόνου των ρυθμών θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκαν. Η S μορφή των διαγραμμάτων $x-T$ είναι ένδειξη του γεγονότος ότι η αντίδραση προοδεύει αργά στα αρχικά και τελικά στάδια της διαδικασίας κρυστάλλωσης.

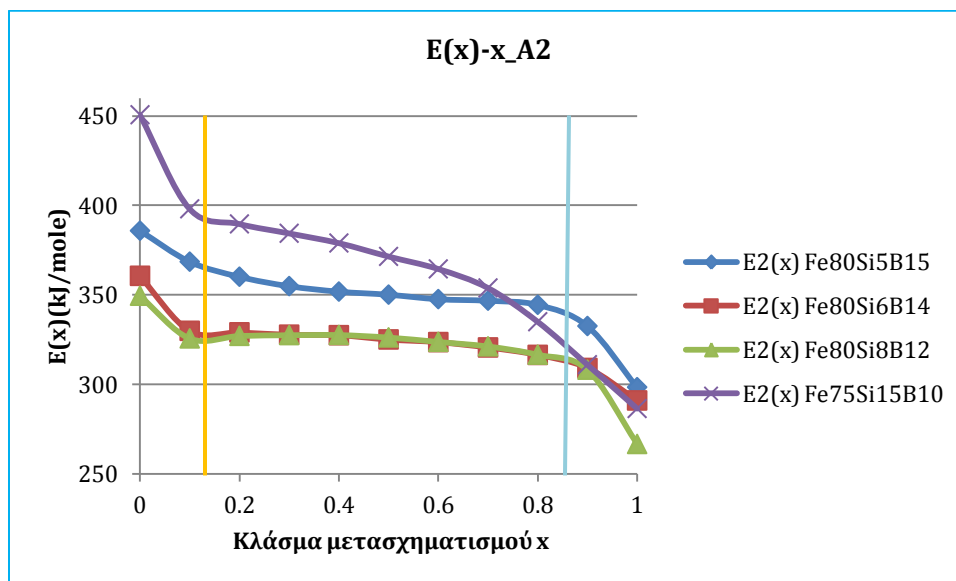
Στα Σχήματα 8.19-8.26 παρουσιάζεται το κλάσμα μετασχηματισμού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όλων των κραμάτων, για κάθε ρυθμό θέρμανσης και στάδιο κρυστάλλωσης. Η τελευταία ομάδα διαγραμμάτων έχει ως στόχο να επιβεβαιώσει ότι η αύξηση του ποσοστού προστιθέμενου πυριτίου έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση της καμπύλης κλάσματος μετασχηματισμού σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η παραπάνω πρόταση επιβεβαιώνεται για το δεύτερο στάδιο κρυστάλλωσης, ενώ δεν επιβεβαιώνεται για το πρώτο. Πράγματι, στα Σχήματα 8.19-8.22 είναι εμφανές ότι η καμπύλη του κλάσματος με χημική σύσταση $Fe_{80}Si_8B_{12}$ δεν βρίσκεται μεταξύ των καμπυλών των κραμάτων $Fe_{80}Si_6B_{14}$ και $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$, όπως θα αναμενόταν ($5\%Si < 8\%Si < 15\%Si$). Μία πιθανή εξήγηση του παραπάνω αποτελέσματος είναι ότι το δείγμα με χημική σύσταση $Fe_{80}Si_8B_{12}$ δεν ήταν πλήρως άμορφο μετά τη χύτευση. Η παραπάνω εξήγηση προκύπτει μετά από διασταύρωση με τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτινών Χ, όπου το ακτινοδιάγραμμα του «ως χυτεύθηκε» δείγματος δεν παρουσιάζει την χαρακτηριστική μορφή της άμορφης δομής και υπάρχει εμφάνιση κορυφών της φάσης $\alpha-Fe(Si)$.

5.4.3.3 Καμπύλες $E_a(x)-x$

Στα διαγράμματα που ακολουθούν στη συνέχεια, απεικονίζεται, με χρήση της εξίσωσης Kissinger, η σχέση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης και των τιμών του κλάσματος μετασχηματισμού x .



Σχήμα 8.27: Διάγραμμα της εξάρτησης των τοπικών τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το κλάσμα μετασχηματισμού x για το πρώτο στάδιο κρυστάλλωσης



Σχήμα 8.28: Διάγραμμα της εξάρτησης των τοπικών τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης από το κλάσμα μετασχηματισμού x για το δεύτερο στάδιο κρυστάλλωσης

Είναι εμφανές, ότι στα αρχικά στάδια ($x < 0.2$) οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης E_a είναι υψηλότερες και υποδηλώνουν υψηλότερο ενεργειακό φράγμα της διεργασίας κρυστάλλωσης, γεγονός το οποίο επιβραδύνει την αντίδραση και το κλάσμα

μετασχηματισμού x αυξάνει με πιο αργό ρυθμό. Η ίδια παρατήρηση γίνεται και για τα 2 στάδια κρυστάλλωσης. Στη συνέχεια, η E_a εμφανίζει μείωση και στο εύρος από $0.2 < x < 0.9$ υπάρχει σταθεροποίηση των τιμών, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση της κρυστάλλωσης πραγματοποιείται σταθερά σε αυτή την περιοχή. Για $x > 0.9$, η E_a παραμένει σταθερή στο πρώτο βήμα κρυστάλλωσης, ενώ στο δεύτερο βήμα εμφανίζει μείωση που δεν συνάδει με τη μεταβολή των καμπυλών κλασμάτων μετασχηματισμών σε αυτή την περιοχή.

5.4.3.4 Καμπύλες $n(x)-x$

Σύμφωνα με την εξίσωση (8.14), η κλίση του διαγράμματος $\ln[-\ln(1-x)]$ ως προς τον παράγοντα $\ln[(T-T_0)/\beta]$ αντιστοιχεί στις τιμές του συντελεστή Avrami. Οι κλίσεις των συγκεκριμένων γραφημάτων διαφέρουν σε κάθε στάδιο κρυστάλλωσης, ένδειξη του γεγονότος ότι ο τρόπος φύτρωσης και ανάπτυξης μεταβάλλονται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας κρυστάλλωσης. Ο τοπικός συντελεστής Avrami $n(x)$ μπορεί να αξιοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς φύτρωσης και ανάπτυξης σε σχέση με το αυξανόμενο κλάσμα μετασχηματισμού x μέσω της έκφρασης

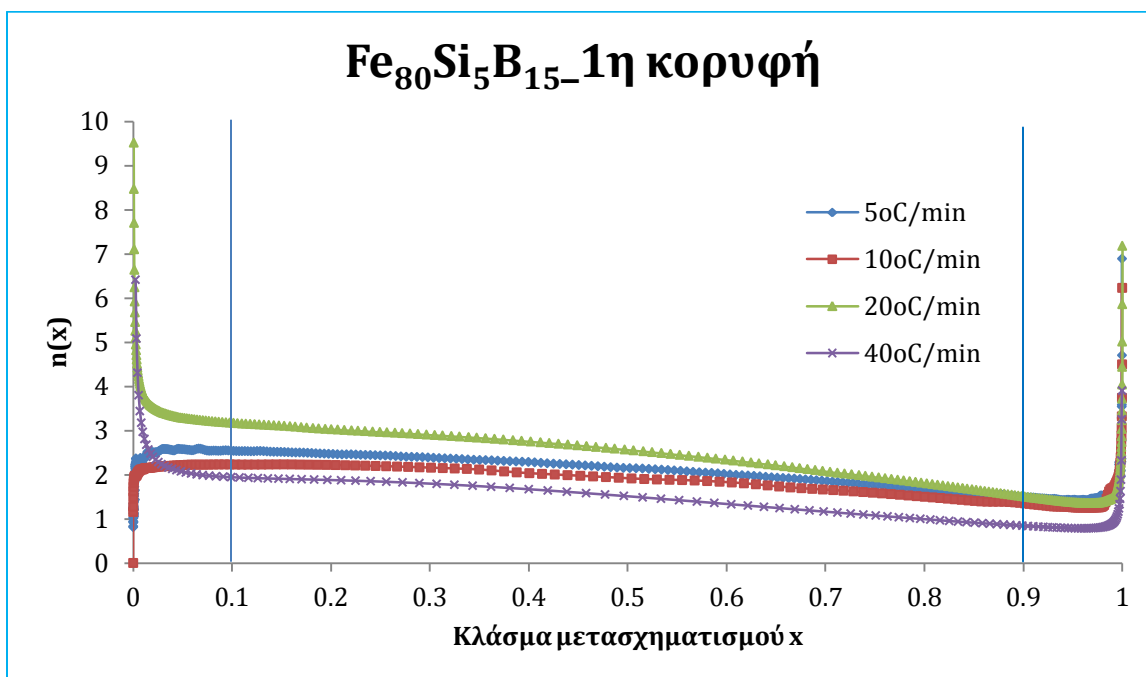
Όπου, α είναι ο δείκτης της φύτρωσης ($\alpha=0$ για μηδενικό ρυθμό φύτρωσης, $0 < \alpha < 1$ για μειούμενο ρυθμό φύτρωσης, $\alpha=1$ για σταθερό ρυθμό φύτρωσης και $\alpha > 1$ για αυξανόμενο ρυθμό φύτρωσης), b είναι ο δείκτης για τη μορφολογία της ανάπτυξης ($b=1$ για μονοδιάστατη ανάπτυξη των σωματιδίων, $b=2$ για δυσδιάστατη ανάπτυξη των σωματιδίων, $b=3$ για τρισδιάστατη ανάπτυξη των σωματιδίων), p είναι ο δείκτης της ανάπτυξης ($p=0.5$ για ανάπτυξη ελεγχόμενη από τη διάχυση και $p=1$ για ανάπτυξη ελεγχόμενη από μηχανισμούς διεπιφανειακής μετατόπισης, πολυμορφικές αντιδράσεις, ευτηκτοειδείς αντιδράσεις κλπ.) (5), (6)

Στη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος αναφορών που υποστηρίζουν ότι το καθένα εκ των 2 βημάτων κρυστάλλωσης ελέγχεται από διαφορετικούς μηχανισμούς: το πρώτο βήμα κρυστάλλωσης (πρωτογενής κρυστάλλωση) υποστηρίζεται ότι ακολουθεί ομογενή φύτρωση και τρισδιάστατη ανάπτυξη, ελεγχόμενη από τη διάχυση, ενώ το δεύτερο βήμα κρυστάλλωσης (ευτηκτική κρυστάλλωση) αναφέρεται ότι ακολουθεί ομογενή φύτρωση και τρισδιάστατη ανάπτυξη, ελεγχόμενη από μηχανισμούς διεπιφανειακής μετατόπισης (5), (8) (9).

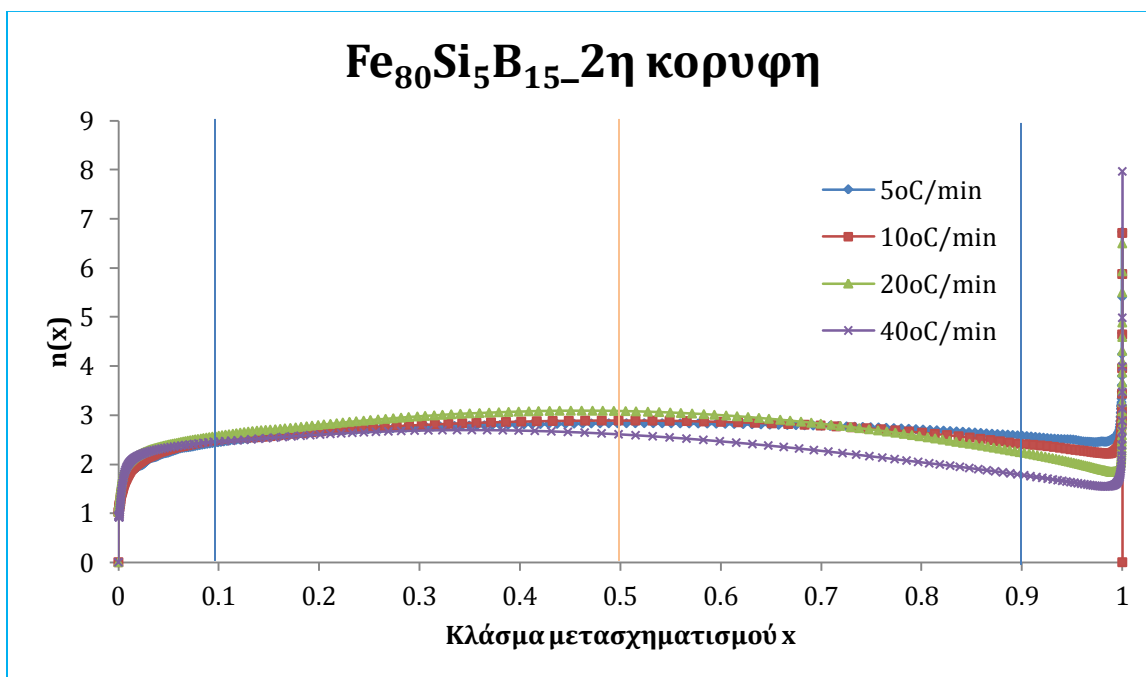
Στον Πίνακα 8.2 παρουσιάζονται τυπικές τιμές της παραμέτρου Avrami για διαφορετικά είδη κρυστάλλωσης και ακολουθούν στη συνέχεια τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τη μεταβολή του συντελεστή Avrami με το κλάσμα μετασχηματισμού x .

Πίνακας 8.2: Τιμές του εκθέτη Avrami για τα διαφορετικά είδη κρυστάλλωσης (10).

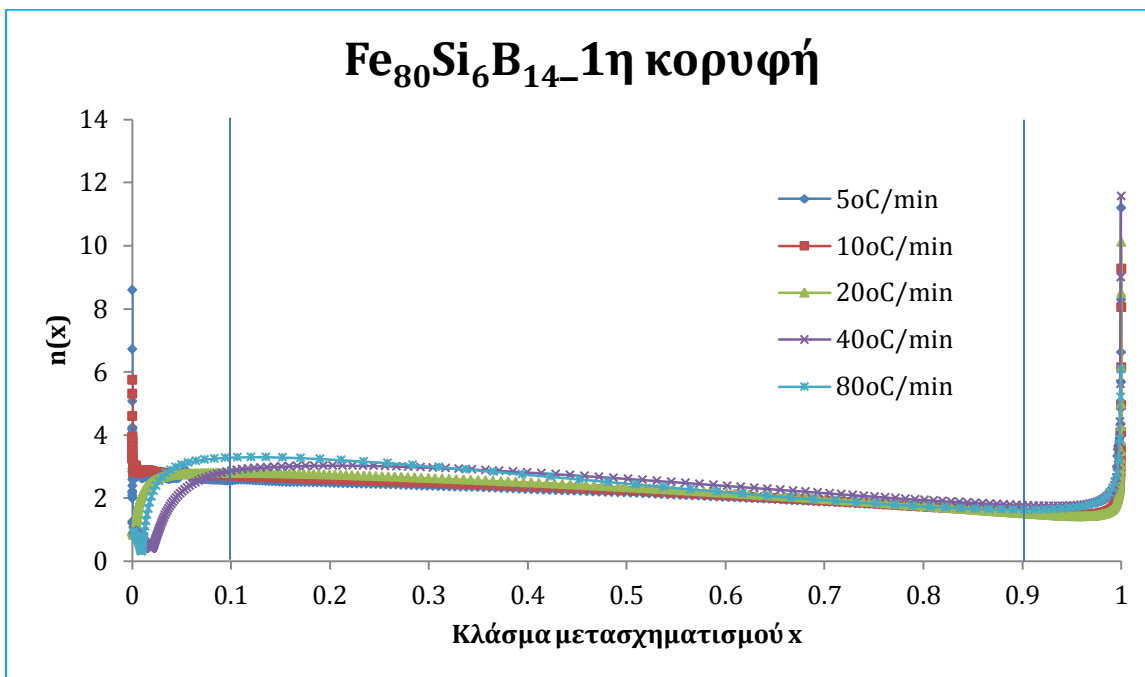
Μετασηματισμός	Τιμή εκθέτη Avrami
<i>Μεγέθυνση που ελέγχεται από τη διεπιφάνεια, πολυμορφικές αντιδράσεις, ευτηκτοειδείς αντιδράσεις κ.λ.π</i>	
Αυξανόμενος ρυθμός φύτρωσης	>4
Σταθερός ρυθμός φύτρωσης	4
Μειούμενος ρυθμός φύτρωσης	3-4
Μηδενικός ρυθμός φύτρωσης (κορεσμός θέσεων)	3
<i>Μεγέθυνση που ελέγχεται από τη διάχυση</i>	
<i>Όλων των σχημάτων που μεγαλώνουν από μικρές διαστάσεις</i>	
Αυξανόμενος ρυθμός φύτρωσης	>2.5
Σταθερός ρυθμός φύτρωσης	3.5
Μειούμενος ρυθμός φύτρωσης	1.5-2.5
Μηδενικός ρυθμός φύτρωσης (κορεσμός θέσεων)	1.5



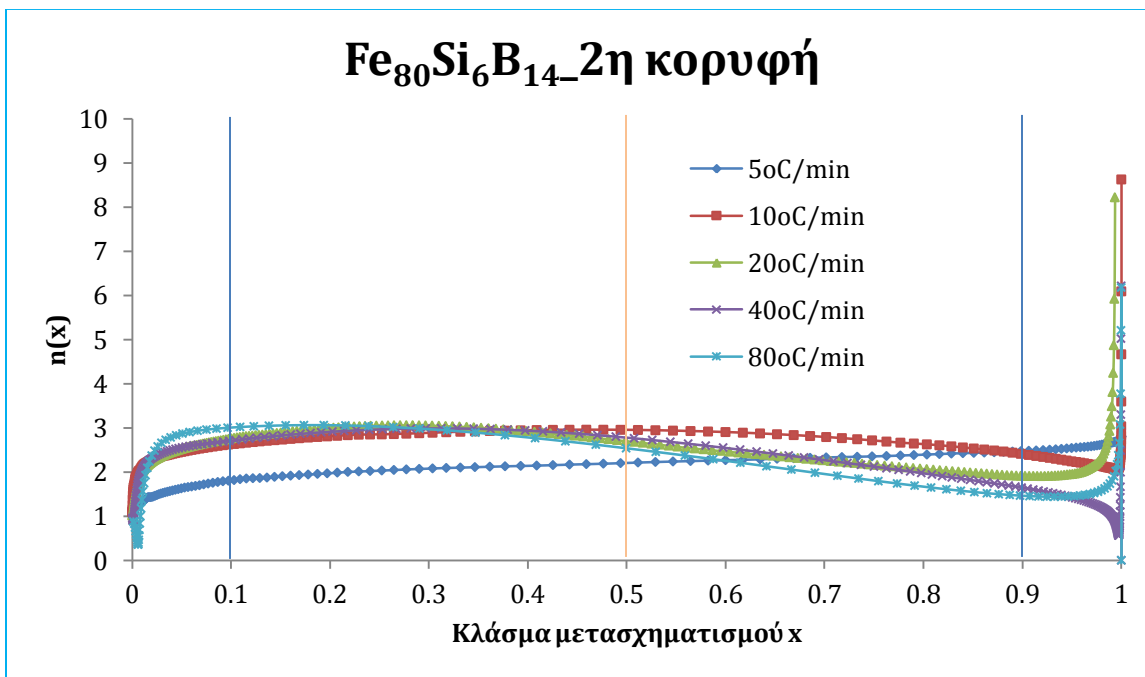
Σχήμα 8.29: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1^η κορυφή του κράματος Fe₈₀Si₅B₁₅



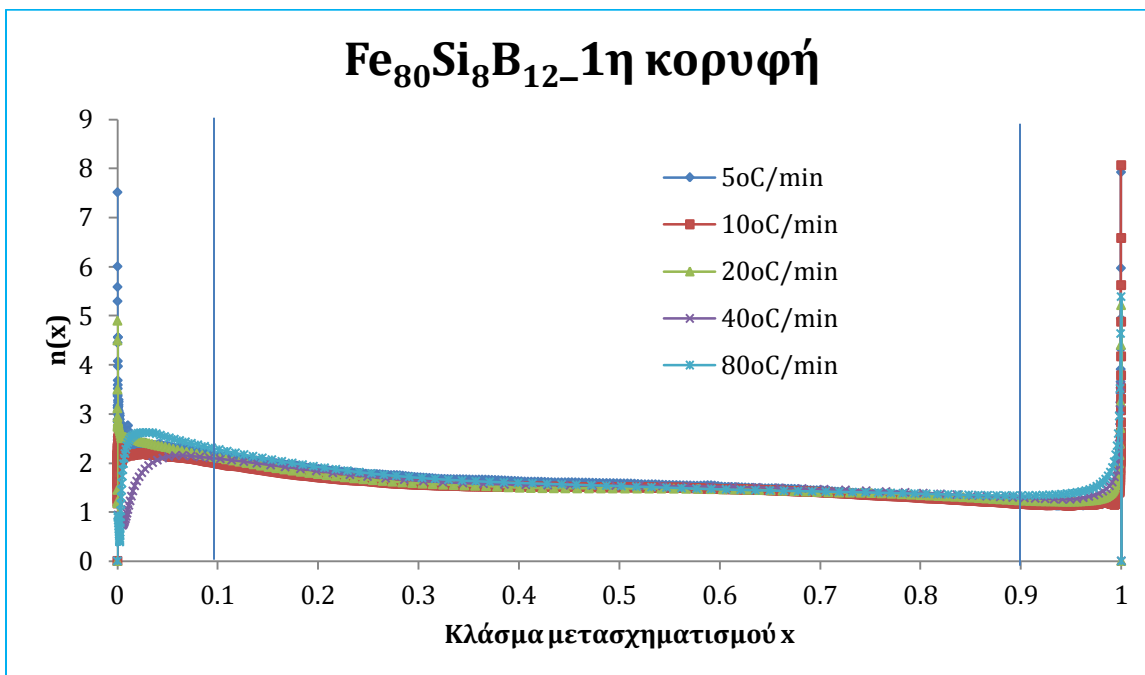
Σχήμα 8.30: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2^η κορυφή του κράματος Fe₈₀Si₅B₁₅



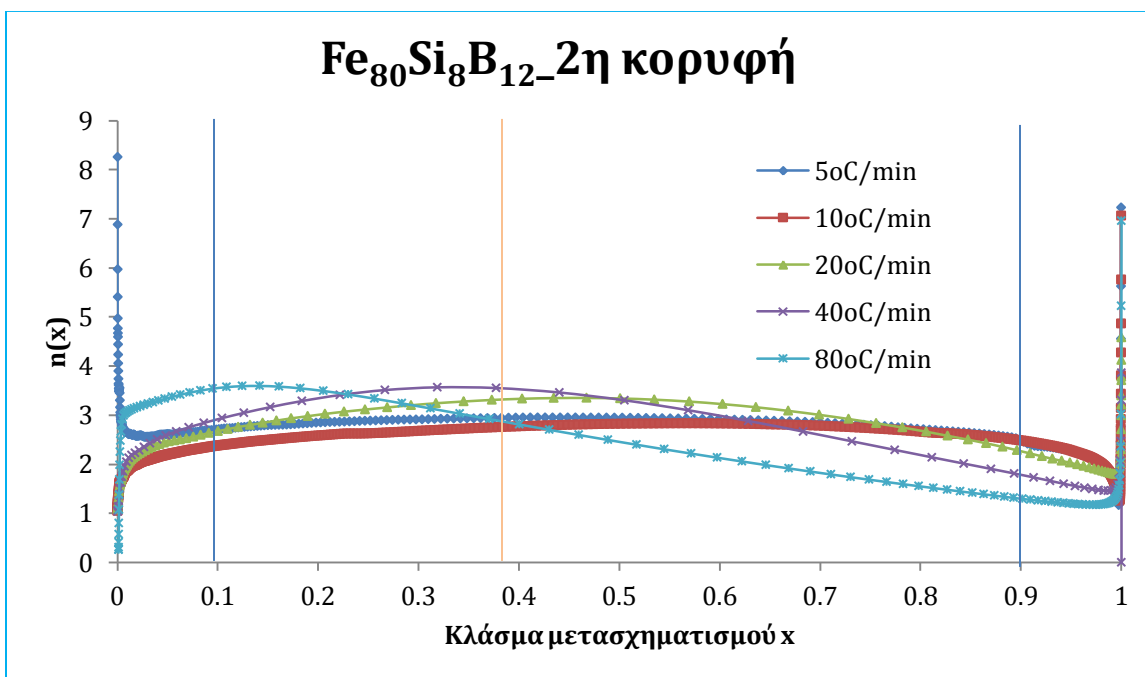
Σχήμα 8.31 Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1^η κορυφή του κράματος Fe₈₀Si₆B₁₄



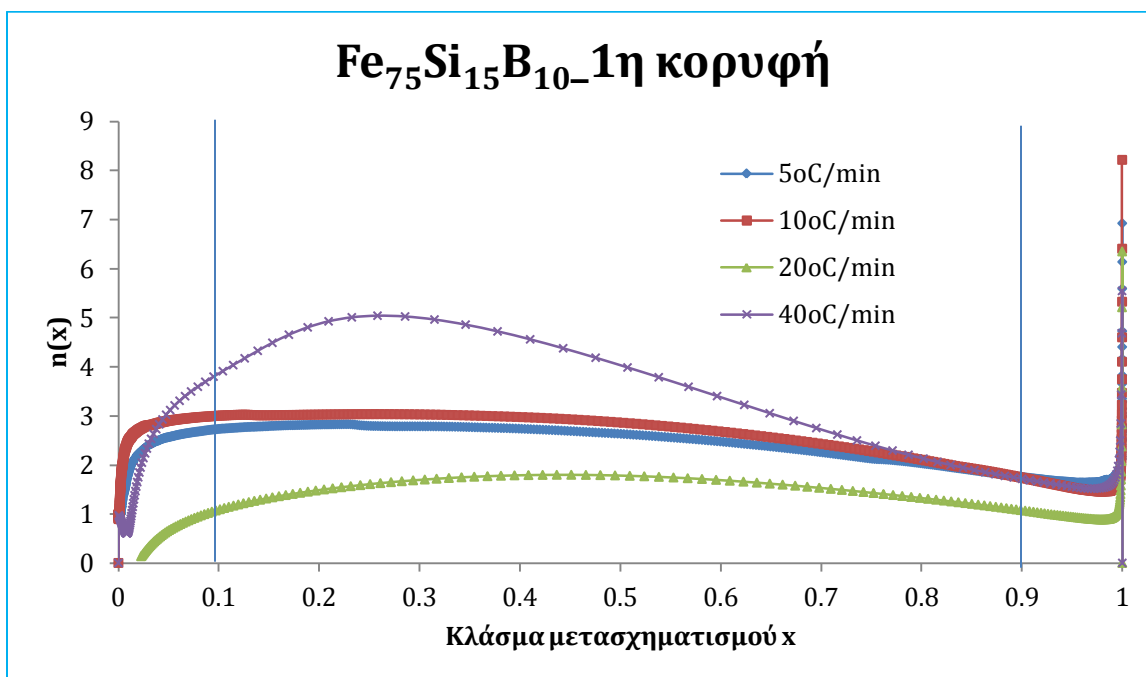
Σχήμα 8.32: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2^η κορυφή του κράματος Fe₈₀Si₆B₁₄



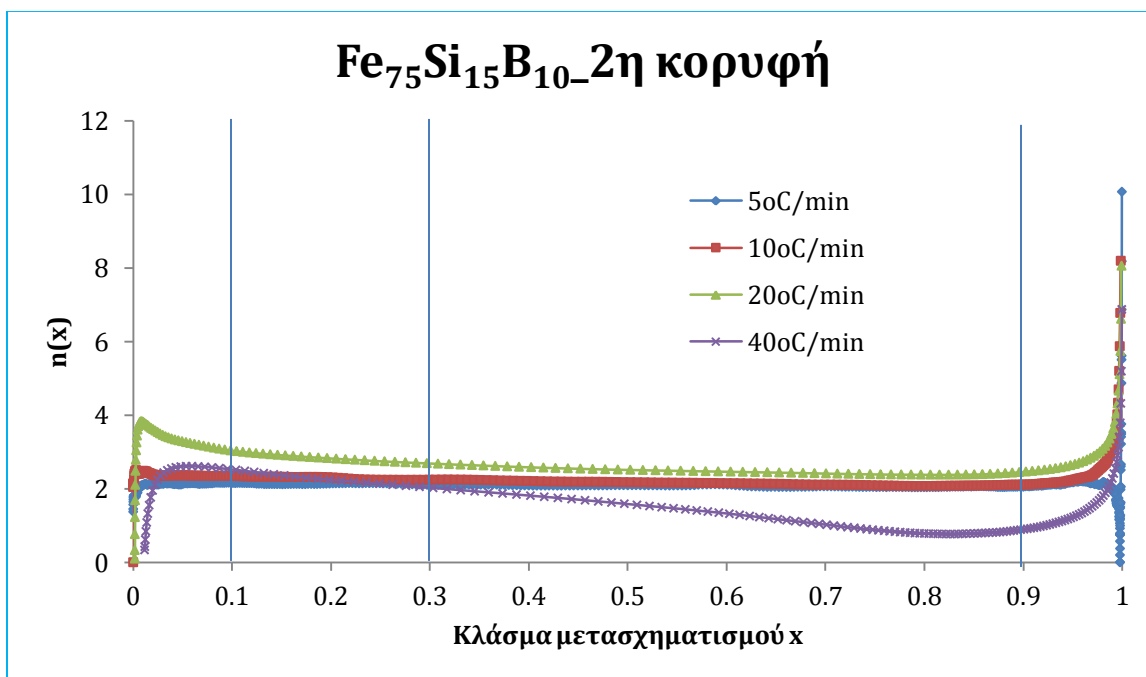
Σχήμα 8.33: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1^η κορυφή του κράματος Fe₈₀Si₈B₁₂



Σχήμα 8.34: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2^η κορυφή του κράματος Fe₈₀Si₈B₁₂



Σχήμα 8.35: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 1^η κορυφή του κράματος $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$



Σχήμα 8.36: Τιμές του εκθέτη Avrami ως προς το κλάσμα μετασχηματισμού, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για την 2^η κορυφή του κράματος $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$

Για τη μελέτη της διαδικασίας κρυστάλλωσης επιλέγεται το τμήμα $0.1 < x < 0.9$ της καμπύλης $n(x)-x$, καθώς αντιστοιχεί στην περιοχή σταθερότητας της αντίδρασης. Στη συνέχεια μελετάται ξεχωριστά κάθε βήμα κρυστάλλωσης όλων των κραμάτων.

- ***Fe₈₀Si₅B₁₅***

Οι τιμές n του 1^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ελαφρώς μειούμενη συμπεριφορά. Οι τιμές των εκθετών κυμαίνονται, για $x=0.1$, από 3.17 έως 1.93, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 1,50 έως 0.83. Οι τιμές n του 2^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ελαφρώς αυξανόμενη συμπεριφορά μέχρι την τιμή $x=0.5$, ενώ, στη συνέχεια μειώνονται ελαφρώς. Οι τιμές των εκθετών, για $x=0.1$, είναι για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης περίπου 2.5, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 2.57 έως 1.75.

Τα δύο βήματα κρυστάλλωσης έχουν την ίδια τάση, δηλαδή, την ανάπτυξη μικρών κόκκων με αυξανόμενο ρυθμό αρχικά και ελαττωμένο στη συνέχεια. Παρ' όλα αυτά οι λεπτομέρειες της κρυστάλλωσης των δυο βημάτων διαφέρουν. Στο πρώτο βήμα κρυστάλλωσης, το γεγονός ότι οι τιμές n είναι, αρχικά, ανώτερες του 2.5 είναι ένδειξη της τρισδιάστατης φύτρωσης και ανάπτυξης με αυξανόμενο ρυθμό φύτρωσης. Η μείωση των τιμών n , στη συνέχεια, είναι ένδειξη της μείωσης, ίσως και μηδενισμού, του ρυθμού φύτρωσης. Ο μηχανισμός φύτρωσης και ανάπτυξης της πρωτογενούς κρυστάλλωση ελέγχεται από τη διάχυση. Όσον αφορά το δεύτερο στάδιο κρυστάλλωσης, οι τιμές n βρίσκονται κοντά στη περιοχή τιμών του 2.5, ενώ θα αναμένονταν υψηλότερες τιμές ώστε να συνάδουν με τη βιβλιογραφία, όπου υποστηρίζεται ότι ο μηχανισμός φύτρωσης και ανάπτυξης ελέγχεται από τη διεπιφάνεια. Στη συνέχεια η ελάττωση των τιμών n οφείλεται, κυρίως, στη μείωση του ρυθμού φύτρωσης και όχι στο είδος των σωματιδίων που φυτρώνουν και αναπτύσσονται. Και τα 2 βήματα χαρακτηρίζονται από ομογενή φύτρωση.

- ***Fe₈₀Si₆B₁₄***

Οι τιμές n του 1^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ελαφρώς μειούμενη συμπεριφορά, όμοια με το κράμα Fe₈₀Si₅B₁₅. Οι τιμές των εκθετών κυμαίνονται, για $x=0.1$, από 3.29 έως 2.57, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 1.76 έως 1.5. Οι τιμές n του 2^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ελαφρώς αυξανόμενη συμπεριφορά μέχρι, περίπου, την τιμή $x=0.5$, ενώ, στη συνέχεια μειώνονται ελαφρώς (εκτός της καμπύλης των 5°C/min που παρουσιάζει ελαφρώς αυξανόμενη συμπεριφορά). Οι τιμές των εκθετών, για $x=0.1$, κυμαίνονται από 2.47 έως 1.45, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 3.01 έως 1.81.

Οι λεπτομέρειες των 2 βημάτων κρυστάλλωσης είναι ανάλογες με εκείνες του κράματος Fe₈₀Si₅B₁₅. Το πρώτο βήμα κρυστάλλωσης ελέγχεται από το μηχανισμό της διάχυσης, με αυξανόμενο ρυθμό φύτρωσης, αρχικά, και μειούμενο στη συνέχεια. Αναφορικά, με το 2^ο βήμα κρυστάλλωσης αναμένονταν υψηλότερες τιμές.

• **$Fe_{80}Si_8B_{12}$**

Οι τιμές n του 1^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ελαφρώς μειούμενη συμπεριφορά, όμοια με τα προηγούμενα κράματα. Οι τιμές των εκθετών κυμαίνονται, για $x=0.1$, από 2.27 έως 1.98, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 1.33 έως 1.16. Οι τιμές n του 2^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ελαφρώς αυξανόμενη συμπεριφορά μέχρι, περίπου, την τιμή $x=0.4$, ενώ, στη συνέχεια μειώνονται ελαφρώς (εκτός της καμπύλης των 10°C/min που η αλλαγή της κλίσης της καμπύλης σημειώνεται $x>0.4$). Οι τιμές των εκθετών, για $x=0.1$, κυμαίνονται από 3.57 έως 2.38, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 2.48 έως 1.27.

Οι λεπτομέρειες της κρυστάλλωσης του πρώτου βήματος παρουσιάζουν διαφορές σε σύγκριση με τα 2 προηγούμενα κράματα, καθώς οι τιμές είναι μικρότερες. Για το συγκεκριμένο βήμα κρυστάλλωσης, οι τιμές του εκθέτη n αποτελούν ένδειξη μειούμενου έως και μηδενικού ρυθμού φύτρωσης. Το δεύτερο βήμα κρυστάλλωσης δεν παρουσιάζει διαφοροποίηση από τα δύο προηγούμενα κράματα.

• **$Fe_{75}Si_{15}B_{10}$**

Οι τιμές n του 1^{ου} βήματος κρυστάλλωσης δεν παρουσιάζουν συγκρίσιμη συμπεριφορά μεταξύ των ρυθμών θέρμανσης. Οι τιμές n εμφανίζουν μεγάλες διακυμάνσεις, ενώ, εκείνες που αντιστοιχούν στην καμπύλη των 40°C/min είναι ιδιαίτερα υψηλές. Οι τιμές των εκθετών κυμαίνονται, για $x=0.1$, από 3.90 έως 1.09, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 1.71 έως 1.06. Οι τιμές n του 2^{ου} βήματος κρυστάλλωσης παρουσιάζουν σταθερή συμπεριφορά, εκτός των τιμών που αντιστοιχούν στην καμπύλη των 40°C/min. Οι τιμές των εκθετών, για $x=0.1$, κυμαίνονται από 3.01 έως 2.15, ενώ για $x=0.9$ κυμαίνονται από 2.06 έως 0.89.

Οι λεπτομέρειες της κρυστάλλωσης των δύο βημάτων παρουσιάζουν διαφορές και δεν είναι δυνατό να ερμηνευθούν με ασφάλεια. Το γεγονός ότι οι τιμές n του 1^{ου} βήματος κρυστάλλωσης είναι, αρχικά, ανώτερες του 2.5 είναι ένδειξη της τρισδιάστατης φύτρωσης και ανάπτυξης με αυξανόμενο ρυθμό φύτρωσης. Η μείωση των τιμών n , στη συνέχεια, είναι ενδεικτικές της φύτρωσης και ανάπτυξης, με ελαττωμένο ή μηδενικό ρυθμό. Η συμπεριφορά του δεύτερου βήματος κρυστάλλωσης φαίνεται να είναι ανάλογη των προηγούμενων κραμάτων.

Από την ερμηνεία των καμπυλών $n(x)$ - x όλων των κραμάτων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στο πρώτο βήμα κρυστάλλωσης κυριαρχεί η τρισδιάστατη φύτρωση και ανάπτυξη, με αυξανόμενο ρυθμό φύτρωσης αρχικά, ο οποίος στη συνέχεια μειώνεται. Στο δεύτερο βήμα κρυστάλλωσης αναμένονταν υψηλότερες τιμές της παραμέτρου n , οι οποίες να δικαιολογούν διαδικασίες φύτρωσης και ανάπτυξης ελεγχόμενες από τη διεπιφάνεια.

Επίσης, δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με την εξάρτηση των τιμών n από το ρυθμό θέρμανσης. Σε αρκετές μελέτες σημειώνεται η μείωση των τιμών n με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό κόκκων μικρού μεγέθους (11), (12), (13) (9) (5) (8).

8.4.3.5 Τιμές εκθετών Avrami με χρήση της μεθόδου Gao - Wang

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές των εκθετών Avrami του 1^{ου} και του 2^{ου} βήματος κρυστάλλωσης, όπως έχουν υπολογιστεί με τις εξισώσεις του μοντέλου Gao-Wang.

Πίνακας 8.3: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα Fe₈₀Si₅B₁₅

Fe80Si5B15		
Ρυθμός Θέρμανσης (°C/min)	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
5	3.91	10.14
10	3.94	9.83
20	4.41	9.94
40	4.60	7.84

Πίνακας 8.4: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα Fe₈₀Si₆B₁₄

Fe80Si6B14		
Ρυθμός Θέρμανσης °C/min	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
5	4.27	8.09
10	4.42	8.32
20	4.37	7.96
40	4.08	7.16
80	4.14	5.81

Πίνακας 8.5: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα Fe₈₀Si₈B₁₂

Fe80Si8B12		
Ρυθμός Θέρμανσης °C/min	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
5	2.73	6.26
10	2.67	6.71
20	2.53	6.93
40	2.54	6.69
80	2.47	4.61

Πίνακας 8.6: Τιμές των εκθετών Avrami, υπολογισμένες με χρήση της μεθόδου Gao-Wang για το κράμα Fe₇₅Si₁₅B₁₀

Fe ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀		
Ρυθμός Θέρμανσης °C/min	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
5	5	11.8
10	5.05	9.7
20	5.98	9.23
40	6.67	5.27

Από τους Πίνακες 8.3-8.6, όπου παρουσιάζονται οι τιμές των συντελεστών Avrami, της πρωτογενούς και δευτερογενούς κρυστάλλωσης όλων των κραμάτων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η φύτρωση και η ανάπτυξη και των δύο βημάτων κρυστάλλωσης είναι τρισδιάστατης μορφολογίας με αυξανόμενο ρυθμό φύτρωσης. Ασφαλή συμπεράσματα, σχετικά με τους μηχανισμούς φύτρωσης και ανάπτυξης, καθώς και με την επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στους συντελεστές Avrami, δεν μπορούν να εξαχθούν ούτε σε αυτή την περίπτωση (ίσως θα μπορούσε να ειπωθεί ότι οι τιμές n της 2^{ης} κορυφής εμφανίζουν μείωση με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης). Επίσης, δεν μπορεί να υπάρξει συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης των κραμάτων και των τιμών n. Τέλος, η σύγκριση μεταξύ των τιμών Avrami της μεθόδου Gao-Wang και των τιμών n(x) δείχνει ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν από τη μέθοδο Gao-Wang είναι σημαντικά υψηλότερες.

Βιβλιογραφία

1. **John W. Graydon, S.J Thorpe, D.W Kirk.** Determination of the Avrami exponent for solid state transformations from non isothermal differential scanning calorimetry. *Elsevier. Journal of non crystalline solids*, 1994.
2. **Malek, Jiri.** Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Elsevier. Thermochemica Acta*, 2000.
3. **Αλεξία, Ανσουριάν.** Μελέτη της κρυσταλλοποίησης του υλικού K₂Sb₈Se₁₃ με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). *Μεταπτυχιακή Εργασία*. 2010.
4. **J.S Blasquez, C.F. Conde, A.Conde.** Non-isothermal approach to isokinetic crystallization processes: Application to the nanocrystallization of HITPERM alloys. *Elsevier. Acta Materialia*, 2005, Τόμ. 53.
5. **K.Chrissafis, M.I. Maragakis, K.G.Efthimiadis, E.K.Polychroniadis.** Detailed study of the crystallization behaviour of the metallic glass Fe₇₅Si₉B₁₆. *Elsevier. Journal of alloys and compounds*, 2005.

6. **Γεώργιος, Φούρλαρης.** Μετασχηματισμοί φάσεων. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2008. σσ. 32-33.
7. **L.H. Kong, Y.L. Gao, T.T. Song, G.Wang, Q.J.Zhai.** Non-isothermal crystallization kinetics of FeZrB amorphous alloy. *Thermochimia Acta*. s.l. : Elsevier, 2011.
8. **I. Mat'ko, E. Illekova, P. Svec, P. Duhaj.** Crystallization characteristics in the Fe-Si-B glassy ribbon system. *Materials Science and Engineering*. Elsevier, 1997, Τόμ. A225, 145-152.
9. **M.A Gibson, G.W. Delamore.** Crystallization of low silicon content Fe-Si-B metallic glasses. *Elsevier. Materials Science and Engineering* , 1989, Τόμ. A117.
10. **Κεπαπτσόγλου, Δέσποινα-Μαρία.** Νέα νανοκρυσταλλικά υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. *Διδακτορική Διατριβή*. Σεπτέμβριος 2006.
11. **Yoshihiro Takahara, Nobutaka Narita.** Classification of crystallization process of Fe-Si-B amorphous alloys by electrical resistivity and calorimetric measurements. *The Japan Institute of metals. Materials Transactions*, 2000, Τόμ. 41, 8.
12. **F.J.A den Broeder, J. van der Borst.** Fe₈₀B₂₀-xSix glasses: A study of some physical properties depending on metalloid content. *American Institute of Physics . Applied Physics*, 1979, Τόμ. 50, 6.
13. **Illekova, Emilia.** The crystallization kinetics of Fe₈₀Si₄B₁₆ glass. *Elsevier. Thermochimica acta*, 1996, Τόμ. 280.
14. **B. Vishwanadh, D.Srivastava, R.Balasubramaniam, G.K Dey.** A study on synthesis, crystallization, and magnetic behaviour of nanocrystalline Fe-based metallic glasses. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008. Τόμ. 1560, Volume 39A.

Κεφάλαιο 9

9. Συσχέτιση αποτελεσμάτων

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν μπορούν να συνοψιστούν στα εξής σημεία:

- ❖ Από τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης εξάγεται το συμπέρασμα ότι η κρυστάλλωση όλων των άμορφων δειγμάτων FeSiB συντελείται σε δύο βήματα (A1 και A2). Η παραπάνω πρόταση ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης.
- ❖ Το είδος των φάσεων που προκύπτουν, η αλληλουχία εμφάνισης τους και η κινητική της κρυστάλλωσης εξαρτώνται από τη χημική σύσταση των κραμάτων και από τις συνθήκες ανόπτησης.
- ❖ Από τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτινών X προκύπτει ότι οι τελικές φάσεις που εμφανίζονται στα κρυσταλλωμένα δείγματα είναι οι εξής:

α -Fe(Si), Fe₂B, Fe₃Si

αποκλείοντας της ύπαρξη άλλων, ενώ επιβεβαιώθηκε η άμορφη δομή όλων των «ως χυτεύθηκαν» δειγμάτων, εκτός του Fe₈₀Si₈B₁₂.

- ❖ Τα αποτελέσματα της Κινητικής Ανάλυσης δεν συνάδουν με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και δεν μπορούν να επιβεβαιωθούν οι μηχανισμοί της φύτρωσης και ανάπτυξης των κρυσταλλικών φάσεων.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως σημαντικός και καθοριστικός παράγοντας της διαδικασίας κρυστάλλωσης η τοπική διάταξη των ατόμων, ως συνέπεια της τοπικής διάταξης των ατόμων στο τήγμα. Όπως αναφέρθηκε, στο κεφάλαιο 1, δεν υπάρχει ένα δομικό μοντέλο περιγραφής των άμορφων κραμάτων, αλλά έχουν γίνει προσπάθειες κατασκευής ενός μοντέλου τοπικής διάταξης των ατόμων στο διμερές σύστημα Fe-B με χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer υποθέτουν ότι ο αριθμός των πλησιέστερων, γειτονικών ατόμων σιδήρου σε ένα άτομο βορίου είναι ίσος με 9 για συγκέντρωση βορίου $c_B \geq 20\%$ και αρκετά μεγαλύτερος για συγκέντρωση βορίου χαμηλότερη από 20% ($c_B \leq 20\%$). Σύμφωνα με τα

παραπάνω προτείνεται ότι η άμορφη δομή αποτελείται από δύο είδη περιοχών. Ένα μέρος ατόμων σιδήρου σχηματίζει 14εδρο (tetraikadekahedron), το οποίο είναι το συντακτικό πολυέδρο ενώσεων μετάλλου-μεταλλοειδούς. Το υπόλοιπο μέρος των ατόμων σιδήρου τοποθετείται στα διαστήματα μεταξύ των 14έδρων, χωρίς γειτνίαση με άτομα βορίου. Τα άτομα πυριτίου καταλαμβάνουν θέσεις αντικαθιστώντας άτομα σιδήρου της δεύτερης είδους διάταξης, με τρόπο ώστε να αποφεύγεται η γειτνίαση με άτομα βορίου. Η αποφυγή της γειτνίασης ατόμων πυριτίου με άτομα βορίου μπορεί να επιτευχθεί μέχρι μία συγκεκριμένη, κρίσιμη συγκέντρωση ατόμων πυριτίου που είναι ίση με :

—

Πάνω από το όριο της κρίσιμης συγκέντρωσης δεν μπορούν να προστεθούν άτομα πυριτίου χωρίς να προκύψουν δεσμοί Si-Si ή χωρίς μείωση των ατόμων σιδήρου στη γειτονιά των ατόμων βορίου. Ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου ανώτερο της κρίσιμης συγκέντρωσης φαίνεται να ευνοεί το σχηματισμό συσσωματωμάτων Fe-Si, που δρουν ως σημεία φύτευσης της φάσης α -Fe(Si) (ή της φάσης Fe_3Si αν η συγκέντρωση πυριτίου στην επαρκή στη γειτονιά του συσσωματώματος) (1).

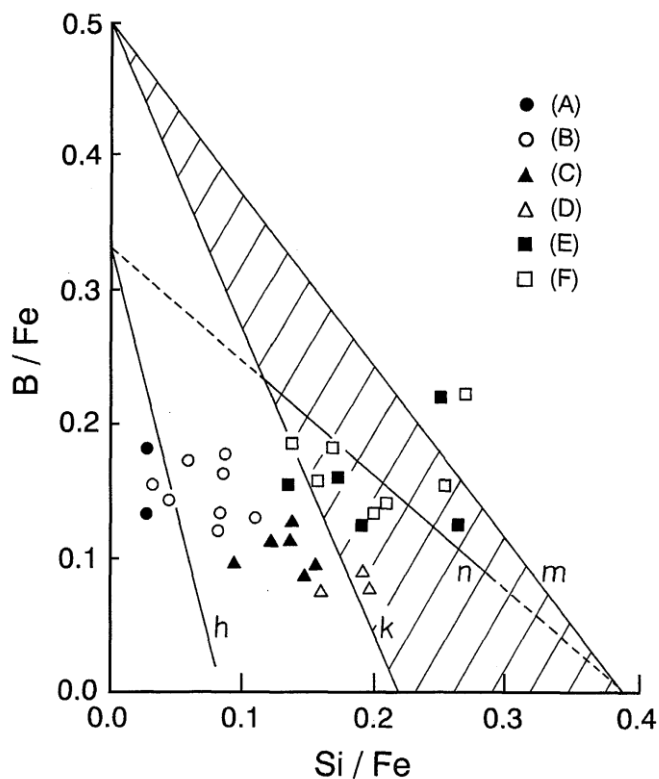
Επίσης, για την αποσαφήνιση της διαδικασίας κρυστάλλωσης λαμβάνονται υπ' όψιν τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων αν και ο μηχανισμός κρυστάλλωσης, απέχει από την κρυστάλλωση σε συνθήκες ισορροπίας (1), (2).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κράματα με ποσοστό περιεχόμενου Si 5%, 6% και 8% βρίσκονται κάτω από τη c_{Si}^{crit} . Τα κράματα που βρίσκονται στις παραπάνω συστάσεις εμφανίζουν κρυστάλλωση της φάσης α -Fe(Si) κατά τη διάρκεια του A1 σταδίου. Η παραμένουσα, άμορφη μήτρα μετασχηματίζεται, ταυτόχρονα, κατά το στάδιο A2 στις δύο σταθερές φάσεις α -Fe(Si) και Fe_2B (1), (2).

Το κράμα με ποσοστό περιεχόμενου Si 15% ($>c_{Si}^{crit}$) εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά κρυστάλλωσης. Κατά το στάδιο A1 φυτρώνουν και αναπτύσσονται δυο κατηγορίες φάσεων. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει την υπέρκορη α -Fe(Si) και τη Fe_3Si . Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τη φύτευση της μετασταθούς, ορθορομβικής Fe_3B . Πρακτικά το σύνολο της άμορφης μήτρας κρυσταλλώνεται κατά τη διάρκεια του A1. Το στάδιο A2 αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό του μετασταθούς βοριδίου Fe_3B σε μικρότερους κόκκους της σταθερής Fe_2B και σε α -Fe(Si). Η παραπάνω υπόθεση ενισχύεται από την χαμηλή τιμή της ΔH_2 (1) (2).

Κατά την κρυστάλλωση των μελετώμενων κραμάτων εμφανίστηκαν δύο είδη φάσεων Fe-Si: η α -Fe(Si) και η Fe_3Si . Η Fe_3Si παρατηρήθηκε στο κράμα με υψηλό ποσοστό περιεχόμενου πυριτίου. Από πολλούς μελετητές έχει υποστηριχτεί ότι η εμφάνιση της

φάσης Fe_3Si σχετίζεται με το σχηματισμό της φάσης Fe_3B και έχει γίνει προσπάθεια διατύπωσης κανόνων για τον συσχετισμό μεταξύ των δύο φάσεων και της χημικής σύστασης. Το Σχήμα 9.1 αποτελεί γραφική απεικόνιση που βασίζεται στη διατύπωση των παραπάνω κανόνων. Ο οριζόντιος άξονας του γραφήματος αντιστοιχεί στους λόγους των συστάσεων Si/Fe , ενώ ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στους λόγους των συστάσεων B/Fe . Οι γραμμές h, k, m, n αποτελούν όρια που έχουν υπολογιστεί με τους παραπάνω κανόνες. Η γραμμή h αποτελεί το ανώτερο όριο της περιοχής κρυστάλλωσης της φάσης $\alpha-Fe(Si)$, παρουσία της Fe_3B . Οι γραμμές k και m αντιστοιχούν στο κατώτερο και το ανώτερο όριο, αντίστοιχα, της περιοχής κρυστάλλωσης της φάσης Fe_3Si , παρουσία της Fe_2B και χωρίς να σχηματίζεται η Fe_3B . Στην περιοχή μεταξύ των γραμμών h και k σχηματίζονται οι φάσεις $\alpha-Fe(Si)$ και Fe_2B , ενώ το περιεχόμενο πυρίτιο στη φάση $Fe-Si$ διατηρείται χαμηλό εξαιτίας της ύπαρξης της φάσης Fe_2B , που δεν ευνοεί τον σχηματισμό της Fe_3Si . Η γραμμή n αναπαριστά το ανώτερο όριο της περιοχής κρυστάλλωσης της φάσης Fe_3Si όταν σχηματίζεται και η φάση Fe_3B .



Σχήμα 9.1: Συστάσεις των κραμάτων Fe-B-Si των οποίων η σύσταση εκφράζεται μέσω των λόγων Si/Fe και B/Fe . Οι γραμμές h, k, m και n εξηγούνται στο κείμενο. Τα A), B), C), D), E), F) αντιστοιχούν σε ομάδες κραμάτων μεταξύ των οποίων βρίσκονται, ενδεικτικά, τα κράματα με συστάσεις A) $Fe_{86}B_{11.5}Si_{2.5}$, B) $Fe_{80}B_{13}Si_7$, C) $Fe_{80}B_9Si_{11}$, D) $Fe_{81}B_6Si_{13}$, E) $Fe_{77.5}B_{12}Si_{10.5}$ F) $Fe_{76}B_{12}Si_{12}$ (3)

Τα κράματα $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$, $Fe_{80}Si_8B_{12}$ ανήκουν στην περιοχή μεταξύ των γραμμών h και k και ως εκ τούτου επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός των φάσεων $\alpha-Fe(Si)$ και Fe_2B . Το κράμα $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ ανήκει στην περιοχή μεταξύ των γραμμών k και n. Κατά συνέπεια, επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός της φάσης Fe_3Si , ενώ έχει σχηματιστεί η φάση Fe_3B (3) (4).

Συνοψίζοντας, οι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα για τα δείγματα των τεσσάρων συστάσεων είναι οι εξής:

❖ $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$

1^ο στάδιο: Άμορφη κατάσταση $\rightarrow bcc \alpha-Fe(Si) + Fe_3Si + Fe_3B$ (orth)

2^ο στάδιο: Μετασχηματισμός της Fe_3B (orth) $\rightarrow bcc \alpha-Fe(Si) + Fe_2B$

❖ $Fe_{80}Si_5B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$ και $Fe_{80}Si_8B_{12}$

1^ο στάδιο: Άμορφη κατάσταση $\rightarrow \alpha-Fe(Si) + \text{άμορφη}'$

2^ο στάδιο: άμορφη' $\rightarrow \alpha-Fe(Si) + Fe_2B$

Βιβλιογραφία

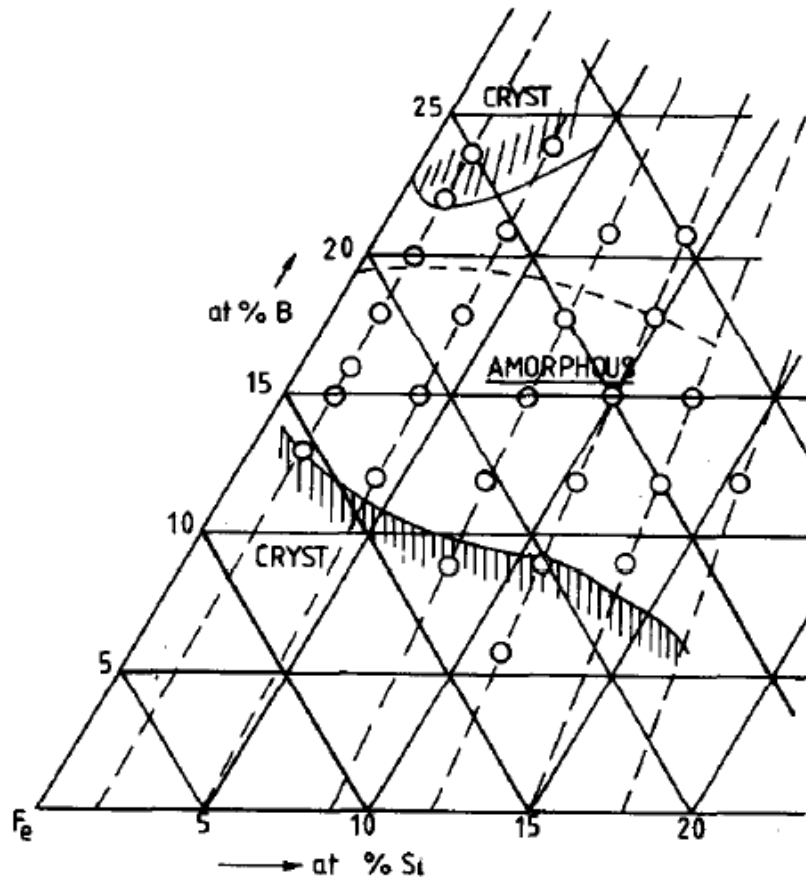
1. **I. Mat'ko, E. Illekovα, P. Svec, P. Duhaj.** Crystallization characteristics in the Fe-Si-B glassy ribbon system. *Materials Science and Engineering A225*. Elsevier, 1997.
2. **H.W. Bergmann, H.U. Fritsch, G. Hunger.** Calculation of cooling and heating rates and transformation curves for the preparation of metallic glasses. *Journal of materials science* . 1981, Τόμ. 16.
3. **Yoshihiro Takahara, Nobutaka Narita.** Classification of crystallization process of Fe-Si-B amorphous alloys by electrical resistivity and calorimetric measurements. *The Japan Institute of metals. Materials Transactions*, 2000, Τόμ. 41, 8.
4. **Hasegawa, Ryusuke.** Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials. *Elsevier. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304, 2006.

Παράρτημα Α

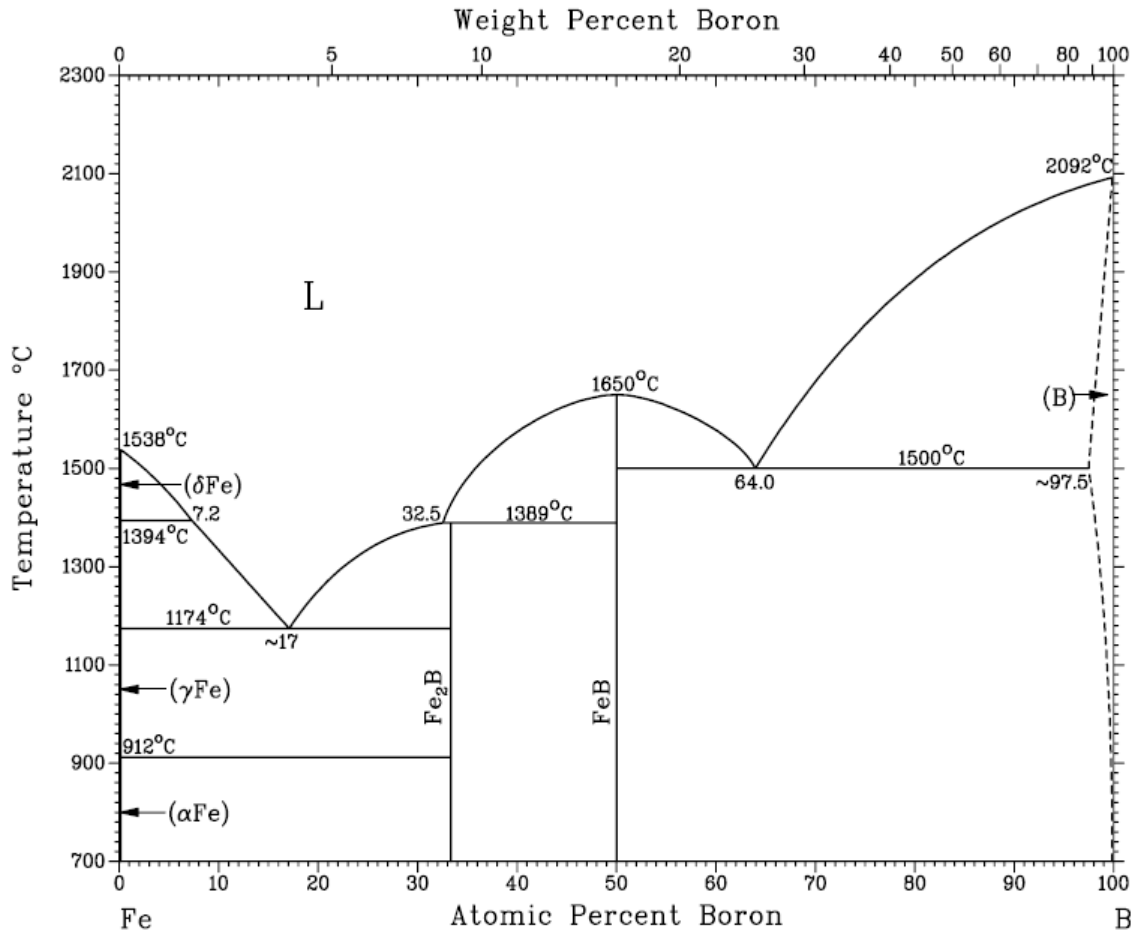
α	Lattice parameter	Παράμετρος πλέγματος
A_w	Domain wall area	Εμβαδον μαγνητικού τοιχώματος
B, \mathcal{B}	Induction	Επαγωγή,
Br	Remanent induction	Παραμένουσα Μαγνήτιση
B_s	Saturation induction	Μαγνήτιση κορεσμού
d	Atomic plane spacing	Ενδοπλεγματική απόσταση
D	Diffusivity	Συντελεστής διάχυσης
D, D_g	Grain size	Μέγεθος κόκκου
E_a	Activation energy	Ενέργεια ενεργοποίησης
$g(\mathbf{r})$	Pair correlation function	Συνάρτηση κατανομής
$g(E)$	Density of states	Πυκνότητα καταστάσεων
h	Planck's constant	Σταθερά του Planck
H	Magnetic field	Μαγνητικό πεδίο
H_a	Applied magnetic field vector	Διάνυσμα επιβαλλόμενου μαγ. πεδίου
H_c	Coercive field	Συνεκτικό πεδίο
H_{INT}	Internal magnetic field	Εσωτερικό, μαγνητικό πεδίο
H_K	Anisotropy field	Πεδίο ανισotropίας
J, J_{ex}	Exchange energy, density	Ενέργεια ανταλλαγής, πυκνότητα
k_B	Boltzmann constant	Σταθερά του Boltzmann
K	Magnetic anisotropy	Μαγνητική ανισotropία
K_{eff}	Effective magnetic anisotropy	Επαρκής μαγνητική ανισotropία
K_1	Magnetic anisotropy lead term	Συντελεστής μαγνητικής ανισotropίας
$K_1(\mathbf{r})$	Local anisotropy lead term	Τοπικός συντελεστής μαγ. ανισotropίας
K_u	Uniaxial magnetic anisotropy	Μονοαξονική, μαγνητική ανισotropία
k_0	Macroscopic anisotropy	Μακροσκοπική ανισotropία
l_{ex}	Exchange correlation length	Σιδηρομαγνητικό μήκος ανταλλαγής
M	Metalloid	Μεταλλοειδές
M_s	Saturation magnetization	Μαγνήτιση κορεσμού
ne	Number of electrons	Αριθμός ηλεκτρονίων
N_m	Dipoles per unit volume	Διπολικές ροπές/όγκο
N_d	Number of d-electrons	Αριθμός ηλεκτρονίων σε d τροχιακό
N_s	Number of s-electrons	Αριθμός ηλεκτρονίων σε s τροχιακό
$N \uparrow$	Number of spin-up electrons	Αριθμός ηλεκτρονίων spin-up
$N \downarrow$	Number of spin-down electrons	Αριθμός ηλεκτρονίων spin-down
S	Spin angular momentum vector	Διάνυσμα σπιν
t	Time	Χρόνος
T	Temperature	Θερμοκρασία
T_c	Curie temperature	Θερμοκρασία Curie
TE	Early transition metal	Σιδηρομαγνητικά μέταλλα μετάπτωσης
T_g	Glass transition temperature	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

TL	Late transition metal	Στοιχεία μετάπτωσης της V γραμμής
T_p	Crystallization temperature	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης
x	Volume fraction	Κλάσμα όγκου μετασχηματισμού
W	Band-width	Πλάτος ζώνης
W_h	Hysteresis loss	Απώλειες υστέρησης
Z	Chemical valence	Σθένος
β	Heating rate	Ρυθμός θέρμανσης
ΔT_x	Width of supercooled region	Πλάτος υπόψυκτης περιοχής
ΔH	Heat of crystallization	Ενθαλπία κρυστάλλωσης
γ_{ex}	Exchange interaction parameter	Παράμετρος αλληλεπίδρασης ανταλλαγής
γ_{exc}	Exchange contribution to γ _{wall}	Συνεισφορά ανταλλαγής στο γ _{wall}
γ_K	Anisotropy contribution to γ _{wall}	Συνεισφορά ανισοτροπίας στο γ _{wall}
κ	Magnetic hardness parameter	Παράμετρος μαγνητικής σκληρότητας
λ	X-ray wavelength	Μήκος κύματος ακτινών X
μ	Permeability	Διαπερατότητα
μ_m	Magnetic dipole moment	Μαγνητική διπολική ροπή
μ_{av}	Average dipole moment	Μέση, διπολική ροπή
μ_{matrix}	Matrix atom dipole moment	Μαγνητική ροπή των ατόμων της μήτρας του υλικού
μ_B	Bohr magneton	Μαγνητόνη του Bohr
μ^{atom}_M	Atomic dipole moment	Ατομική, διπολική ροπή
BCC	Body centered cubic	Κυβικό, χωροκεντρωμένο πλέγμα
CRN	Continuous Random Network	Συνεχές τυχαίο δίκτυο
DSC	Differential scanning calorimetry	Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης
FCC	Face centered cubic	Κυβικό, εδροκεντρωμένο
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami Kolmogorov kinetics	Κινητικό μοντέλο JMAK
LRO	Long range order	Εκτεταμένης εμβέλειας τάξη
MRO	Medium range order	Μεσαίας εμβέλειας τάξη
NM	Noble metal	Ευγενές μέταλλο
RCP	Random Close Packing	Μοντέλο τυχαίας πυκνής στοίβαξης
RCM	Random Coil Model	Μοντέλο τυχαίας αλυσίδας
RDF	Radial distribution function	Ακτινική συνάρτηση κατανομής
SP	Slater-Pauling	Καμπύλη Slater-Pauling
SRO	Short range order	Τάξη μικρής εμβέλειας
TTT	Time temperature transformation	Διάγραμμα TTT
XRD	X-ray diffraction	Περιθλασιμετρία ακτινών X

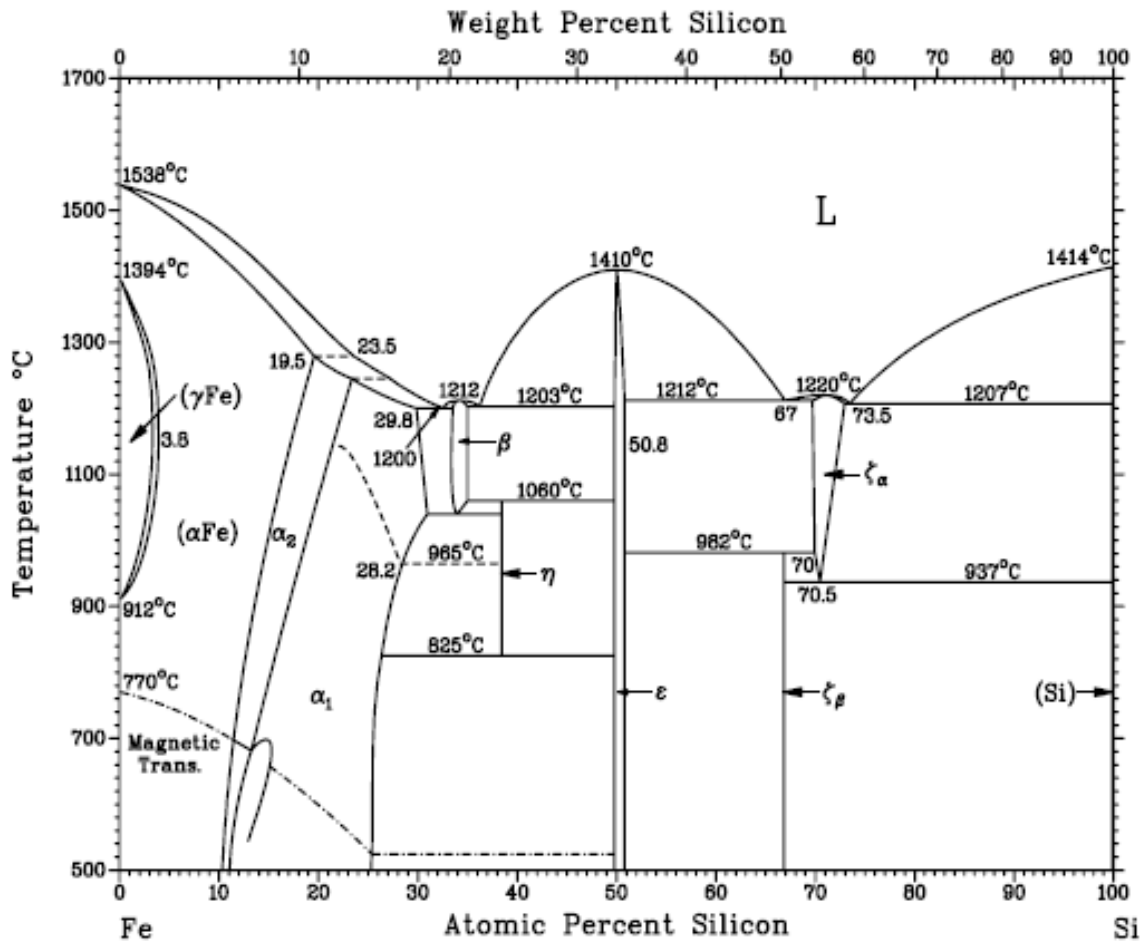
Παράρτημα Β



Σχήμα Β.1: Διάγραμμα που δείχνει τις συστάσεις μεταξύ Fe-Si-B για τις οποίες σχηματίζεται άμορφη δομή.



Σχήμα Β.2: Διάγραμμα φάσεων Fe-B



Σχήμα Β.3: Διάγραμμα φάσεων Fe-Si

Παράρτημα Γ

Γ.ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Η αρχή των Θερμικών Μεθόδων Ανάλυσης βασίζεται στην εκμετάλλευση της αλλαγής των θερμικών περιεχομένων της ύλης ή και των μεταβολών βάρους της, σε συνάρτηση με τη θερμική κατεργασία που υφίσταται. Η έκλυση ή απορρόφηση της θερμότητας της ύλης δύναται να είναι συνυφασμένη με χημική αντίδραση που γίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία ή αλλαγή της φυσικής κατάστασης πχ τήξη, πήξη, αλλοτροπία, πολυμορφία κλπ.

Τα αναλυτικά όργανα των Θερμικών Μεθόδων Ανάλυσης βασίζονται στη μέτρηση της εκλυόμενης ή απορροφόμενης θερμότητας ή της μεταβολής του βάρους μιας, συνήθως, συγκεκριμένης ποσότητας ύλης όταν αυτή αναγκάζεται να αυξηθεί θερμοκρασιακά. Οι ανωτέρω αλλαγές των θερμικών περιεχομένων ή των μεταβολών βάρους δύνανται με μια ποικιλία τεχνικών να μετατραπούν σε ηλεκτρικά σήματα, μέσω των οποίων εξάγονται πληροφορίες για την ποιότητα και την ποσότητα της προς προσδιορισμό ύλης (1).

Μεταξύ των μεθόδων θερμικής ανάλυσης βρίσκονται η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και η Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA), χρήση των οποίων έγινε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Γ.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μετασχηματισμών φάσεων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

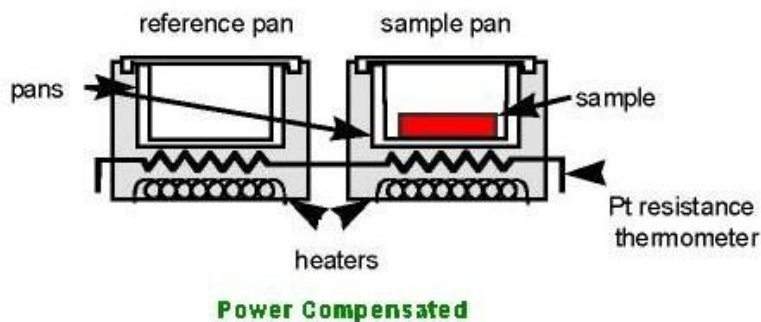
Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων (Σχήμα Γ.1) οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό. Η μία κυψελίδα είναι κενή ή πιο σπάνια περιέχεται υλικό αναφοράς που δεν υπόκειται σε μετασχηματισμούς φάσης στο μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος. Στη δεύτερη κυψελίδα είναι προφανές ότι περιέχεται το δείγμα προς μελέτη.

Κατά τη διάρκεια της μέτρησης η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως

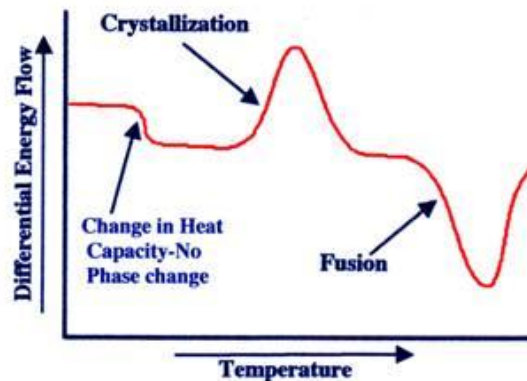
συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς.

Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφούνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται (Σχήμα Γ.2) παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή εκπομπής) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετασχηματισμοί φάσεων. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μετατροπών (1) (2).



Σχήμα Γ.1 : Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης



Σχήμα Γ.2: Παράδειγμα θερμογράμματος DSC

Γ.2 Θερμοβαρυτική Ανάλυση

Η Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA) βασίζεται στη μεταβολή του βάρους που υφίσταται μια ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η μεταβολή του βάρους της ουσίας είναι, συνήθως, αποτέλεσμα θερμικής διάσπασης (φυσικής ή χημικής). Στην παρούσα εργασία η επιβολή μαγνητικού πεδίου με εφαρμογή μόνιμου μαγνήτη επέτρεψε τη καταγραφή της μεταβολής της μαγνητικής μάζας του δείγματος.

Στη Θερμοβαρυνμετρία η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η ατμόσφαιρα αυτή μπορεί να είναι οξειδωτική ή αναγωγική. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο.

Τα εμπορικά όργανα θερμικής ανάλυσης αποτελούνται από

- Ένα ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό
- Το φούρνο
- Μια πηγή φέροντος αερίου
- Ένα μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο του αναλυτικού οργάνου και επεξεργασίας των μετρήσεων και μια οθόνη ή καταγραφέα παρουσίας των αποτελεσμάτων.

Επιπλέον, στο ανωτέρω σύστημα ενσωματώνεται ένα σύστημα βαλβίδων εναλλαγής του φέροντος αερίου για εφαρμογές όπου το φέρον αέριο πρέπει να εναλλάσσεται κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Γ.3 Περιθλασιμετρία Ακτινών X

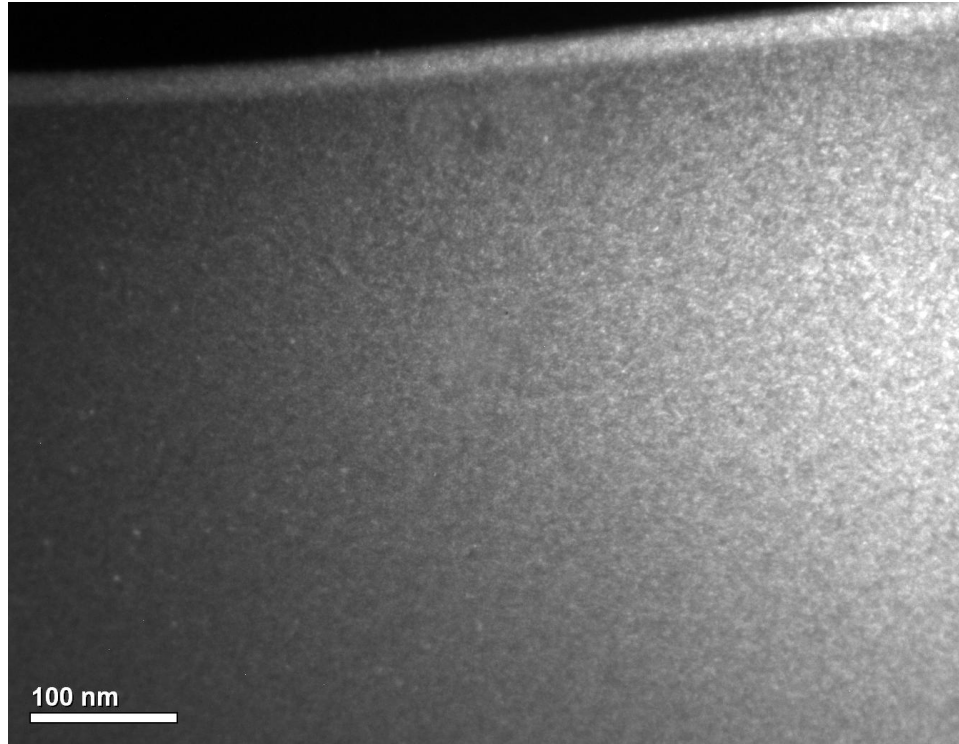
Η περίθλαση ακτινών X είναι μια διαδικασία εκπομπής (ανάκλασης) ακτινών X κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών η διαπλεγματική απόσταση d , είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X. Κατά την πρόσπτωση ακτινών X, συγκεκριμένου μήκους κύματος λ , σε ένα κρυσταλλικό στερεό παραλλήλων επιπέδων (hkl), τότε υπάρχουν δύο περιπτώσεις: i) οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες να μην είναι ομοφασικές οπότε δεν παρατηρείται ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας και ii) οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θ (γωνία Bragg) να είναι ομοφασικές και να συμβάλλουν, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Η σχέση μεταξύ της γωνίας θ , του μήκους κύματος λ , των ακτινών X, αλλά και της διαπλεγματικής απόστασης d , δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg:

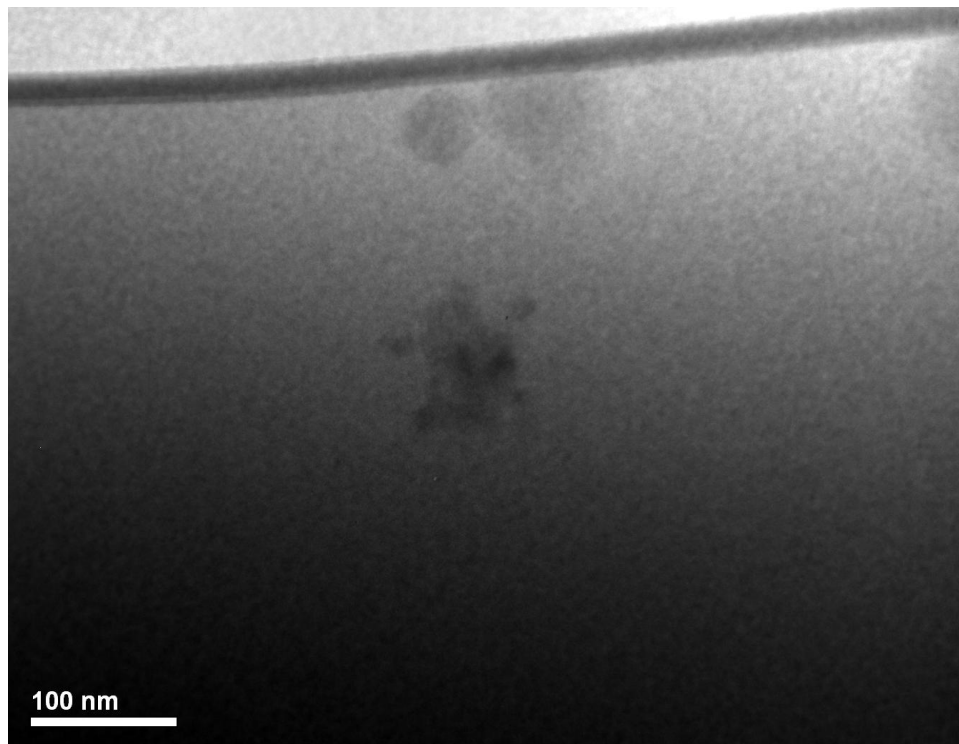
$$n\lambda = 2d\sin\theta, \text{ όπου } n = \text{η τάξη της περίθλασης}$$

Η πειραματική διάταξη XRD αποτελείται από: i) πηγή ακτινών X συγκεκριμένου μήκους κύματος, ii) ανιχνευτή ακτινών X, iii) γωνιόμετρο. Καταγράφεται η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ , και από την εξίσωση του Bragg υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές διαπλεγματικές αποστάσεις d για τα διάφορα επίπεδα (hkl). Με τη βοήθεια κατάλληλης βάσης δεδομένων, προσδιορίζεται το είδος των φάσεων του υπό εξέταση υλικού. Η περιθλασιμετρία ακτινών X ανήκει μεταξύ των βασικότερων τεχνικών ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού των υλικών, τόσο σε ερευνητικές όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων, κυρίως σε μεταλλικά και κεραμικά υλικά, καθώς επίσης και ο προσδιορισμός της κρυσταλλικότητας των πολυμερών και ταχέως στερεοποιημένων μετάλλων αλλά και η ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού, είναι μερικές από τις πιο βασικές εφαρμογές της περίθλασης ακτινών X. Επίσης, η περίθλαση ακτινών X επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμενουσών τάσεων στα υλικά.

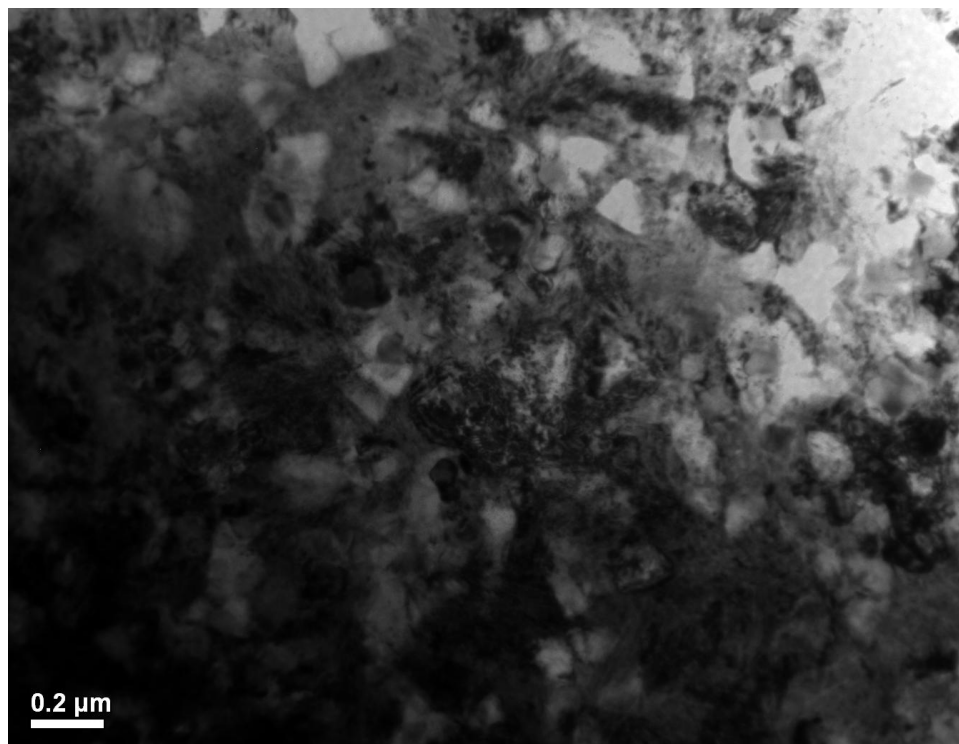
Παράρτημα Δ



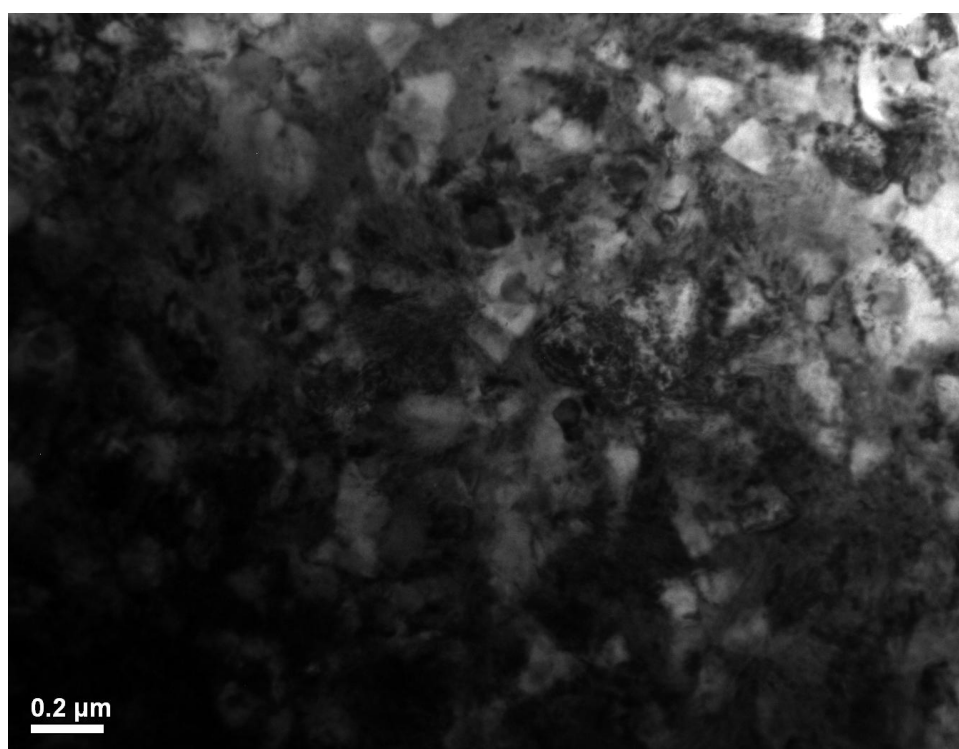
Σχήμα Δ1: Φωτογραφία TEM του δείγματος $\text{Fe}_{80}\text{Si}_5\text{B}_{15}$, μετά από ανόπτηση στους 450°C



Σχήμα Δ2: Φωτογραφία TEM του δείγματος $\text{Fe}_{80}\text{Si}_5\text{B}_{15}$, μετά από ανόπτηση στους 450°C



Σχήμα Δ3: Φωτογραφία TEM του δείγματος $\text{Fe}_{80}\text{Si}_5\text{B}_{15}$, μετά από ανόπτηση στους 500°C



Σχήμα Δ4: Φωτογραφία TEM του δείγματος $\text{Fe}_{80}\text{Si}_5\text{B}_{15}$, μετά από ανόπτηση στους 500°C

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνοματεπώνυμο

Διεύθυνση

Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο

Οικογενειακή κατάσταση

Ημερομηνία γέννησης

ΒΑΡΟΥΤΗ ΕΙΡΗΝΗ

ΑΓΙΑ ΒΑΡΒΑΡΑ (ΑΤΤΙΚΗΣ), ΤΚ:12351

airinivarouti@windowslive.com

Άγαμη

08/05/1986

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

2010-

- Μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο ΔΠΜΣ «Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο στάδιο εκπόνησης της Μεταπτυχιακής εργασίας με τίτλο: «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός άμορφων, μαγνητικών ταινιών.»

2004-2010

- Διπλωματούχος της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών (κατεύθυνση Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Βαθμός διπλώματος 8,44.
Τίτλος Διπλωματικής εργασίας: «Συσχέτιση μικροδομής και μαγνητικών ιδιοτήτων σε χάλυβες TRIP.» (Βαθμός:10)

2001-2004

- Απόφοιτη 2^{ου} Ενιαίου Λυκείου Αγ. Βαρβάρας. Βαθμός απολυτηρίου: 18,2

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

01/07/2010-31/10/2010

- Συμμετοχή στο Ερευνητικό Πρόγραμμα «Μετατροπή συμβατικών αυτοκινήτων σε ηλεκτρικά» (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο).
Θέση: Μελέτη συμπεριφοράς συσσωρευτών για το ηλεκτρικό αυτοκίνητο.

04/06/2010-30/09/2010

- Απασχόληση ως εποχικό προσωπικό στην Εθνική Τράπεζα Ελλάδος.
Θέση: Αντιμετώπιση έκτακτων εποχιακών αναγκών.

12/05/2009-11/11/2009

- Προαιρετική, πρακτική άσκηση στο Κεντρικό Εργαστήριο Δημοσίων Έργων (Υπουργείο Υποδομών Μεταφορών και Δικτύων).
Θέση: Συμμετοχή σε εργαστηριακές δοκιμές τσιμέντου, σκυροδέματος και χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος.

01/07/2008-01/08/2008

- Υποχρεωτική πρακτική άσκηση στην εταιρεία ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε.
Θέση: Παρακολούθηση παραγωγικής διαδικασίας προϊόντων χάλυβα.

ΆΛΛΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Ικανότητα ανάγνωσης
- Ικανότητα γραφής
- Ικανότητα ομιλίας

[Αγγλικά] [Ιταλικά] [Γερμανικά-αυτοδίδακτη]

[εξαιρετικό] [καλό] [βασικό]

[εξαιρετικό] [καλό] [βασικό]

[καλό] [καλό] [βασικό]

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ

- Γνώση Η/Υ:

ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ

Microsoft Office , AutoCAD 2008, Pyris Software (Thermal Analysis), ORIGIN 7.5.

ΆΛΛΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ

- Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος (Τ.Ε.Ε - Α.Μ:125360).
- Μέλος της Ελληνικής Μεταλλουργικής Εταιρείας.
- Μέλος του Πανελληνίου Συλλόγου Μηχ.Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

Αθήνα, 22-23/10/2009

- 5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών.

Αθήνα, 26/11/2008

- 6ο Εθνικό Συνέδριο Μη Καταστροφικών Ελέγχων της Ελληνικής Εταιρείας ΜΚΕ.

Πάτρα, 6-7/12/ 2007

- 3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

-Key Engineering Materials Vol.495 (2012), pp229-232, Trans Tech Publications

- E.Varouti, C.Giannouli, Z.Petrakou, K.Sapountzi
«Steel hardness determination using Barkhausen Noise effect».

-Key Engineering Materials Vol.495 (2012), pp205-208, Trans Tech Publications

- Eirini Varouti
«Correlation between Barkhausen Noise and plastic deformation in TRIP 800 steel specimens».

-Kos Island-Greece, 13-17/5/2011, International Conference in materials and applications for sensors and transducers

- E.Varouti,
«Correlation between Barkhausen noise and plastic deformation in TRIP 800 steel specimens»

-Θεσσαλονίκη, 4-5/11/2010, 4ο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών

- E. Βαρούτη, Π. Τσακίριδης, Κ.Κοσμάς, Ε. Χριστοφόρου,
«Συσχέτιση σκληρότητας και μαγνητικών ιδιοτήτων σε χάλυβες TRIP 800».

-Αθήνα ,15-17/10/2010 7ο Συνέδριο ΕΛΕΜΚΕ

- E. Βαρούτη, Π. Τσακίριδης, Κ. Κοσμάς, Ε. Χριστοφόρου,
«Μη καταστροφικός έλεγχος ποιότητας χαλύβων TRIP με επιφανειακές μαγνητικές τεχνικές».

-Prague, Czech Republic, 12-19/9/2010, Magnetic Measurement Conference 2010

- E.Varouti, E. Hristoforou,
«Correlation between microstructure and magnetic properties in TRIP steels».

-Bodrum, Turkey, 4-7/7/2010, EMSA 2010 Conference

- E. Varouti, C. Giannouli, Z. Petrakou, K. Sapountzi and E. Hristoforou,
«Steel hardness measurements using Barkhausen noise measurements».