



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

## ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας III : Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μια νέα προσέγγιση για την παρασκευή πλαστικοποιημένων μαγνητικών υλικών - μόνιμων μαγνητών, με τη χρήση μικροκυμάτων»**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:  
ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ Α. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ:  
ΝΙΑΡΧΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ  
ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α΄

ΟΝΟΜΑ: ΓΟΥΛΑΤΗΣ ΛΟΥΚΑΣ

Τριμελής επιτροπή :

1. Χαριτίδης Α. Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΜΠ
2. Ζουμπουλάκης Λουκάς, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ
3. Καραντώνης Αντώνης, Λέκτορας ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

Copyright © 2013 Λουκάς Γούλατης.  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν στη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μαγνητικών Υλικών του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Για την υλοποίηση της, θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά το Dr. Δημήτρη Νιάρχο που με δέχτηκε στο εργαστήριό του και μου παρείχε τις απαραίτητες γνώσεις για να μπορέσω να την ολοκληρώσω. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κωνσταντίνο Χαριτίδη, τόσο για την βοήθεια του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, όσο και για τη στήριξή του κατά την διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους καθηγητές Αντώνη Καραντώνη και Λουκά Ζουμπουλάκη, μέλη της τριμελούς επιτροπής.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι μαγνήτες σπανίων γαιών Νεοδυμίου – Σιδήρου - Βορίου ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), αποτελούν τους ισχυρότερους μόνιμους μαγνήτες που έχουν παρασκευασθεί και συνεπώς χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών. Οι μαγνήτες αυτοί χρησιμοποιούνται ευρέως σε μορφή όπου η μαγνητική σκόνη περιβάλλεται από μία πολυμερική μήτρα η οποία λειτουργεί σαν το συνδετικό μέσο το οποίο προσφέρει τόσο συνεκτικότητα και μηχανικές αντοχές στο τελικό υλικό, όσο και προστασία από οξείδωση στην μαγνητική σκόνη.

Μέχρι στιγμής, οι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την μορφοποίηση του τελικού προϊόντος είναι συμβατικές τεχνικές μορφοποίησης πολυμερών και εμφανίζουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως σχετικά μεγάλους χρόνους επεξεργασίας και αδυναμία παρασκευής πολύπλοκων αντικειμένων μεγάλου όγκου.

Στην εργασία αυτή, πραγματοποιήθηκε σύνθεση μαγνητών δέσμιων με πολυμερές υλικό με μια νέα τεχνική. Η επεξεργασία των δειγμάτων έγινε με μικροκύματα, μέσω της οποίας αναμένεται να ξεπεραστούν τα προβλήματα των συμβατικών μεθόδων. Σαν συνδετικό μέσο επιλέχτηκε εποξειδική ρητίνη (DGEBA), ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο συνδετικό μέσο.

Στην εργασία έγιναν δοκιμές για την παρασκευή μαγνητικών υλικών σε συμβατικούς φούρνους μικροκυμάτων για διαφορετικές περιεκτικότητες του τελικού προϊόντος σε μαγνητική σκόνη. Με την τεχνική με χρήση μικροκυμάτων που ακολουθήσαμε, επιτύχαμε παρασκευή μαγνητικών υλικών με συνδετικό υλικό πολυμερές με ιδιότητες, ανάλογες με αυτές που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία.

## **Abstract**

Neodymium – Boron – Iron rare earth permanent magnets are the strongest type of manufactured permanent magnets. These magnets are widely used in many modern applications. Moreover, these magnets are used in a polymer bonded form, where the polymer matrix provides both mechanical strength and corrosion protection to the final product.

Conventional casting methods are currently applied in order to shape the final product. These methods exhibit drawbacks such as a lengthy processing time, as well as an inability to produce larger objects with a more complex shape.

In the current project, polymer bonded magnets were produced utilizing a novel technique. The samples were processed by microwave radiation in order to overcome problems associated with conventional methods. DGEBA epoxy resin, a commonly used binder, was used.

The experimental approach consisted of producing permanent magnets with different magnetic content in conventional microwave ovens. The final products exhibit properties in accordance with bibliographic references.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη .....	4
Abstract .....	5
1. Ιστορική εξέλιξη των μαγνητικών υλικών .....	9
Βιβλιογραφία.....	11
2. Θεωρία .....	12
2.1 Μαγνητισμός .....	12
2.2 Μονάδες στον Μαγνητισμό .....	13
2.3 Μαγνητικές ιδιότητες .....	14
2.4 Μαγνητικές περιοχές .....	15
2.5 Μαγνητική ανισοτροπία .....	16
2.6 Επίδραση μαγνητικού πεδίου σε στερεά .....	16
2.7 Είδη μαγνητισμού.....	19
2.7.1 Διαμαγνητισμός .....	20
2.7.2 Παραμαγνητισμός .....	20
2.7.3 Φερρομαγνητισμός .....	20
2.7.4 Φερριμαγνητισμός .....	21
2.7.5 Αντιφερρομαγνητισμός .....	21
2.7.6 Κράμματα Nd-Fe-B .....	23
Βιβλιογραφία.....	25
3. Παραγωγή NdFeB μαγνητών.....	26
3.1.1 Χύτευση του κράματος NdFeB .....	26
3.1.2 Χύτευση ταινίας.....	27
3.1.3 Μηχανική κραματοποίηση .....	27
3.2.1 Οδός της Μεταλλουργίας των Κόνεων .....	27
3.2.2 Πυροσυσσωμάτωση.....	29

3.2.3 Μέθοδος Ψεκασμού.....	30
3.2.4 Οδός της Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος.....	30
3.2.5 Τεχνολογία υδρογόνου (HDDR Process) .....	32
Βιβλιογραφία.....	34
4. Δέσμιοι μαγνήτες (bonded magnets) .....	35
4.1 Μαγνήτες με συνδετικό μέσο από πολυμερές (polymer bonded magnets).....	35
4.2 Τεχνικές παρασκευής μαγνητών με συνδετικό μέσο πολυμερές .....	36
4.2.1 Χύτευση με έγχυση.....	36
4.2.2 Εξώθηση .....	37
4.2.3 Χύτευση με συμπίεση.....	38
4.3 Μαγνήτες με συνδετικό μέσο μέταλλο (metal bonded magnets).....	39
4.3.1 Επιμετάλλωση με χημική μέθοδο .....	40
4.3.2 Σύνθεση μαγνητών με ανάμειξη υλών σε σφαιρόμυλο .....	40
Βιβλιογραφία.....	41
5. Εποξειδικές ρητίνες.....	42
5.1 Σκλήρυνση εποξειδικών ρητίνων .....	44
5.1.1 Αμίνες σαν σκληρυντικά μέσα .....	44
5.1.2 Αλλά συνήθη μέσα για σκλήρυνση .....	46
Βιβλιογραφία.....	47
6. Σκλήρυνση με την χρήση μικροκυμάτων .....	48
Βιβλιογραφία.....	51
7 Τεχνικές Χαρακτηρισμού .....	52
7.1 Μαγνητόμετρο Δονούμενου Δείγματος (VSM).....	52
7.2 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD) .....	53
7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	55
7.4 Δοκιμές Κάμψης και Θλίψης .....	57
7.5 Πυκνομετρία ηλίου.....	58
Βιβλιογραφία.....	59

8 Σκοπός της Εργασίας .....	60
9 Πειραματική Διαδικασία.....	61
9.1 Όργανα και Συσκευές.....	61
9.2 Φούρνος Μικροκυμάτων.....	61
9.3 Πειραματική Προσέγγιση.....	62
Βιβλιογραφία.....	65
10 Πειραματικά Αποτελέσματα .....	66
10.1 Πυκνότητα.....	66
10.2 Μαγνητικές Ιδιότητες.....	67
10.3 Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD) .....	72
10.4 Μηχανικές Ιδιότητες .....	72
10.4 Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	74
Βιβλιογραφία.....	83
11 Γενικά Συμπεράσματα – Προτάσεις .....	84
11.1 Γενικά Συμπεράσματα.....	84
11.2 Προτάσεις.....	84

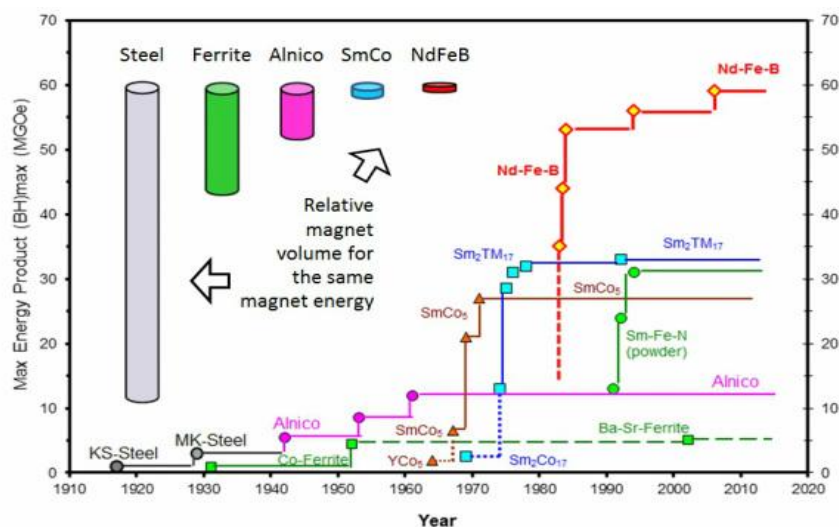


# 1. Ιστορική εξέλιξη των μαγνητικών υλικών

Η ιστορία των μαγνητικών υλικών ξεκινάει στην αρχαιότητα στον Ελλαδικό χώρο, στην περιοχή της Μαγνησίας, από την οποία πήρε και το όνομά του ο όρος “Μαγνητισμός”. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζοταν στο ορυκτό Μαγνητίτη, ένα φυσικώς μαγνητισμένο υλικό αποτελούμενο από  $Fe_3O_4$ . Για μεγάλο χρονικό διάστημα, μόνη χρήση του ορυκτού Μαγνητίτη ήταν σαν το υλικό που χρησιμοποιούταν στις πυξίδες [1].

Μεγάλες πρόοδοι στο πεδίο των μόνιμων μαγνητών έγιναν κατά την διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα, οπότε και πολλά νέα υλικά ανακαλύφθηκαν, με συνεπακόλουθο την γιγαντιαία αύξηση του ενεργειακού γινομένου  $(B \cdot H)_{max}$ , των μόνιμων μαγνητών. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι μόνιμοι μαγνήτες είναι οι σκληροί φερρίτες. Οι εξαγωνικούς φερρίτες βασίστηκαν στο υλικό  $BaO \cdot 6 [Fe_2O_3]$ , υλικό με μεγάλη ανισοτροπία και ενεργειακό γινόμενο έως και  $80 \text{ kJm}^{-3}$ . Η μεγάλη ανισοτροπία, η μεγάλη αντίσταση στην διάβρωση, και η μεγάλη πυκνότητά μαγνητικού υλικού η οποία μπορεί να επιτευχθεί σε λεπτά υμένια αποτελούν μερικά από τα πλεονεκτήματά των υλικών αυτών. Το βασικό τους μειονέκτημα είναι η μικρή μαγνήτιση κόρου, ιδιότητα η οποία αποτελεί συχνά ανασταλτικό παράγοντα για την χρήση των μαγνητών αυτού του είδους σε διάφορες εφαρμογές. Οι φερρίτες αποτελούν σήμερα το 50% της αξίας των παραγόμενων μαγνητικών υλικών [1], [2], [3], [4].

Κατά τις δεκαετίες του 1960 και 1970 ανακαλύφθηκαν σκληρά μαγνητικά υλικά με βάση στοιχεία από την ομάδα των σπάνιων γαιών. Υλικά βασισμένα στο  $SmCo_5$ , παρουσιάζουν τόσο μερικές από τις μεγαλύτερες μονοαξονικές ασυμμετρίες, όσο και μεγάλα ενεργειακά γινόμενα της τάξεως των  $200 \text{ kJm}^{-3}$ .



Εικόνα 1. Εξέλιξη του ενεργειακού γινομένου των μαγνητικών υλικών [www.magnetnrg.com]

Το 1983 στα εργαστήρια των εταιριών Sumitomo Special Metals στην Ιαπωνία, και General Motors στις ΗΠΑ μετά από έρευνες, ανακαλύφθηκαν μόνιμοι μαγνήτες βασισμένοι στο  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Οι μαγνήτες αυτοί σήμερα, μετά από έρευνες δεκαετιών, παρουσιάζουν πολύ μεγάλα ενεργειακά γινόμενα της τάξεων των  $400 \text{ kJm}^{-3}$ , καθώς και ορισμένα άλλα πλεονεκτήματα όπως:

- Μεγάλη μονοαξονική μαγνητική ασυμμετρία στην τετραγωνική φάση.
- Μεγάλη μαγνήτιση κόρου ( $B_s=1,6\text{T}$ ) η οποία οφείλεται στην φερρομαγνητική σύζευξη μεταξύ των ροπών των Fe και Nd.
- Την σταθερότητα της φάσης 2-14-1, η οποία επιτρέπει την ανάπτυξη σύνθετων μικροδομών που χαρακτηρίζονται από την παρουσία κόκκων φάσης 2-14-1 διαχωριζόμενων από τις μη μαγνητικές, Nd- πλούσιες και B-πλούσιες φάσεις, οι οποίες τείνουν να απομονώνουν τους μαγνητικούς κόκκους.

Σήμερα, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται όχι τόσο στην ανάπτυξη νέων μόνιμων μαγνητών, αλλά στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των ήδη υπάρχοντων ισχυρών μαγνητών από πλευράς ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες και από πλευράς ικανότητας μορφοποίησής τους σε πολύπλοκα σχήματα που ανταποκρίνονται άμεσα στο σχεδιασμό για πρακτικές εφαρμογές. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη μορφοποίηση μαγνητικών κόνεων δια συγκολλήσεως με μεταλλικά υλικά (metal-bonded magnets). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μαγνητών χαρακτηρίζονται από έναν αριθμό ενδογενών και εξωγενών ιδιοτήτων. Η σημασία κάθε ομάδας ιδιοτήτων εξαρτάται από την αντίστοιχη εφαρμογή. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες είναι η παραμένουσα μαγνήτιση, το συνεκτικό πεδίο, το ενεργειακό γινόμενο, η μαγνήτιση κόρου και η ανισοτροπία (μαγνητοκρυσταλλική και σχήματος). Ιδιαίτερα σημαντική είναι επίσης η εξάρτηση όλων αυτών από την θερμοκρασία, καθώς και κάποιες άλλες παράμετροι όπως η θερμοκρασία Curie, η χημική σταθερότητα, το κόστος, η πολυπλοκότητα σχεδίασης, η αντοχή στην διάβρωση και την γήρανση, το σχήμα, η πυκνότητα και η δυνατότητα του υλικού να μπορεί να ενσωματωθεί εύκολα σε περίπλοκες διατάξεις. Οι τρεις πρώτες παράμετροι, δηλαδή η παραμένουσα μαγνήτιση ( $B_r$ ), το συνεκτικό πεδίο ( $H_c$ ) και ειδικά το μέγιστο ενεργειακό γινόμενο  $(B \cdot H)_{\text{max}}$ , συνήθως περιγράφουν την ποιότητα ενός μόνιμου μαγνήτη [1], [5], [6], [7], [8].

## Βιβλιογραφία

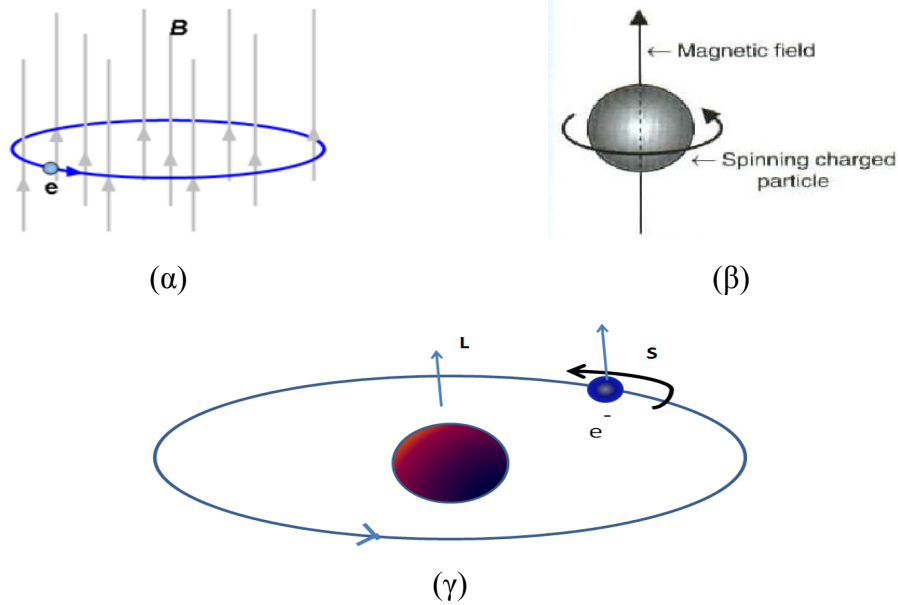
1. Permanent Magnets, T. R. Ni. Mhiochain, J. M. D. Coey, Physical methods, instruments and measurements-volume 3 – permanent magnets
2. Honda K. & Shimizu S. 1903. *Phil. Mag.*, 5, 650
3. Mishima T. 1932. On the new high magnet "M.K." steel. *Ohm*, 19
4. Luteijn A. I. & De Vos K. J. 1956. *Philips Res. Rept.* , 11
5. Strnat K., Hoffer G., Olson J., Ostertag W. & Becker J. J. 1967. A Family of New Cobalt-Based Permanent Magnet Materials. *Journal of Applied Physics*, 38, 1001-1002
6. Tawara Y. & Strnat K. 1976. Rare earth-cobalt permanent magnets near the 2-17 composition. *IEEE Transactions on Magnetics*, 12, 954-958
7. Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y. & Hiraga K. 1984. Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, 20, 1584-1589
8. Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W. & Pinkerton F. E. 1984. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, 55, 2078-2082.

## 2. Θεωρία

### 2.1 Μαγνητισμός

Το φαινόμενο του μαγνητισμού, η δημιουργία δηλαδή μαγνητικού πεδίου, οφείλεται στις μαγνητικές δυνάμεις, οι οποίες δημιουργούνται με την κίνηση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων. Αυτή η κίνηση μπορεί να είναι είτε η τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου, είτε η ιδιοστροφορμή (σπιν) του ηλεκτρονίου, και κάθε ένα από αυτά τα δύο είδη συνοδεύεται από την παραγόμενη μαγνητική ροπή.

Η τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου μπορεί να προσομοιαστεί με την διέλευση ρεύματος σε έναν βρόγχο άπειρης αγωγιμότητας, ενώ το μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργείται λόγω του σπιν του κάθε ηλεκτρονίου εκδηλώνεται μόνο σε ορισμένα στοιχεία. Σε κάθε άτομο οι τροχιακές στροφορμές ορισμένων ζευγών ηλεκτρονίων αλληλοεξουδετερώνονται. Το ίδιο συμβαίνει και με τις στροφορμές λόγω σπιν. Καθώς ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν δημιουργούν μαγνητικές ροπές αντίθετες μεταξύ τους, άτομα με συμπληρωμένες ενεργειακές στοιβάδες δεν εμφανίζουν μαγνητικές ροπές οφειλόμενες στο σπιν. Επίσης, καθώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους του κάθε ατόμου συνήθως αλληλεπιδρούν με άλλα ηλεκτρόνια κατά μέσο όρο η συνεισφορά τους αλληλοεξουδετερώνεται. Τελικώς άτομα όπως αυτά τα οποία ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης, με ημισυμπληρωμένες εσωτερικές στοιβάδες έχουν τα ηλεκτρόνια των στοιβάδων αυτών να εμφανίζουν ίδιας φοράς σπιν, με αποτέλεσμα να έχουν μια μόνιμη μαγνητική ροπή λόγω των ασύζευκτων ηλεκτρονίων τους [1].



Εικόνα 2. Αρχή του μαγνητισμού: (α) μαγνητικό πεδίο δημιουργούμενο από την τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου, (β) μαγνητικό πεδίο δημιουργούμενο λόγω σπιν και (γ) ηλεκτρόνιο κινούμενο γύρω από τον πυρήνα

## 2.2 Μονάδες στον Μαγνητισμό

Τα δύο συστήματα μονάδων σε χρήση είναι το SI και το cgs (centimetre-grams-second). Το σύστημα cgs ήταν το κυρίαρχο σύστημα για πάνω από 100 χρόνια ενώ σήμερα γίνεται ευρεία χρήση του συστήματος SI. Στην παρούσα εργασία θα γίνεται αναφορά τόσο σε μονάδες SI όσο και σε μονάδες cgs. Στον παρακάτω πίνακα 1., παρατίθενται οι σχέσεις μεταξύ των μονάδων στα δύο αυτά συστήματα.

Ορολογία και Σύμβολα	Μονάδες στο CGS	Μονάδες στο SI	Μετατροπή μονάδων
Magnetic Field, H	Oersted (Oe)	$\text{Am}^{-1}$	$1\text{Oe}=79.58 \text{Am}^{-1}$
Magnetisation per unit volume, M	Emu	$\text{JT}^{-1}\text{m}^{-3}$	$1\text{emu cm}^{-3}=10^3 \text{JT}^{-1}\text{m}^{-3}$
Induction in free space, B	$B=H$ ; Gauss (G)	$B=\mu_0 H$ ; Tesla (T)	$1\text{G}=10^{-4} \text{T}$
Susceptibility per unit volume	-	-	$\text{CGS}=10^7 \text{SI}$

Πίνακας 1.

## 2.3 Μαγνητικές ιδιότητες

Η μαγνητική ροή ανά μονάδα επιφάνειας η οποία προκαλείται από την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου και ορίζεται σαν μαγνητική επαγωγή  $\mathbf{B}$ , συσχετίζεται με το εφαρμοζόμενο πεδίο (στο κενό), μέσω της σχέσης:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (1)$$

όπου το  $\mathbf{H}$  εκφράζει την ένταση του μαγνητικού πεδίου,  $\mathbf{B}$  είναι η μαγνητική επαγωγή (σε Tesla, T) και  $\mu_0$  είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού. Στην περίπτωση κατά την οποία ένα μαγνητικό υλικό τοποθετηθεί μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο η μαγνητική επαγωγή υπολογίζεται ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα επαγόμενα και μόνιμα μαγνητικά δίπολα με το πεδίο. Η επαγωγή τότε εκφράζεται από τη σχέση:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (2)$$

όπου  $\mu$ , είναι η διαπερατότητα του υλικού μέσα στο πεδίο. Στην περίπτωση που οι μαγνητικές ροπές ενισχύουν το πεδίο τότε  $\mu > \mu_0$  και το μαγνητικό πεδίο πολλαπλασιάζεται. Αν οι μαγνητικές ροπές αντιτίθενται στο πεδίο, τότε  $\mu < \mu_0$ .

Η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου ορίζεται ως μαγνήτιση  $\mathbf{M}$  και αντιπροσωπεύει την αύξηση της επαγωγής λόγω του υλικού. Οι μαγνητικές ροπές δημιουργούν ένα επιπρόσθετο πεδίο το οποίο επηρεάζει το εφαρμοζόμενο πεδίο  $\mathbf{H}$ . Συνεπώς η εξίσωση (1) μπορεί να μετασχηματιστεί στην :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (3)$$

Η μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi$ , η οποία είναι ένα αδιάστατο μέγεθος το οποίο ορίζεται ως ο λόγος της μαγνήτισης προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, δίνει την ενίσχυση λόγω του υλικού:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4)$$

Η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς χρησιμοποιείται σαν κριτήριο για την διάκριση αρκετών ειδών μαγνητισμού σε υλικά, όπως και στον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς των υλικών αυτών.

Η επιρροή ενός μαγνητικού υλικού μπορεί να εκφραστεί και μέσω της σχετικής διαπερατότητας  $\mu_r$ , η οποία ορίζεται :

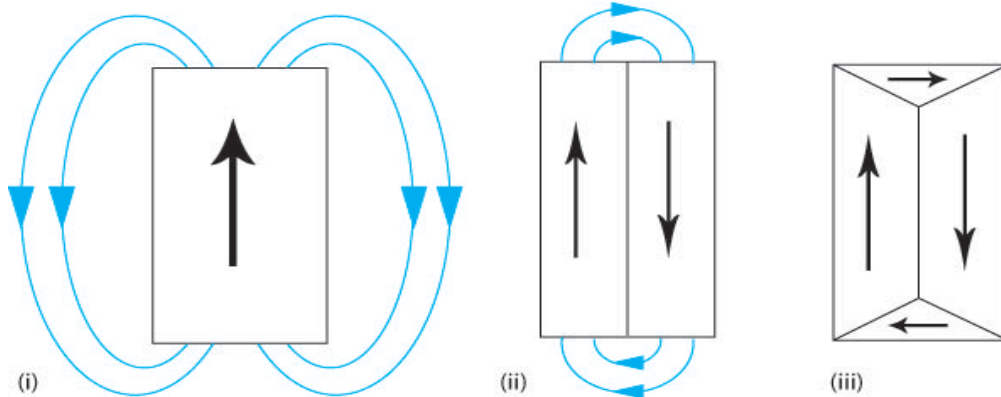
$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (5)$$

Καθώς, τόσο το μέγεθος  $\chi$  όσο και το  $\mu_r$  αναφέρονται στην έκταση κατά την οποία το υλικό επηρεάζει το μαγνητικό πεδίο, είναι αναμενόμενο να σχετίζονται, μέσω των σχέσεων (2), (3), (4), ως εξής:

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (6)$$

## 2.4 Μαγνητικές περιοχές

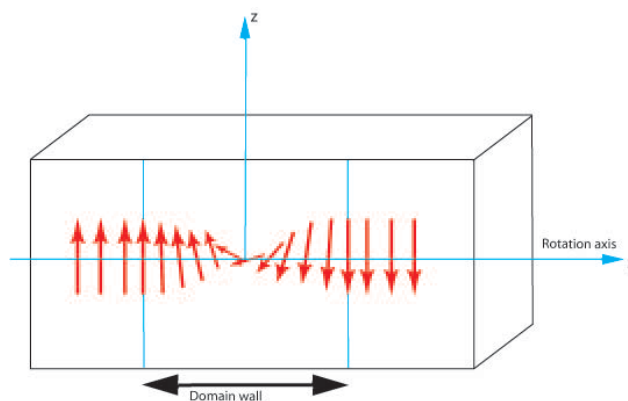
Η ύπαρξη των μαγνητικών περιοχών υποτέθηκε πρώτα από τον Weiss το 1907. Οι περιοχές αυτές, οι οποίες φέρουν το όνομά του (περιοχές Weiss), είναι εκτάσεις μέσα στην μάζα του υλικού μέσα στις οποίες υπάρχει μία αμοιβαία ευθυγράμμιση όλων των μαγνητικών ροπών (εικόνα 3). Κάθε περιοχή Weiss είναι μαγνητισμένη στην τιμή μαγνήτισης κόρου. Σε ένα υλικό το οποίο δεν έχει ποτέ μαγνητιστεί υπάρχουν πολλές τέτοιες περιοχές Weiss με τυχαίο προσανατολισμό, οι οποίες καθιστούν το σύνολο του υλικού μη μαγνητισμένο.



**Εικόνα 3. Απεικόνιση της διαίρεσης ενός μαγνήτη, σε μαγνητικές περιοχές διαφορετικού προσανατολισμού, (i), (ii), (iii).**

Τα όρια των περιοχών αυτών ονομάζονται τοίχοι Bloch (Bloch Walls) και διαχωρίζουν τις γειτονικές περιοχές. Τα τοίχοι Bloch, είναι στενές ζώνες μέσα στις οποίες γίνεται μια σταδιακή αλλαγή στον προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών από την κατεύθυνση την οποία έχουν στην μία περιοχή στην κατεύθυνση της άλλης (εικόνα 4).

Οι μαγνητικές περιοχές είναι τυπικά πολύ μικρές, περίπου 0,05 mm, ενώ οι τοίχοι Bloch, έχουν πάχος περίπου 100 nm.



**Εικόνα 4. Απεικόνιση της στροφής του προσανατολισμού της μαγνητικής ροπής διαμέσου του Bloch Wall**

Οι μόνιμοι μαγνήτες (που βασίζονται στα σιδηρομαγνητικά υλικά) έχουν σαν πηγή της μαγνήτισης τους τον προσανατολισμό των ατομικών μαγνητικών ροπών σε πολλές διαφορετικές

περιοχές (περιοχές Weiss). Αυτές οι μαγνητικές ροπές δεν είναι απαραίτητα, ως σύνολο, προσανατολισμένες. Πάνω από την θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ), οι ατομικές ροπές είναι τυχαία προσανατολισμένες, λόγω της θερμικής διέγερσης και το υλικό μετατρέπεται σε παραμαγνητικό. Όταν πέσει η θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ), οι μαγνητικές ροπές σε κάθε περιοχή Weiss είναι προσανατολισμένες παράλληλα εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής που είναι κβαντικής φύσεως [1] [4] [5].

Η ύπαρξη των μαγνητικών περιοχών Weiss μπορεί να ερμηνευτεί μέσω της ανάγκης για ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος. Ένα δείγμα με ομοιόμορφη μαγνήτιση έχει υψηλή μαγνητοστατική ενέργεια. Αυτό είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης ελευθέρων πόλων στην επιφάνεια του υλικού τα οποία δημιουργούν ένα πεδίο απομαγνήτισης  $H_d$ . Από την σύμβαση η οποία έχει υιοθετηθεί για την μαγνητική ροπή για ένα μαγνητικό δίπολο, η μαγνήτιση στο εσωτερικό ενός υλικού έχει κατεύθυνση από τον νότιο προς τον βόρειο πόλο όταν το μαγνητικό πεδίο έχει κατεύθυνση από τον βόρειο προς τον νότιο. Συνεπώς το πεδίο απομαγνήτισης αντιτίθεται στην μαγνήτιση του υλικού [5].

Ο χωρισμός του δείγματος σε πολλές περιοχές Weiss μειώνει την μαγνητοστατική ενέργεια, η οποία μπορεί μέχρι και να μηδενιστεί με κατάλληλη διαμόρφωση. Γενικά ο χωρισμός του δείγματος σε  $N$  περιοχές μειώνει την μαγνητοστατική ενέργεια κατά έναν παράγοντα  $\frac{1}{N}$  [5].

## **2.5 Μαγνητική ανισοτροπία**

Η μαγνητική ανισοτροπία, περιγράφει την εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων του υλικού σε πεδίο. Στα μαγνητικώς ισότροπα υλικά οι μαγνητικές ροπές δεν εμφανίζουν καμία προτιμητέα διεύθυνση σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο. Αντίθετα, στα ανισοτροπικά υλικά οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολιστούν κατά την διεύθυνση του “εύκολου” άξονα.

Η μαγνητική ανισοτροπία προκύπτει από τα εγγενή χαρακτηριστικά του υλικού, σχετιζόμενη με την δομή του κρυσταλλικού πλέγματος και τις φυσικές ιδιότητες του υλικού. Μαγνητική ανισοτροπία μπορεί επίσης να προκληθεί από την επιλογή κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας [1], [2].

## **2.6 Επίδραση μαγνητικού πεδίου σε στερεά**

Η συμπεριφορά ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σε μαγνητικό πεδίο  $H$ , αναπαρίσταται από το βρόγχο υστέρησης. Αυτός ο βρόγχος υστέρησης είναι ευρύς για τους καλούς μόνιμους μαγνήτες (ουσιαστικά καθορίζεται από το μεγάλο συνεκτικό πεδίο που έχουν), οι οποίοι παρουσιάζουν αντίσταση στην απομαγνήτιση από εξωτερικά πεδία και το πεδίο που δημιουργείται από τη δική τους μαγνήτιση. Οι διάφορες μαγνητικές ροπές μπορούν να προσανατολιστούν με την εφαρμογή



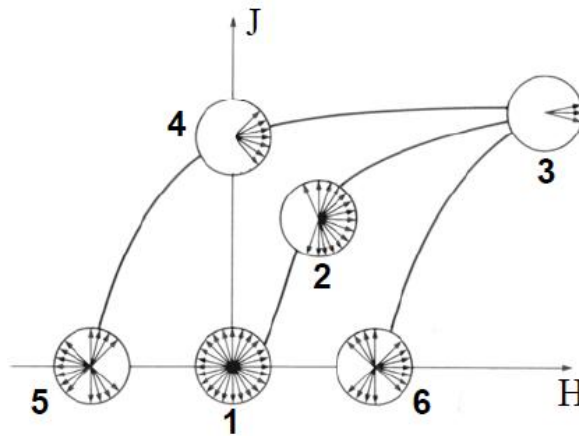
μαγνητικού πεδίου έντασης  $H$ . Η μαγνητική επαγωγή που δημιουργείται δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}, \quad (7)$$

όπου  $M$  είναι η μαγνήτιση,  $H$  το μαγνητικό πεδίο και  $B$  η μαγνητική επαγωγή που δημιουργείται.

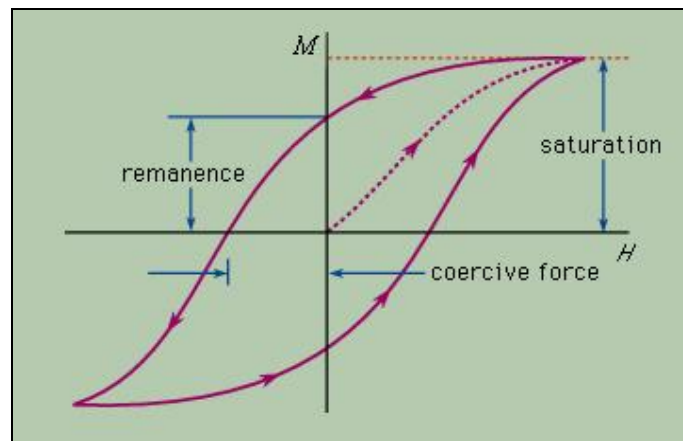
Καθώς το μαγνητικό πεδίο ξεκινάει από το 0 και αυξάνει, οι μαγνητίσεις των περιοχών Weiss, από τυχαίες διευθύνσεις που είχαν (εικόνα 5, σημείο 1), αρχίζουν να αλλάζουν σχήμα και μέγεθος με την κίνηση των ορίων τους. Αρχικά οι περιοχές οι οποίες είναι ευθυγραμμισμένες (ή σχεδόν ευθυγραμμισμένες) με το εξωτερικό πεδίο, μεγαλώνουν σε βάρος εκείνων που δεν είναι (εικόνα 5, σημείο 2). Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται με την αύξηση του πεδίου μέχρι το δείγμα να είναι ουσιαστικά μια περιοχή μακροσκοπικά ευθυγραμμισμένη με το εξωτερικό πεδίο. Για την επίτευξη του κορεσμού υπό την επίδραση του πεδίου, η περιοχή προσανατολίζεται με περιστροφή στην κατεύθυνση του πεδίου. Ο ρυθμός μεταβολής της μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου σε αρχικό πεδίο μπορεί να μας δώσει την διαπερατότητα του υλικού, όπου η διαπερατότητα είναι η αρχική κλίση της καμπύλης.

Όταν η μαγνήτιση φτάσει στο σημείο κόρου (δηλαδή όταν η καμπύλη γίνει παράλληλη με τον άξονα  $\chi\chi'$  (εικόνα 5, σημείο 3), τότε όλες οι περιοχές Weiss θα έχουν προσανατολιστεί στην διεύθυνση του πεδίου. Η μαγνήτιση αυτή ονομάζεται μαγνήτιση κόρου  $M_s$ . Όταν το πεδίο αρχίσει να μειώνεται, η μαγνήτιση μειώνεται και αυτή αλλά χωρίς να ακολουθεί την αρχική διαδρομή και όταν το πεδίο μηδενιστεί εμφανίζεται μια παραμένουσα μαγνήτιση  $M_r$  (εικόνα 5, σημείο 4). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αντίσταση στην κίνηση που εμφανίζουν τα τοιχεία των προσανατολισμένων περιοχών. Αν στη συνέχεια το μαγνητικό πεδίο αλλάξει πολικότητα, η μαγνήτιση θα εξακολουθεί να ελαττώνεται μέχρι να γίνει μηδέν για κάποια τιμή του πεδίου, αυτή η τιμή ονομάζεται συνεκτικό πεδίο  $H_c$  (εικόνα 5, σημεία 5 και 6). Η καμπύλη στο δεύτερο τεταρτημόριο λέγεται καμπύλη απομαγνήτισης. Κατά την διεργασία αυτή, οι προσανατολισμένες περιοχές αρχικά περιστρέφονται σταδιακά προς την νέα κατεύθυνση του πεδίου και στην συνέχεια, οι περιοχές οι οποίες είναι ευνοϊκά προσανατολισμένες με το πεδίο αυτό επεκτείνονται σε μέγεθος εις βάρος των υπολοίπων, μέχρι η συνολικά μαγνήτιση να είναι μηδέν. Το υπόλοιπο διάγραμμα είναι συμμετρικό ως προς την αρχή των αξόνων σε σχέση με τα δύο τεταρτημόρια που περιγράφηκαν.



**Εικόνα 5. Προσανατολισμός των μαγνητικών δίπολων από την επίδραση μαγνητικού πεδίου H.**

Όταν σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H, αυτό ακολουθεί ένα δρόμο που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, που ονομάζεται βρόγχος υστέρησης (εικόνα 6).



**Εικόνα 6. Τυπικό διάγραμμα βρόγχου υστέρησης σιδηρομαγνητικού υλικού.**

Οι μαγνήτες με μεγάλο  $H_c$  ονομάζονται σκληροί μαγνήτες (hard magnets), οι δε μαγνήτες με μικρό  $H_c$  ονομάζονται μαλακοί μαγνήτες (soft magnets). Ο σιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται κάτω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία για κάθε υλικό, που ονομάζεται θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_c$ , οι ατομικές ροπές της ένωσης είναι τυχαία προσανατολισμένες εξαιτίας της θερμικής διαταραχής και το υλικό από σιδηρομαγνητικό, περνάει σε περιοχή παραμαγνητισμού [6].

Γενικά, οι μαγνητικές ιδιότητες ενός μαγνητικού υλικού μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:

**α) Ενδογενείς μαγνητικές ιδιότητες:**

- 1) Η μαγνήτιση κόρου ( $M_s$ , saturation magnetization,  $\text{Am}^2/\text{kg}$ ), που δείχνει την δυνατότητα παρασκευής ισχυρού μαγνήτη από το υλικό.
- 2) Η Θερμοκρασία Curie ( $T_c$ , Curie Temperature,  $^\circ\text{C}$ ), που είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία το υλικό (μαγνήτης) χάνει τη μαγνήτιση του.

Οι ιδιότητες αυτές προσδιορίζονται από μαγνητικές διπολικές ροπές και από αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.

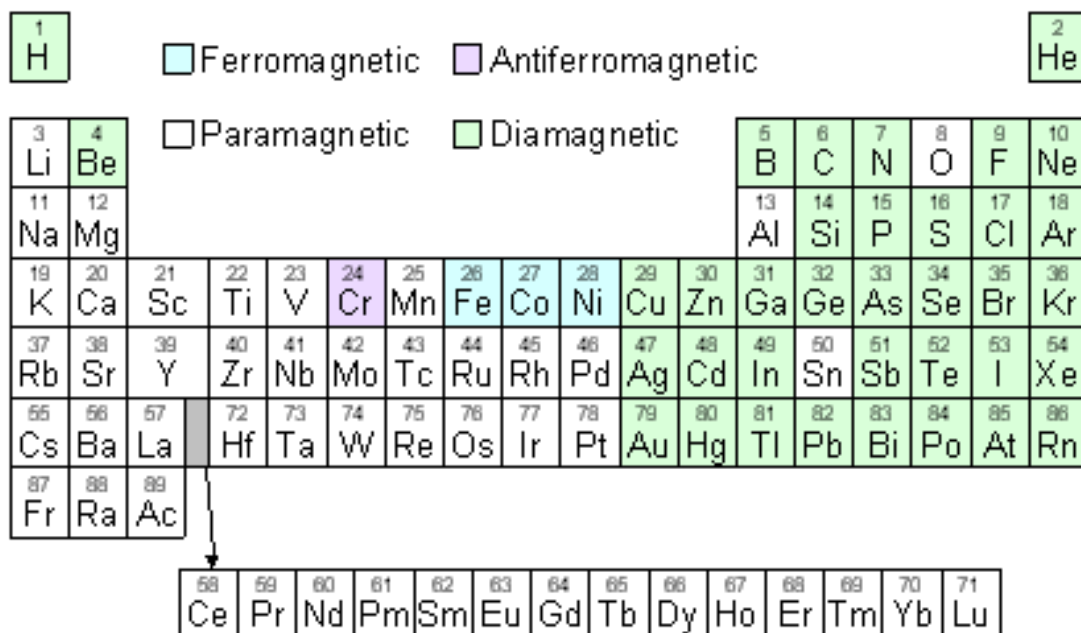
**β) Εξωγενείς μαγνητικές ιδιότητες:**

- 1) Η παραμένουσα μαγνήτιση ( $M_r$ , remanent magnetization, emu/g) που είναι ένα μέτρο της μόνιμης ισχύος του μαγνήτη.
- 2) Το συνεκτικό πεδίο ( $H_c$ , coercivity, kOe) που δείχνει την ικανότητα αντίστασης σε απομαγνήτιση στην παρουσία αντίθετου μαγνητικού πεδίου και εξαρτάται από τη μαγνητική κρυσταλλική ανισοτροπία του υλικού (magneto-crystalline anisotropy).

Η παραμένουσα μαγνήτιση ( $M_r$ ) και το συνεκτικό πεδίο ( $H_c$ ) συγχωνεύονται, κατά κάποιο τρόπο, σε μια παράμετρο γνωστή ως μέγιστο ενεργειακό γινόμενο  $(B \cdot H)_{max}$  (maximum energy product), το οποίο γενικά δίνει ένα μέτρο της ισχύος του μαγνήτη. Η παραμένουσα μαγνήτιση ( $M_r$ ) και το συνεκτικό πεδίο ( $H_c$ ) σχετίζονται με τον βρόγχο υστέρησης και απορρέουν από την ίδια τη μικροδομή του υλικού. Η ηλεκτρονική δομή του υλικού, οι ατομικές μαγνητικές διπολικές ροπές που προκύπτουν από εντοπισμένα ηλεκτρόνια και οι αμοιβαίες ανταλλαγές τους με το ατομικό πλέγμα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στην κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων καθώς και της εξέλιξής τους [1], [2] [8].

**2.7 Είδη μαγνητισμού**

Όταν εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο πάνω σε οποιοδήποτε μαγνητικό υλικό, τότε ανάλογα με την τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας του υλικού αυτό μπορεί να τοποθετηθεί σε μία από τις πέντε βασικές κατηγορίες (εικόνα 7).



Εικόνα 7. Περιοδικός πίνακας, ο οποίος δείχνει το είδος της μαγνητικής συμπεριφοράς του κάθε στοιχείου [[www.birmingham.ac.uk](http://www.birmingham.ac.uk)].

### 2.7.1 Διαμαγνητισμός

Μια διαμαγνητική ουσία παρουσιάζει ουσιαστικά «αρνητικό μαγνητισμό». Τα διαμαγνητικά υλικά, συνήθως αναφέρονται σαν μη μαγνητικά υλικά. Ο διαμαγνητισμός προκαλείται από την αλλαγή της τροχιακής κίνησης των ηλεκτρονίων εξαιτίας του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το μέτρο της επαγόμενης μαγνητικής ροπής είναι εξαιρετικά μικρό και σε κατεύθυνση αντίθετη εκείνης του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας  $\chi$  είναι μικρή και αρνητική.

Η διαμαγνητική συμπεριφορά λαμβάνει χώρα σε όλα τα υλικά αλλά σε πολλά από αυτά δεν εκδηλώνεται στη πράξη, διότι επικαλύπτεται από άλλα πιο ισχυρά φαινόμενα με θετικά μαγνητικά αποτελέσματα, όπως ο **παραμαγνητισμός** και ο **σιδηρομαγνητισμός** [1], [3], [6].

### 2.7.2 Παραμαγνητισμός

Για ορισμένα στερεά υλικά, κάθε άτομο κατέχει μια μόνιμη διπολική ροπή λόγω ημιτελούς εξουδετέρωσης των τροχιακών μαγνητικών ροπών ή/και των ροπών λόγω σπιν. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι διευθετήσεις αυτών των μαγνητικών ροπών είναι τυχαίες ώστε το υλικό να μην έχει μαγνήτιση. Με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου τα δίπολα προσανατολίζονται στην κατεύθυνση του πεδίου προκαλώντας έτσι μια πρόσθετη μαγνήτιση. Τα δίπολα δρουν ανεξάρτητα και δεν υφίσταται αλληλεπίδραση μεταξύ προσκείμενων διπόλων. Γενικά, απαιτούνται μεγάλης ισχύος μαγνητικά πεδία για να προσανατολίσουν όλα τα δίπολα. Για σχετικά χαμηλά πεδία η μαγνήτιση είναι γραμμική, ανάλογη του εφαρμοζόμενου πεδίου, ενώ για μεγαλύτερα πεδία η γραμμικότητα στη σχέση χάνεται και το υλικό φτάνει στην μαγνήτιση κόρου. Επιπρόσθετα, το φαινόμενο χάνεται με την απομάκρυνση του υλικού από το μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση υλικών τα οποία διαθέτουν εντοπισμένες μαγνητικές ροπές, ο παραμαγνητισμός μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με τον νόμο Curie :

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (8)$$

όπου  $C$  η σταθερά Curie και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία. Και τα δύο μεγέθη μετρούνται σε Κελβιν.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται παραμαγνητισμός και συνήθως εμφανίζεται σε μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο, αλλά και σε κράματα του χαλκού. Η μαγνητική επιδεκτικότητα στα παραμαγνητικά υλικά είναι θετική και παίρνει τιμές μεταξύ 1 και 0.01 [1], [3], [6].

### 2.7.3 Φερρομαγνητισμός

Σε αντίθεση με τα παραμαγνητικά υλικά, τα μέσα τα οποία εμφανίζουν το φαινόμενο του φερρομαγνητισμού (σιδηρομαγνητισμού), διατηρούν την μαγνήτιση τους ακόμα και μετά την απομάκρυνσή τους από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Στα φερρομαγνητικά υλικά, το εξωτερικό

πεδίο προσανατολίζει τις μαγνητικές ροπές παράλληλα με αυτό. Τα υλικά αυτά έχουν μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα.

Ακόμα και χωρίς την παρουσία μαγνητικού πεδίου στα υλικά αυτά υπάρχουν περιοχές (περιοχές Weiss), στις οποίες λόγω της αλληλεπίδρασης σύζευξης οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται η μία με την άλλη και υπάρχει μαγνητική τάξη.

Στα φερρομαγνητικά υλικά με την επίδραση του πεδίου έχουμε μια «περιστροφή» του προσανατολισμού κάθε περιοχής Weiss σύμφωνα με την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, μέχρι την επίτευξη της μαγνήτισης κόρου, οπότε και όλες οι μαγνητικές ροπές έχουν προσανατολιστεί. Με την αφαίρεση του πεδίου, αν και ορισμένες περιοχές αποπροσανατολίζονται, διατηρείται μαγνητική τάξη και μία παραμένουσα μαγνήτιση, μικρότερη όμως από την μαγνήτιση κόρου. Με αύξηση της θερμοκρασίας λόγω τυχαίων κινήσεων, όλο και αυξανόμενος αριθμός περιοχών Weiss αποκτά τυχαίο προσανατολισμό και τελικά πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, την θερμοκρασία Curie, το υλικό μετατρέπεται σε παραμαγνητικό.

Πάνω από το σημείο Curie, η μαγνητική επιδεκτικότητα δίνεται από την σχέση:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)}, \quad (9)$$

όπου  $\theta$  είναι μια σταθερά με μονάδες Κέλβιν, και προκύπτει από την θεωρία του Weiss η οποία εξηγεί την αλληλεπίδραση μεταξύ γειτνιαζόντων μαγνητικών ροπών η οποία είναι εντοπισμένη σε ατομικές θέσεις στο πλέγμα του υλικού. Η σχέση (9), ονομάζεται και νόμος Curie-Weiss [1], [3], [6].





#### 2.7.4 Φερριμαγνητισμός

Στα φερριμαγνητικά υλικά, έχουμε αντιπαράλληλη ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών γειτονικών ατόμων, οι ροπές όμως δεν είναι ίσες. Συνεπώς τα φερριμαγνητικά υλικά εμφανίζουν καθαρή μαγνητική ροπή η οποία όμως είναι μικρότερη από αυτή των φερρομαγνητικών υλικών. Ένα χαρακτηριστικό σημείο του φερριμαγνητισμού, είναι ότι δεν ακολουθεί τον νόμο Curie-Weiss παρά μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες [1], [3].

#### 2.7.5 Αντιφερρομαγνητισμός

Στα αντιφερρομαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές στα γειτονικά άτομα προσανατολίζονται αντιπαράλληλα με αποτέλεσμα, ακόμα και με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου η καθαρή μαγνητική ροπή του δείγματος να είναι μηδενική. Η απαρχή του φαινομένου χαρακτηρίζεται από την θερμοκρασία Néel. Κάτω από αυτήν, οι μαγνητικές ροπές μαγνητίζονται τυχαία όπως και στα φερρομαγνητικά υλικά. Πάνω από τη θερμοκρασία Néel, το υλικό συμπεριφέρεται σαν τυπικό παραμαγνητικό υλικό με μαγνητικές ροπές με τυχαία κατεύθυνση [1], [3].

Πίνακας 2. Σύνοψη των διαφόρων ειδών μαγνητισμού, [8].

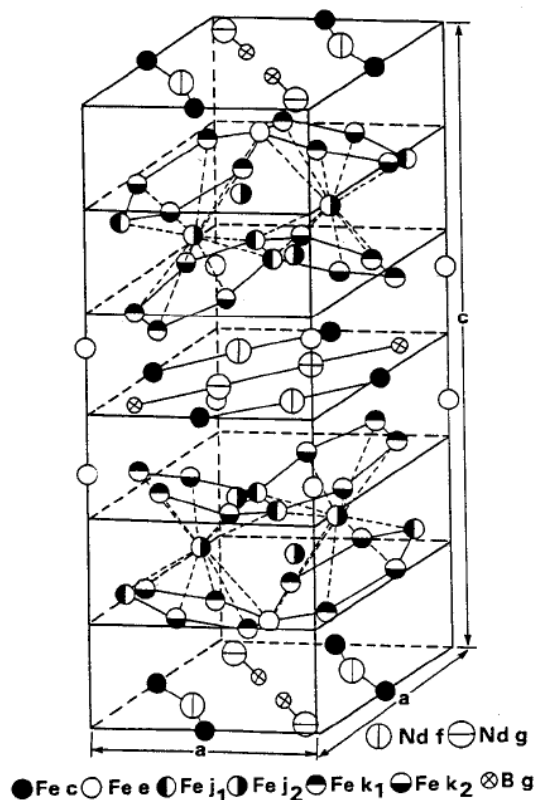
Τύπος μαγνητισμού	Ερμηνεία	Αυθόρμητη μαγνήτιση	Δομή	Κρίσιμη θερμοκρασία	Τιμή του $\chi$	Παράδειγμα υλικού
<b>Διαμαγνητισμός</b>	Πλήρης ηλεκτρονιακή στοιβάδα	Όχι	Αντιστάθμιση της ροπής λόγω σπιν	Όχι	$-10^{-6} - 10^{-5}$	Ag, Au, Bi, Cu, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
<b>Παραμαγνητισμός</b>	Μη πλήρης ηλεκτρονιακή στοιβάδα	Όχι	Τυχαία κατανομή 	Όχι	$10^{-5} - 10^{-3}$	Sn, Pt, Al, W, O <sub>2</sub>
<b>Φερρομαγνητισμός</b>	Μη πλήρης εσωτερική ηλεκτρονιακή στοιβάδα	Κάτω από την T <sub>c</sub> πλήρης- πάνω από την T <sub>c</sub> μηδενική	Παράλληλη κατεύθυνση ροπών σε κάθε τομέα 	θερμοκρασία Curie T <sub>c</sub>	$10^2 - 10^5$	Co, Fe, Ni
<b>Αντιφερρομαγνητισμός</b>	Μη πλήρης εσωτερική ηλεκτρονιακή στοιβάδα-κοντινές αποστάσεις γειτονικών ατόμων	Όχι	Δύο φερρομαγνητικά πλέγματα με ίσες ροπές λόγω σπιν 	Θερμοκρασία Néel - T <sub>N</sub>	$10^{-5} - 10^{-3}$	CoO, FeO, NiO, CrF <sub>3</sub> , FeF <sub>3</sub> , CoF <sub>3</sub>
<b>Φερριμαγνητισμός</b>	Μη πλήρης εσωτερική ηλεκτρονιακή στοιβάδα-δομή σπινελίου	Κάτω από την T <sub>c</sub> μη καθολική μαγνήτιση- πάνω από την T <sub>c</sub> μηδενική	Δύο φερρομαγνητικά πλέγματα με άνισες ροπές λόγω σπιν 	θερμοκρασία Curie T <sub>c</sub>	$10^2 - 10^5$	MeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Me: Ba, Sr, Fe, Ni, Co)

## 2.7.6 Κράματα Nd-Fe-B

Οι Chaban et al, ήταν οι πρώτοι οι οποίοι παρατήρησαν την ύπαρξη της σταθερής φάσης NdFeB, χωρίς ωστόσο να αναγνωρίσουν την δυνατότητά της για εφαρμογή σαν μόνιμος μαγνήτης.

Είναι γνωστό ότι οι μόνιμοι μαγνήτες με το μεγαλύτερο ενεργειακό γινόμενο εμπεριέχουν όλοι την φάση με τύπο  $R_2Fe_{14}B$ . Τυπικό παράδειγμα είναι οι μαγνήτες πρασεοδύμιου,  $Pr_2Fe_{14}B$ . Έτσι η φάση με την στοιχειομετρία  $Nd_2Fe_{14}B$ , αποτελεί μια πρωτότυπη  $R_2Fe_{14}B$  φάση. Η ακριβής στοιχειομετρία και δομή της φάσης αυτής μελετήθηκαν και βρέθηκαν με την χρήση ανάλυσης νετρονίων σε σκόνη υλικού και επιβεβαιώθηκαν με πειράματα περίθλασης ακτινών X σε μονοκρυστάλλους.

Στην εικόνα 8, παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης  $Nd_2Fe_{14}B$ . Το πλέγμα έχει τετραγωνική δομή και ανήκει στην ομάδα  $P4_2/mnm$ . Κάθε μοναδιαία κυψελίδα περιέχει τέσσερις επαναλήψεις της φόρμουλας της ένωσης, ή 68 άτομα. Υπάρχουν έξι κρυσταλλογραφικά διακριτές θέσεις σιδήρου, δύο διαφορετικές θέσεις ατόμων σπανίων γαιών, και μία θέση ατόμων Βορίου. Κάθε μοναδιαία κυψελίδα  $Nd_2Fe_{14}B$  αποτελείται από την 8πλή επανάληψη μίας δομής κατακόρυφα με τον άξονα c [1], [3].



Εικόνα 8. Σχηματικό διάγραμμα της μοναδιαίας κυψελίδας της φάσης  $Nd_2Fe_{14}B$  [8]

Σε έναν μαγνήτη Nd-Fe-B, η φάση η οποία είναι υπεύθυνη για την μεγάλη μαγνήτιση και το συνεκτικό πεδίο είναι η φάση  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως. Εκτός από αυτήν τη φάση υπάρχει και η πλούσια σε Βόριο  $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_{4-4x}\text{B}_4$  φάση η οποία είναι μη φερρομαγνητική (παραμαγνητική σε θερμοκρασία δωματίου) και σχηματίζεται κατά την επεξεργασία των πρώτων υλών σε θερμοκρασίες κάτω των  $1.100^\circ\text{C}$ . Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη καθώς περιορίζει τον ελεύθερο σίδηρο στο προϊόν.

Μία βασική φάση στους μαγνήτες Nd-Fe-B είναι η πλούσια σε Nd (Nd-rich) φάση. Η φάση αυτή είναι παραμαγνητική και πολύ βασική στις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Η φάση είναι αντιδραστική προς το υδρογόνο και συνεπώς ενισχύει την δημιουργία και το «ραφινάρισμα» των κόκκων κατά την επεξεργασία της σκόνης. Κατά την πυροσυσσωμάτωση αυτή η φάση διαχωρίζει τους κόκκους και συνεπώς αυξάνει το συνεκτικό πεδίο με την εξομάλυνση των επιφανιών η οποία οδηγεί σε μείωση της τάσης για πυρηνοποίηση περιοχών με αντίθετα προσανατολισμένες μαγνητικές ροπές. Επίσης η φάση αυτή επικουρεί στην πύκνωση σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω της πυροσυσσωμάτωση σε υγρή φάση, μειώνοντας την ανάπτυξη των κόκκων [1], [3], [8], [9].



## Βιβλιογραφία

1. Modern Magnetic Materials, Robert C. O' Handley, John Willey & Sons Inc., 1<sup>st</sup> edition 1999
2. Introduction To Magnetic Materials, B. D. Cullity, C. D. Graham , IEEE Press, 2<sup>nd</sup> edition 2008
3. Introduction to Solid State Physics, 1st ed. 1953 - 8th ed. 2005, Charles Kittel.
4. Hitchhiker's Guide to Magnetism , Bruce M. Moskowitz.
5. Permanent Magnets, T. R. Ni. Mhiochain, J. M. D. Coey, Physical methods, instruments and measurements-volume 3 – permanent magnets
6. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, William D.Callister, Εκδόσεις Τζιόλα Αθήνα 2008.
7. Νέα Νανοσύνθετα Σκληρά Μαγνητικά Υλικά, Ιδιότητες και Εφαρμογές, Πτυχιακή εργασία, Δημήτριος Π. Μουσαδάκος, Αθήνα 2008
8. Key techniques for ultrahigh performance sintered Nd-Fe-B magnets preparation, L.Q. Yu1,, R.S. Liu, K.T. Dong and Y.P. Zhang, Transworld Research Network
9. The Effect of Zr and ZrB<sub>2</sub> additions to NdFeB alloys, Chun-Hsin Kuo, Ph.D thesis.

### 3. Παραγωγή NdFeB μαγνητών

Η παραγωγική πορεία για την παρασκευή αυτών των μαγνητών, μπορεί να χωριστεί σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με την δομή του υλικού η οποία προκύπτει. Οι μόνιμοι μαγνήτες απαιτείται να έχουν χαρακτηριστική δομή η οποία αποτελείται από μικρού μεγέθους κρυσταλλικούς κόκκους. Γενικά τα αρχικά υλικά τα οποία παρασκευάζονται κατά την δημιουργία των στοιχειομετρικών ενώσεων Nd-Fe-B έχουν σχετικά μεγάλη κοκκομετρία λόγω των αναπόφευκτα υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τις διεργασίες χύτευσης τους με συνέπεια την μείωση των μαγνητικών αλλά και μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Συνεπώς είναι απαραίτητη η εφαρμογή τεχνικών για την μείωση του μεγέθους των κόκκων και την ανάπτυξη μικροδομής[1],[2],[3].

Ανάλογα με το είδος της μικροδομής η οποία είναι επιθυμητό να παραχθεί, έχουμε για την παραγωγή νανοκρυσταλλικών μαγνητών την εφαρμογή της τεχνικής της Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος, ενώ για την παραγωγή μικροκρυσταλλικών μαγνητών την οδό της Μεταλλουργίας των Κόνεων. Στα κεφάλαια 3.2.1 -3.2.2 θα εξετάσουμε τα βήματα της μεθόδου της Μεταλλουργίας των Κόνεων, ενώ στα κεφάλαια 3.2.4-3.2.5 την μέθοδο της Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος. Πρέπει να αναφερθεί πως κάθε βήμα στις τεχνικές αυτές είναι κρίσιμο για την ποιότητα του τελικού παραγόμενου προϊόντος. Και οι δύο τεχνικές έχουν σαν απαρχή την χύτευση του κράματος του NdFeB [1], [2], [3].

#### 3.1.1 Χύτευση του κράματος NdFeB

Η χύτευση του κράματος NdFeB έχει σαν πρώτο βήμα το υπό κενό λιώσιμο των πρώτων υλών οι οποίες απαιτούνται για την παρασκευή του, δηλαδή του νεοδύμιου, του σιδήρου, και του Fe-B. Η θέρμανση γίνεται με επαγωγή, και οι συνθήκες κενού επιτρέπουν την ελάχιστη προσβολή των πρώτων υλών από το οξυγόνο, ειδικά για το τηγμένο νεοδύμιο το οποίο είναι εξαιρετικά αντιδραστικό στις συνθήκες αυτές. Η ποσότητα του νεοδύμιου στις πρώτες ύλες πρέπει να είναι ελάχιστα πάνω από την στοιχειομετρία, τόσο για να αντισταθμίσει οποιοδήποτε φαινόμενο οξειδωσης, όσο και για να σχηματιστεί και ένα ποσοστό πλούσιας σε νεοδύμιο φάσης (Nd-rich phase) στα όρια των κόκκων. Κατά το λιώσιμο πρώτα λιώνονται ο σίδηρος και το Fe-B και μετά, αφού η ατμόσφαιρα έχει αλλαχθεί σε ατμόσφαιρα αζώτου, προστίθεται και το νεοδύμιο [1], [2], [3].

Για την ψύξη του τήγματος χρησιμοποιούνται μεταλλικά δοχεία με λεπτά τοιχώματα, ή υδατόψυκτα δοχεία από χαλκό. Παρόλα αυτά, αν η διαδικασία έχει γίνει με την αναλογία των πρώτων υλών να είναι κοντά στην στοιχειομετρία απαιτούνται τεχνικές ταχείας ψύξης, οι οποίες

επηρεάζουν άμεσα την μικροδομή αλλά και τις περαιτέρω τεχνικές παραγωγής του τελικού προϊόντος [1], [2], [3].

### **3.1.2 Χύτευση ταινίας**

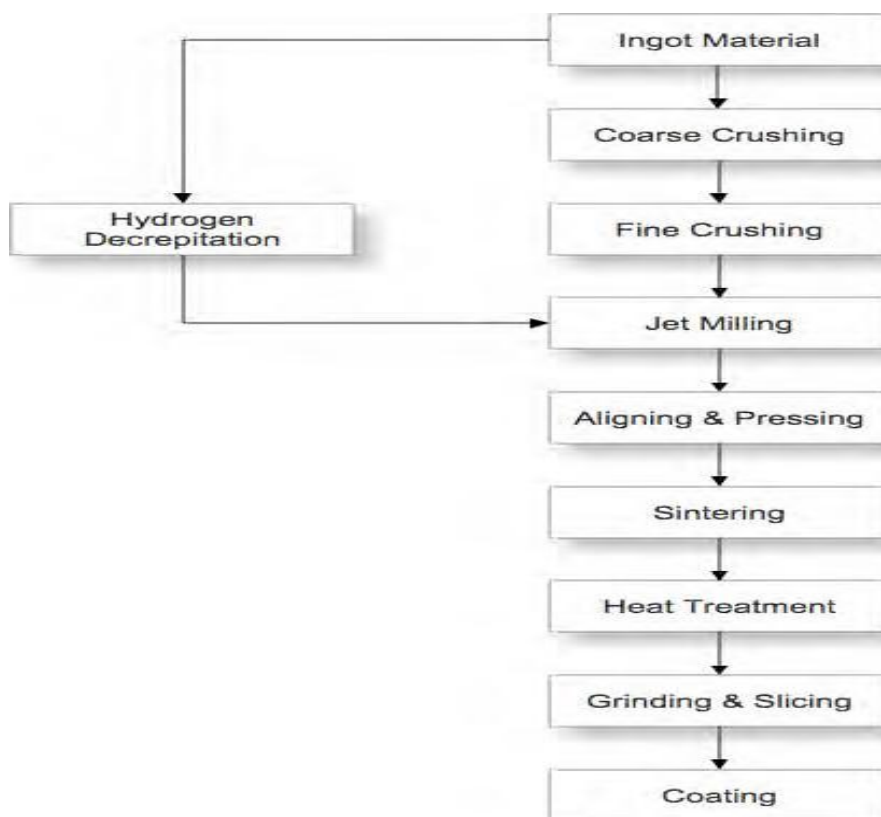
Αποτελεί ένα από τα βήματα για την παρασκευή μαγνήτη. Κατά την διεργασία αυτή το υλικό σε μορφή λιωμένου μετάλλου χύνεται σε έναν ταχέως περιστρεφόμενο κύλινδρο, ώστε να παράγονται κράματα σε σχήμα νιφάδας. Διάφορες πρόοδοι στην τεχνική αυτή έχουν οδηγήσει στην δυνατότητα για χρήση μεγαλύτερων ταχυτήτων ψύξης, καλύτερη ομοιογένεια στο υλικό, αλλά και καλύτερη μικροδομή με χρήση χαμηλότερων ποσοστών σπανίων γαιών. Τέλος δεν απαιτείται ανόπτηση του υλικού μετά την χύτευση, ενώ επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά της πλούσιας σε νεοδύμιο φάσης ανάμεσα στους κόκκους, οι οποίοι έχουν δομές που επιτρέπουν την ευκολότερη μετά-επεξεργασία τους [1], [2], [3].

### **3.1.3 Μηχανική κραματοποίηση**

Η μηχανική κραματοποίηση, αποτελεί μία νέα τεχνική για την παρασκευή κραμάτων NdFeB παρακάμπτοντας ταυτόχρονα πολλούς από τους περιορισμούς των συμβατικών τεχνικών κομματοποίησης. Η διεργασία πραγματοποιείται σε σφαιρόμυλους υψηλών ενεργειών σε αδρανή ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια των πρώτων υλών παγιδεύονται μεταξύ των συγκρουόμενων σφαιρών, παραμορφώνονται σε μεγάλο βαθμό, και υφίστανται ψυχρή συγκόλληση. Η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να προκύψει σκόνη με μια υπέρλεπτη δομή αποτελούμενη από στρώματα Fe – Nd με ενσωματωμένα άτομα B. Ακολουθεί ανόπτηση του υλικού ώστε να δημιουργηθούν λεπτότεροι κόκκοι Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B μέσω διάχυσης. Η σκόνη η οποία προκύπτει με αυτόν τον τρόπο εισέρχεται στην οδό της Μεταλλουργίας των Κόνεων [4].

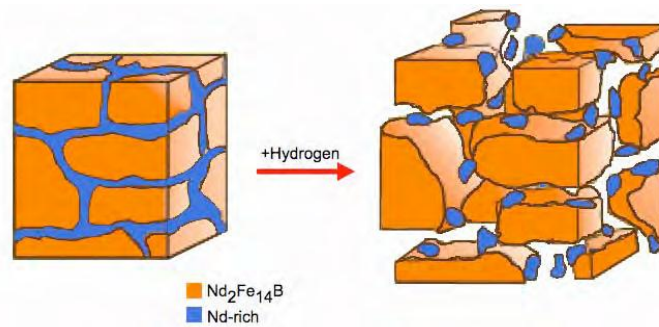
### **3.2.1 Οδός της Μεταλλουργίας των Κόνεων**

Για την παραγωγή μόνιμων μαγνητών χρησιμοποιείται η τεχνολογία της μεταλλουργίας των κόνεων. Αυτή βασίζεται στην μηχανική θραύση του υλικού το οποίο παράγεται από την χύτευση σε σωματίδια μεγέθους περίπου 5μm. Τα σωματίδια αυτά πρεσάρονται και προσανατολίζονται κάτω από μαγνητικό πεδίο, και στην συνέχεια γίνεται επανασύνδεση του υλικού μέσω πυροσυσσωμάτωσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα βήματα της συνολικής διεργασίας παρουσιάζονται συνοπτικά στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 9).



**Εικόνα 9. Παραγωγική οδός για την παρασκευή πυροσυσσωματωμένων μαγνητών σπανίων γαιών.**

Αρχικά είναι απαραίτητη η θραύση του όγκου του μετάλλου NdFeB. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με μηχανική θραύση μέσω θραυστήρων με σιαγόνες είτε με χημικές μεθόδους, όπως η τεχνολογία ψαθυροποίησης από υδρογόνο (HD process). Παρότι το αρχικό υλικό είναι εμφανώς εύθραυστο, παρατηρείται και η ευπλαστότητα του κατά την διεργασία της θραύσης. Γενικά οι διεργασίες ελάττωσης του μεγέθους σε διαμέτρους κάτω των 250 μm με μηχανικά μέσα είναι ιδιαίτερα δύσκολες λόγω της έντονης οξειδωσης του υλικού, αλλά και πολύ κοστοβόρες. Με την διεργασία HD, χρησιμοποιείται υδρογόνο σε θερμοκρασία δωματίου, και πιέσεις από 1 bar και πάνω. Το υδρογόνο διαχέεται στο υλικό μέσω των ορίων των κόκκων, και ενσωματώνεται στην φάση  $Nd_2Fe_{14}B$ , ενώ αντιδρά με την Nd-rich φάση (εικόνα 10). Και στις δύο περιπτώσεις, η ρηγμάτωση προκαλείται λόγω της διαφορικής διαστολής του πλέγματος κάνοντας το υλικό εξαιρετικά εύθραυστο. Έχει παρατηρηθεί πως η πλούσια σε Nd φάση είναι πιο ευαίσθητη σε αυτού του είδους την ψαθυροποίηση. Αντίθετα φάσεις κοντά στην  $Nd_2Fe_{14}B$  στοιχειομετρία, όπως βρίσκονται σε υλικά τα οποία έχουν ψυχθεί ταχύτατα, δείχνουν να ψαθυροποιούνται δυσκολότερα. Η μέθοδος HD επιτρέπει την ελάττωση του χρόνου θραύσης και την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας σε σύγκριση με την συμβατική μέθοδο. Σαν αποτέλεσμα της μείωσης της ενέργειας θραύσης η οποία μεταδίδεται στο υλικό, αλλά και του χρόνου στον οποίο αυτό γίνεται έχουμε μείωση και των φαινομένων της οξειδωσης. Μετά την διεργασία HD ακολουθεί άλεση του υλικού σε jet mill ή attritor mill[1], [2], [3].



**Εικόνα 10. HD διεργασία [5]**

### 3.2.2 Πυροσυσσωμάτωση

Η πυροσυσσωμάτωση του  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  πραγματοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα ή κενό για να αποφευχθούν φαινόμενα οξείδωσης. Η δρώσα δύναμη για να πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση είναι η ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων. Καθώς οι κόκκοι συνενώνονται, η δρώσα δύναμη μειώνεται μέχρι την επίτευξη της μέγιστης πυκνότητας. Περίπου στους  $660\text{ }^\circ\text{C}$  η πλούσια σε Nd ευτηκτική φάση η οποία βρίσκεται στα όρια των κόκκων λιώνει και το δημιουργούμενο υγρό επικουρεί την πυροσυσσωμάτωση δρώντας σαν το μέσο για να πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση και να γίνουν οι διεργασίες μεταφοράς μάζας. Επίσης κατά την διεργασία αυτή εκροφάται και το υδρογόνο το οποίο έχει προσροφηθεί στο κράμα προ της άλεσης [1], [2], [3].

Η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες  $1.040\text{-}1.100\text{ }^\circ\text{C}$ , ανάλογα με την στοιχειομετρική σύσταση της πρώτης ύλης και έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Περεταίρω επεξεργασία γίνεται για να βελτιωθεί το συνεκτικό πεδίο του υλικού μέσω της εξομάλυνσης των ορίων των κόκκων και την μείωση του αριθμού των σημείων όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί πυρήνωση με περιοχές αντίθετου προσανατολισμού μαγνητικών ροπών, αλλά και για να εκτονωθούν οι εσωτερικές τάσεις. Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει ανόπτηση στους  $850$  και  $550\text{ }^\circ\text{C}$  για μία ώρα. Έπειτα το υλικό επιχρίεται με προστατευτικό επίστρωμα νικελίου, ψευδάργυρου ή χαλκού [1], [2], [3].

Η μέθοδος της Μεταλλουργίας των Κόνεων παρουσιάζει ωστόσο ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία επιδρούν σημαντικά στο τελικό προϊόν. Τα κυριότερα από αυτά είναι :

- a) Κατά την κονιορτοποίηση υπάρχει ένα ελάχιστο μέγεθος κόκκων των σωματιδίων της σκόνης το οποίο μπορεί να επιτευχθεί. Για μέγεθος μικρότερο των  $5\mu\text{m}$ , και ειδικά κάτω από  $1\mu\text{m}$  υπάρχει η ανάγκη για την χρήση διαφορετικών μεθόδων, δεδομένου μάλιστα του ότι το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται περεταίρω κατά την πυροσυσσωμάτωση.
- b) Κατά την διάρκεια και μετά το πέρας την κονιορτοποίησης η σκόνη, η οποία διαθέτει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, επιμολύνεται με διάφορα στοιχεία τα οποία αλλάζουν την χημική σύσταση του υλικού [1], [2], [3].

### 3.2.3 Μέθοδος Ψεκάσμού

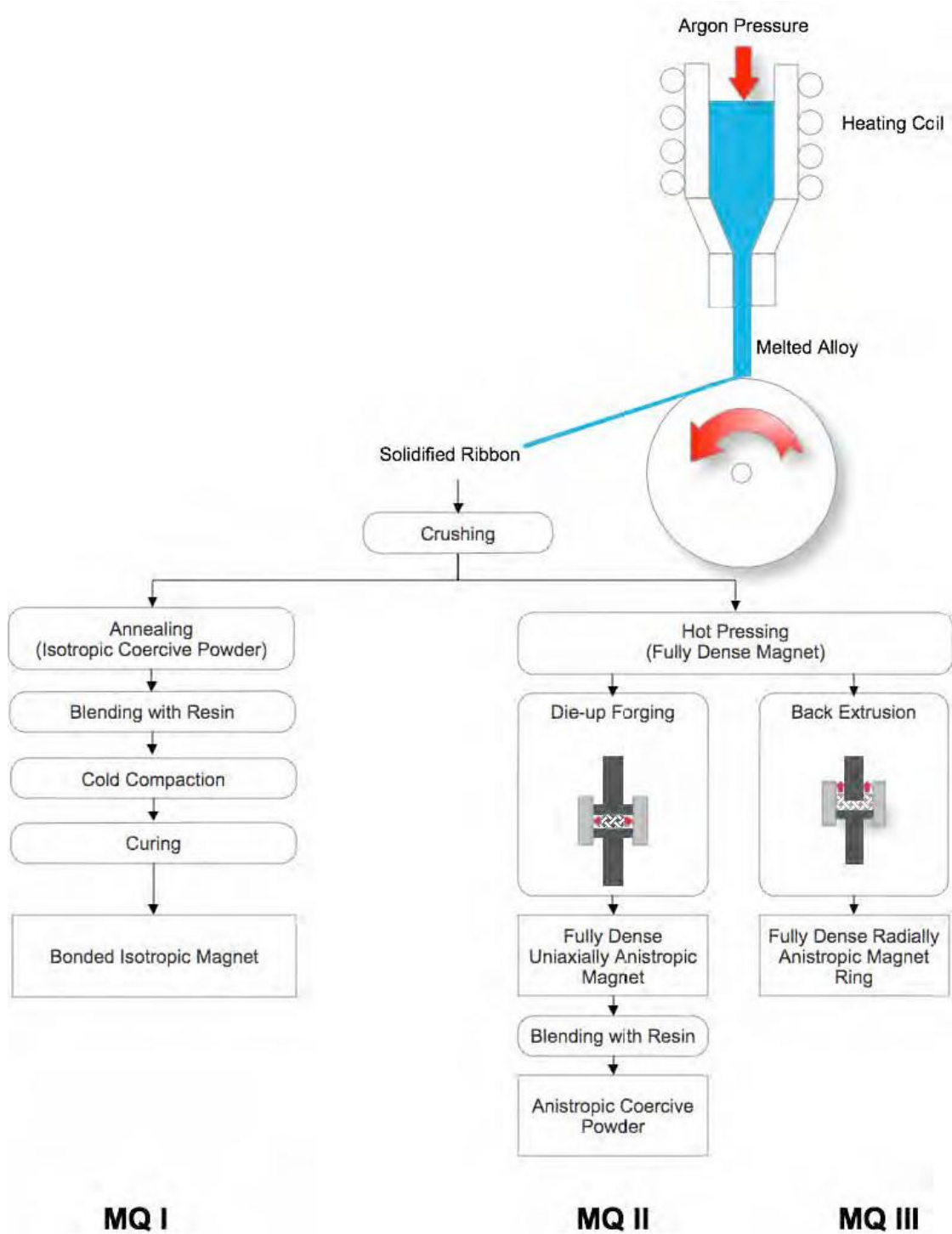
Η μέθοδος αυτή συνδυάζει την διαδικασία της κραματοποίησης και της παραγωγής κόνεως. Το λιωμένο  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ψεκάζεται ώστε να μετατραπεί σε μικρά σωματίδια τα οποία έπειτα βάνονται σε κατάλληλη διάταξη, συνήθως με ένα κρυογονικό ρευστό όπως άζωτο ή αργό. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την στερεοποίηση του υλικού χωρίς να δίνεται η δυνατότητα να διαχωρίζεται το  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  σε άλλες φάσεις. Το προϊόν το οποίο παράγεται έχει πολύ καλή κατανομή μεγέθους κόκκων, της τάξεως όμως των 10-40  $\mu\text{m}$  με αποτέλεσμα να απαιτείται περεταίρω άλεση. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το μεγάλο κόστος επένδυσης κεφαλαίου [1], [2], [3].

### 3.2.4 Οδός της Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος

Μέσω αυτής της διεργασίας (εικόνα 11), μπορεί να παρασκευασθεί ένα εξαιρετικά λεπτόκοκκο  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Αρχικά οι πρώτες ύλες λιώνονται σε χωνευτήριο κάτω από κενό ή αδρανές αέριο ώστε να περιορισθεί στο ελάχιστο η οξείδωση. Έπειτα το λιωμένο μέταλλο εκρέει από ένα ακροφύσιο σε έναν περιστρεφόμενο υδατόψυκτο δίσκο χαλκού. Με την μέθοδο αυτή έχουμε ρυθμούς ψύξης της τάξεως των  $10^6$  K/s [1], [2], [3].

Από την ταχύτητα ψύξης και γενικότερα τις συνθήκες στερεοποίησης εξαρτάται η μικροδομή και οι μαγνητικές ιδιότητες των κορδελών οι οποίες προκύπτουν. Στις βέλτιστες συνθήκες, οι κορδέλες περιέχουν ισομεγέθεις κόκκους  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  με διάμετρο από 20-100 nm. Το υλικό που προκύπτει είναι μαγνητικά ισοτροπικό. Σε περίπτωση που ο ρυθμός ψύξης είναι χαμηλότερος και αποκλίνει από τον βέλτιστο, έχουμε τον σχηματισμό σχετικά μεγάλων κόκκων με χαμηλές μαγνητικές ιδιότητες. Με την μέθοδο της Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος, μπορεί να επιτευχθεί και παραγωγή άμορφου υλικού σε αρκετά υψηλούς ρυθμούς ψύξης [5].

Το υλικό το οποίο παράγεται με την μέθοδο αυτή, απαιτείται να ενοποιηθεί σε μια συμπαγή δομή. Υπάρχουν τρεις τρόποι για να επιτευχθεί αυτό, με δύο τεχνικές να δίνουν ανισοτροπικά υλικά, και μία, να δίνει μαγνητικός ισότροπα υλικά.



Εικόνα 11. Σχηματικό διάγραμμα διάταξης Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος και διεργασιών χρησιμοποιούμενων απο την Magnetquenched για παραγωγή κόνεων [5]

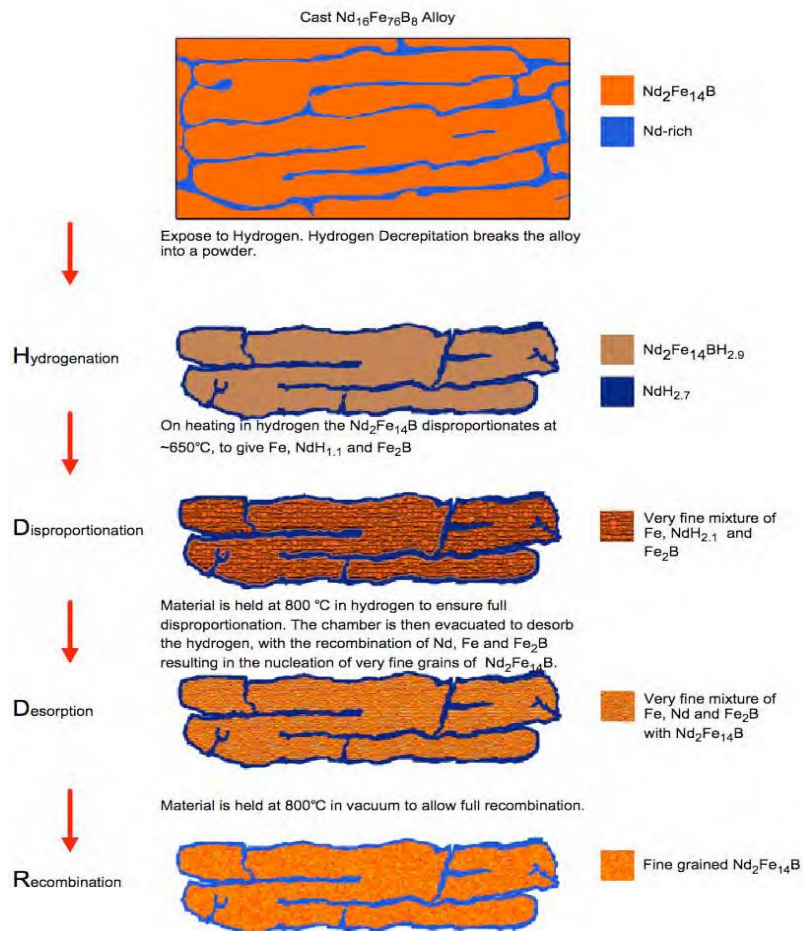
### 3.2.5 Τεχνολογία υδρογόνου (HDDR Process)

Κατά την τεχνολογία της Μεταλλουργίας των Κόνεων, το ελάχιστο μέγεθος κόκκων το οποίο μπορεί να παραχθεί είναι της τάξεως των 1-5  $\mu\text{m}$ . Έχει παρατηρηθεί πως μείωση του μεγέθους των κόκκων κάτω από το όριο του 1  $\mu\text{m}$  μειώνει κατά πολύ τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Η μέθοδος της ταχείας στερεοποίησης κόνεος αντίθετα, επιτρέπει την παραγωγή υλικών με μέγεθος κόκκων μέχρι και 20 nm, δίνοντας όμως υλικά χωρίς κρυσταλλογραφική διευθέτηση.

Η τεχνολογία HDDR (Hydrogenation–Decomposition–Desorption-Recombination), επιτρέπει την παραγωγή κρυσταλλογραφικά διευθετημένων κόκκων με μέγεθος της τάξης των 0,3  $\mu\text{m}$ . Η Τεχνολογία Υδρογόνου είναι μια κατεργασία υλικών με υδρογόνο σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες.

Στην διεργασία αυτή, το υλικό υφίσταται επεξεργασία από υδρογόνο σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες. Αρχικά το υλικό υφίσταται την ίδια μετατροπή με την διεργασία ψαθυροποίησης με υδρογόνο, και διασπάται σε κόκκους. Στην συνέχεια το υλικό απορροφάει υδρογόνο και διασπάται στις ενώσεις  $\text{NdH}_{2.7}$  και  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.9}$ . Έπειτα, με περαιτέρω αντίδραση το  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.9}$  διασπάται σε  $\text{NdH}_{2.1}$ , Fe και  $\text{Fe}_2\text{B}$  τα οποία βρίσκονται στα όρια των κόκκων. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι ενώσεις αυτές γίνονται θερμοδυναμικά ασταθείς και επανασηματίζουν το αρχικό  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  με αντίδραση στερεάς κατάστασης το οποίο είναι σταθερότερο σε αυτές τις συνθήκες. Πλέον το υλικό έχει πολύ μικρούς, προσανατολισμένους κόκκους (εικόνα 12).





**Εικόνα 12. Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας HDDR [5]**

Η τεχνολογία HDDR, επιτρέπει τόσο τη δημιουργία υλικού με λεπτόκοκκη μικροδομή, όσο και την κρυσταλλογραφική ευθυγράμμιση των κόκκων, παράγοντας ένα διαμορφωμένο υλικό. Τα δείγματα τα οποία έχουν παρασκευασθεί με αυτή τη μέθοδο είναι επίσης μεγαλύτερης καθαρότητας καθώς παραβλέπονται όλα τα βήματα της οδού Μεταλλουργίας Κόνεως τα οποία μπορούν να επιφέρουν ακαθαρσίες (διεργασιών της κονιοποίησης, συμπίεσης και πυροσυσσωμάτωσης). Με την παραγωγή του τελικού υλικού σε ένα βήμα, περιορίζονται οι διεργασίες, κάθε μια από τις οποίες όπως είναι φυσικό, επιφέρει και παραπάνω ακαθαρσίες. Η απουσία ξένων ατόμων στο υλικό έχει επίσης σαν αποτέλεσμα την πολύ μεγαλύτερη αντοχή του υλικού σε διάβρωση καθώς απουσιάζουν οι ακαθαρσίες οι οποίες αποτελούν κέντρα έναρξης της διάβρωσης. Μέσω της τεχνικής αυτής, έχουν παρασκευασθεί οι μαγνήτες με το μεγαλύτερο ενεργειακό γινόμενο και την καλύτερη αντοχή σε οξείδωση.

Η διεργασία HDDR έχει αποδειχθεί ότι είναι επιτυχής στο να παρέχει ισοτροπικά και ανισοτροπικά υλικά με πολύ μεγάλο συνεκτικό πεδίο και λεπτόκοκκη υφή η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή πλαστικών και μεταλλικά συνδεδεμένων μαγνητών. Μεγάλη πρόκληση αποτελεί η λεπτομερής ερμηνεία του μηχανισμού της διεργασίας, αλλά και η εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα [6].

## Βιβλιογραφία

1. Developments in the Processing and Properties of NdFeB-type Permanent Magnets, David Brown\*, Bao-Min Ma, Zhongmin Chen, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 248 (2002) 432–440
2. Permanent Magnets Based on the Lanthanides Raw Materials, Processing and Properties, S. R. Trout
3. Proven Technologies on High-Performance Nd–Fe–B sintered magnets, Yuji Kaneko, Futoshi Kuniyoshi , Naoyuki Ishigaki, Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 1344–1349
4. Preparation and Properties of Mechanically Alloyed Rare Earth Permanent Magnets, L. Scultz, K. Schnitzke, J. Wecker, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 80
5. The Effect of Zr and ZrB<sub>2</sub> additions to NdFeB alloys, Chun-Hsin Kuo, Ph.D thesis
6. Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process, O Gutfleisch and I R Harris, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2255–2265

## 4. Δέσμιοι μαγνήτες (bonded magnets)

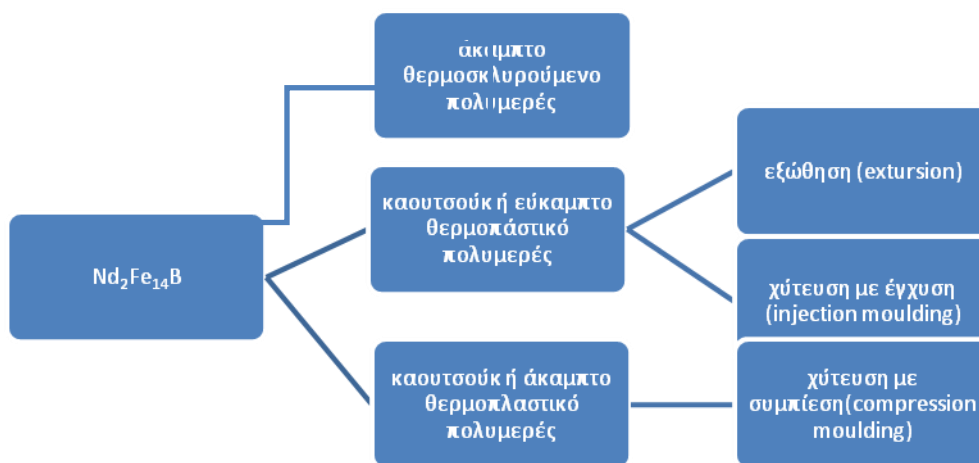
Οι δέσμιοι μαγνήτες παρασκευάζονται με την ανάμιξη μαγνητικής σκόνης και συνδετικού μέσου, το οποίο μπορεί να είναι είτε ένα πολυμερές (polymer bonded magnets), είτε κάποιο μαλακό μέταλλο (metal bonded magnets). Η μαγνητική σκόνη η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μαγνητών αυτών έχει νανοκρυσταλλική δομή και παρασκευάζεται είτε με την τεχνική της Ταχείας Στερεοποίησης Τήγματος, είτε με μηχανική κραματοποίηση, είτε με την τεχνολογία HDDR, είτε τέλος με την μέθοδο του ψεκασμού. Ουσιώδες στην Παρασκευή των μαγνητών αυτών είναι να υπάρχει κατάλληλη κοκκομετρία της μαγνητικής σκόνης ώστε να γίνει η καλύτερη δυνατή επικάλυψή της από το συνδετικό μέσο.

### 4.1 Μαγνήτες με συνδετικό μέσο από πολυμερές (polymer bonded magnets)

Οι δέσμιοι μαγνήτες  $Nd_2Fe_{14}B$ , αποτελούν έναν από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς στην τεχνολογία των μόνιμων μαγνητών λόγω ορισμένων ιδιαίτερα ελκυστικών χαρακτηριστικών τους. Εμφανίζουν ενεργειακό γινόμενο το οποίο κρίνεται ιδιαίτερος ικανοποιητικό, ενώ παράλληλα μπορούν να μορφοποιηθούν σε διαφορετικά σχήματα. Ταυτόχρονα διαθέτουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα υλικά αυτά πλέον χρησιμοποιούνται ευρέως στους τομείς του αυτοματισμού, επί παραδείγματι σαν άτρακτος για περιφερειακά υπολογιστών και άλλων καταναλωτικών προϊόντων. Βασικό βήμα στην παρασκευαστική διαδικασία είναι η ανάμιξη, ή ο εγκλεισμός, της μαγνητικής σκόνης στην πολυμερική μήτρα. Έπειτα ακολουθεί συμπίεση ή χύτευση του υλικού στο τελικό σχήμα. Έμφαση δίνεται στην παρασκευή μαγνητών με υψηλή ακρίβεια στις διαστάσεις τους, περίπλοκα σχήματα, δομές με λεπτά τοιχώματα, αλλά φυσικά και χαμηλό κόστος παραγωγής. Τέλος, μαγνήτες με συνδετικό μέσο πολυμερές υλικό μπορούν με την κατάλληλη επεξεργασία και την χρήση κατάλληλων μαγνητικών κόνεων να είναι είτε μαγνητικά ισοτροπικοί είτε μαγνητικά ανισοτροπικοί.

Σαν συνδετικά μέσα σε αυτό το είδος των μαγνητών χρησιμοποιούνται ελαστομερή, πολυμερή, και συνθετικό καουτσούκ (εικόνα 13).

Παράδειγμα κατάλληλων ελαστομερών αποτελούν το normal butylenes rubber (NBR), ethylene propylene (EPDM), παράδειγμα εύκαμπτων θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το chlorinated polyethylene (CPE), polyvinyl chloride (PVC), ethylene vinyl acetate (EVA), παράδειγμα άκαμπτων θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το polyamide (PA:nylon), polypropylene (PP), polyphenylene sulfide (PPS), liquid crystal polymer (LCP), και τέλος παράδειγμα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών αποτελούν οι ρητίνες [1].



Εικόνα 13. Μέθοδος παρασκευής μαγνητών με πολυμερές συνδετικό μέσο

## 4.2 Τεχνικές παρασκευής μαγνητών με συνδετικό μέσο πολυμερές

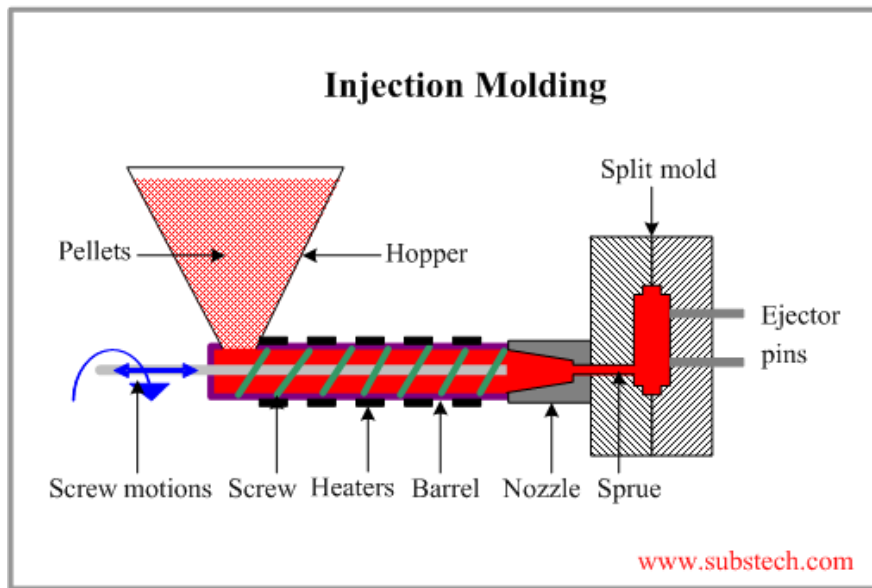
Η μέθοδος παρασκευής και επεξεργασίας για την απόκτηση του τελικού προϊόντος εξαρτάται άμεσα με τις πρώτες ύλες οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν. Η επιλογή τόσο του συνδετικού μέσου, όσο και της τεχνικής επεξεργασίας γίνεται πάντα με βάση τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος. Λόγω της αντίστροφης σχέσης μεταξύ των μαγνητικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος και της περιεκτικότητας του σε συνδετικό μέσο, αλλά και τον μηχανικών ιδιοτήτων, είναι απαραίτητο να γίνεται ένας συμβιβασμός μεταξύ της έκτασης των μαγνητικών και μηχανικών ιδιοτήτων που επιτυγχάνονται.

Μαγνήτες οι οποίοι έχουν παρασκευασθεί με την τεχνική της χύτευσης με συμπίεση, εμφανίζουν συνήθως ενεργειακό γινόμενο της τάξεως του 60% αυτού των μαγνητών οι οποίοι έχουν προκύψει από πυροσυσσωμάτωση. Οι μαγνήτες που κατασκευάστηκαν με την τεχνική της χύτευσης με έγχυση διαθέτουν το 30% του ενεργειακού περιεχομένου των μαγνητών αυτών [2], [3].

### 4.2.1 Χύτευση με έγχυση

Η χύτευση με έγχυση, επιτρέπει την λήψη διακριτών αντικειμένων με σταθερές διαστάσεις. Θερμοπλαστικά πολυμερή, σε μεγάλη ποικιλία σχημάτων μορφοποιούνται με έγχυση. Στο σχήμα της εικόνας 14, φαίνεται μια σχηματική παράσταση της χρησιμοποιούμενης συσκευής. Η κατάλληλη ποσότητα τεμαχισμένου υλικού μαζί με μαγνητική σκόνη τροφοδοτείται μέσω ενός χωνιού τροφοδοσίας μέσα σε ένα κύλινδρο μέσω της κίνησης ενός εμβόλου. Το φορτίο ωθείται προς έναν θερμαινόμενο θάλαμο, όπου λαμβάνει χώρα η τήξη του θερμοπλαστικού πολυμερούς προς υγρό με συγκεκριμένο ιξώδες. Μετέπειτα το φορτίο προωθείται διαμέσου ενός ακροφυσίου λόγω της κίνησης του εμβόλου στην κοιλότητα του καλουπιού, το οποίο θα δώσει το τελικό σχήμα του προϊόντος. Η πίεση η οποία έχει δημιουργηθεί μέσα στο καλούπι διατηρείται μέχρι να

στερεοποιηθεί το χύτευμα. Κατά το τέλος της διεργασίας το καλούπι ανοίγεται και το τεμάχιο απομακρύνεται οδηγώντας στην επανάληψη του κύκλου της διεργασίας.



Εικόνα 13. Διάγραμμα μηχανής έγχυσης

Καθώς η αναμεικτική ικανότητα της μηχανής έγχυσης είναι μικρή λόγω του περιορισμένου μεγέθους της, συνήθως τα πληρωτικά υλικά (μαγνητική σκόνη) αναμειγνύονται με το πολυμερές σε ξεχωριστή διαδικασία με την χρήση εκβολέα ανάμειξης. Η ψύξη του καλούπιού γίνεται με νερό το οποίο περνάει από ειδικά κανάλια γύρω από το καλούπι. Το περίγραμμα των καναλιών αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντικό επειδή προσδιορίζει τον τρόπο ψύξης και συνεπώς ρυθμίζει την διεργασία στερεοποίησης του προϊόντος. Ένα μεγάλο θέμα στην παρασκευή μαγνητών με αυτή την τεχνική είναι ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγνητική σκόνη αυξάνεται και η δυσκολία στην χύτευση του υλικού [2], [3].

Όπως φαίνεται στη διεθνή βιβλιογραφία, έχει διενεργηθεί σημαντικά σε επίπεδο έρευνας η ανάπτυξη και χρήση ουσιών οι οποίες επικουρούν την σύζευξη μεταξύ του συνδετικού μέσου και της μαγνητικής σκόνης, επιτρέποντας έτσι την χρήση μικρότερων ποσοστών συνδετικού με την απόκτηση των ίδιων μηχανικών ιδιοτήτων στο τελικό υλικό. Αντίθετα άλλες έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη λιπαντικής ουσίας στο μείγμα αν και βοηθάει στην διαδικασία χύτευσης, υποβαθμίζει τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού. [4]

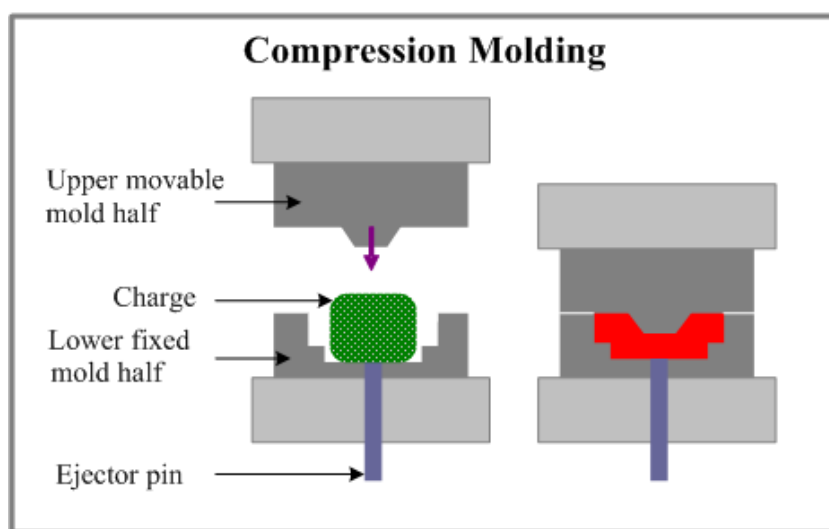
#### 4.2.2 Εξώθηση

Αποτελεί διαδικασία παρόμοια με την χύτευση με έγχυση. Περιλαμβάνει την εξώθηση παχύρευστου συνήθως θερμοπλαστικού από μία μήτρα της οποίας τα δύο άκρα είναι ανοικτά. Η εξώθηση του υλικού πραγματοποιείται καθώς η τετηγμένη μάζα, οποία έχει δημιουργηθεί μέσα σε έναν θάλαμο ο οποίος θερμαίνεται, συμπιέζεται, εξωθείται και

μορφοποιείται μέσω της προώθησης από μία μηχανική βίδα. Η στερεοποίηση του εξωθημένου επιμήκους σώματος επιτυγχάνεται με εμφύσηση αέρα, ή με ψεκασμό νερού, αμέσως πριν περάσει από έναν μεταφορέα. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να παραχθούν συνεχή επιμήκη τεμάχια με σταθερές γεωμετρικές διαστάσεις [2], [3].

#### 4.2.3 Χύτευση με συμπίεση

Για την χύτευση με συμπίεση, το πολυμερές και η μαγνητική σκόνη ανακατεύονται σε προκαθορισμένες αναλογίες και στην συνέχεια τοποθετούνται στο ενδιάμεσο το οποίο σχηματίζουν τα 'θηλυκά' και τα 'αρσενικά' τμήματα ενός καλουπιού. Το καλούπι αυτό αποτελείται από ένα μετακινούμενο τμήμα και ένα σταθερό. Είναι δυνατόν να έχουμε θέρμανση και στα δύο τμήματα του καλουπιού, είτε μόνο σε ένα από αυτά. Κατά την διεργασία το μετακινούμενο τμήμα του καλουπιού συγκλίνει με το σταθερό και συμπιέζει το υλικό το οποίο κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας τήκεται. Έτσι έχουμε την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Στην περίπτωση κατά την οποία χρησιμοποιούνται ρητίνες οι οποίες σκληραίνουν σε θερμοκρασία δωματίου και βρίσκονται σε υγρή μορφή, τότε λόγω του συνήθως μεγάλου ποσοστού της μαγνητικής σκόνης στο υλικό, με την συμπίεση του υλικού έχουμε πολυμερισμό *in situ* του δείγματος, και σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγαλύτερης τελικής πυκνότητας η οποία μπορεί να προσεγγίζει έως και το 85% της πυκνότητας της μαγνητικής σκόνης [2], [3].



Εικόνα 15. Διάγραμμα συσκευής για χύτευση με συμπίεση

Ένα βασικό πρόβλημα το οποίο αντιμετωπίζει η τεχνική είναι ότι για την παραγωγή υψηλής πυκνότητας μαγνητών απαιτούνται πολύ μεγάλες πιέσεις. Κατά την διάρκεια της συμπίεσης όμως έχει παρατηρηθεί ότι τα σωματίδια της μαγνητικής σκόνης θραύονται αυξάνοντας την επιφάνειά τους. Έτσι ένα ποσοστό μέχρι και 15% της επιφάνειας της μαγνητικής σκόνης δεν περιτυλίγεται

από την ρητίνη, οδηγώντας σε υποβάθμιση του υλικού λόγω διάβρωσης κατά την διάρκεια της ζωής του [5].

### **4.3 Μαγνήτες με συνδεδετικό μέσο μέταλλο (*metal bonded magnets*)**

Μία εναλλακτική λύση στην χρήση είτε των ακριβών να παρασκευασθούν πυροσυσσωματωμένων μαγνητών, είτε στους μαγνήτες με συνδεδετικό μέσο πολυμερές είναι η παρασκευή μαγνητών με συνδεδετικό μέσο ένα μαλακό μέταλλο, όπως αλουμίνιο (Al), κασσίτερο (Sn), ψευδάργυρο (Zn) ή χαλκό (Cu). Οι μαγνήτες αυτοί διαθέτουν ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι και των δύο άλλων τύπων μαγνητών [6].

Οι metal bonded μαγνήτες, λόγω της φύσης του συνδεδετικού μέσου εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες από τους μαγνήτες με συνδεδετικό μέσο πολυμερές. Τα δύο χαρακτηριστικά τα οποία υπαγορεύουν ουσιαστικά τα θερμοκρασιακά όρια των μαγνητών με πολυμερές μέσο είναι η θερμοκρασία κατά την οποία το πολυμερές μαλακώνει σε σημείο ώστε να επηρεάζονται οι μηχανικές του ιδιότητες, και η θερμοκρασία στην οποία η υποβάθμιση του υλικού επιτρέπει την διάχυση οξυγόνου, το οποίο μπορεί έπειτα να διαβρώσει την μαγνητική σκόνη. Τα συνήθη πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται έχουν μέγιστες θερμοκρασίες λειτουργίας γύρω στους 150 °C, ενώ οι εποξειδικές ρητίνες περίπου 100 °C, καθώς μετά από αυτήν την θερμοκρασία επιτρέπουν την διάχυση οξυγόνου, γεγονός το οποίο υποβαθμίζει την μαγνητική σκόνη. Το μόνο χαρακτηριστικό το οποίο υπαγορεύει το θερμοκρασιακό όριο των μαγνητών με συνδεδετικό μέσο μέταλλο είναι το όριο λειτουργίας της ίδιας της μαγνητικής σκόνης. Έτσι, η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας είναι θεωρητικά ίση με την θερμοκρασία Curie, πρακτικά όμως είναι χαμηλότερη και υπάγεται σε πρακτικές θεωρήσεις. Η θερμοκρασία στην οποία το μαγνητικό υλικό έχει τις ελάχιστες μαγνητικές ιδιότητες είναι και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του υλικού.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα, αποτελεί το μεγαλύτερο ενεργειακό γινόμενο το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση μαλακού μετάλλου σαν συνδεδετικό μέσο. Έτσι είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερο ποσοστό συνδεδετικού υλικού, τυπικά γύρω στο 10% κατά βάρος, προσφέροντας ανώτερες μηχανικές ιδιότητες από ένα μαγνήτη με συνδεδετικό μέσο πολυμερές, μαγνήτης ο οποίος πρέπει να αποτελείται από σχεδόν 98% μαγνητικό υλικό κατά βάρος για να διαθέτει το ίδιο ενεργειακό γινόμενο.

Λόγω της χρήσης μετάλλων ανθεκτικών στην διάβρωση (χαλκός) σαν συνδεδετικά μέσα, οι μαγνήτες αυτοί εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση λόγω υγρασίας. Επίσης, καθώς από την φύση των εφαρμογών στις οποίες γίνεται χρήση των μαγνητών αυτών υπάρχει έκθεση του υλικού σε λάδια, λιπαντικά και γράσα, το μεταλλικό συνδεδετικό μέσο προσφέρει πολύ καλή προστασία σε αυτές τις συνθήκες οι οποίες γενικά μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα του

πολυμερούς συνδετικού. Αντίθετα, λόγω της επιδεκτικότητας των μετάλλων σε διάβρωση από οξέα, ή σε ηλεκτροχημική διάβρωση, τα υλικά αυτά είναι περισσότερο επιρρεπή σε αυτό το είδος της διάβρωσης.

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για να παρασκευασθούν μαγνήτες με μεταλλική συνδετική φάση. Αν και ως μήτρα ορίζεται το συνδετικό μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε πολύ μικρότερη αναλογία από ότι η μαγνητική σκόνη, εντούτοις το μέταλλο αυτό αποτελεί μια συνεχή φάση η οποία απομονώνει τα σωματίδια της μαγνητικής σκόνης [7].

#### **4.3.1 Επιμετάλλωση με χημική μέθοδο**

Με αυτήν την μέθοδο, η μαγνητική σκόνη τοποθετείται σε μη υδατικό διάλυμα, αποτελούμενο συνήθως από κάποια αλκοόλη, μέσα στο οποίο είναι διαλυμένα αλογονίδια του μετάλλου το οποίο θα αποτελέσει το συνδετικό μέσο. Έπειτα γίνεται χημική εναπόθεση των μετάλλων αυτών στους κόκκους της μαγνητικής σκόνης. Στην συνέχεια ακολουθεί ξήρανση για την απομάκρυνση του διαλύτη. Μετά το υλικό συμπιέζεται. Είναι επιθυμητό να έχουμε με αυτόν τον τρόπο παραγωγή πυκνού μαγνήτη, με το συνδετικό μέσο να έχει πάχος γύρω στα 1.000 Å. Στην συνέχεια, το υλικό συμπιέζεται και πυροσυσσωματώνεται μέχρι την απόκτηση ενός πλήρως πυκνού μέσου. Βασικό για την επιτυχία της μεθόδου είναι να έχει γίνει καλή διασπορά της μαγνητικής σκόνης στο διάλυμα, ώστε να έχουμε όσο την δυνατόν καλύτερη και ομοιόμορφη επικάλυψη [7].

#### **4.3.2 Σύνθεση μαγνητών με ανάμειξη υλών σε σφαιρόμυλο**

Κατά την τεχνική αυτή, σκόνη μαγνητικού υλικού και σκόνη του μετάλλου το οποίο θα χρησιμοποιηθεί σαν συνδετικό μέσο ανακατεύονται μεταξύ τους. Αυτό μπορεί να γίνει σε έναν αναδευτήρα είτε σε έναν σφαιρόμυλο υψηλών ενεργειών. Έπειτα η ανακατεμένη σκόνη συμπιέζεται, και στην συνέχεια σπάζεται για την παραγωγή κόκκων ορισμένου μεγέθους έπειτα και από κοσκίνισμα. Οι κόκκοι οι οποίοι έχουν την επιθυμητή κοκκομετρία, στην συνέχεια συμπιέζονται σε ένα καλούπι και με διάφορους τρόπους θέρμανσης (joule heating, conventional furnace, microwave heating) το συνδετικό μέταλλο λιώνει περιτυλίγοντας και συνενώνοντας τους κόκκους της μαγνητικής σκόνης [8].



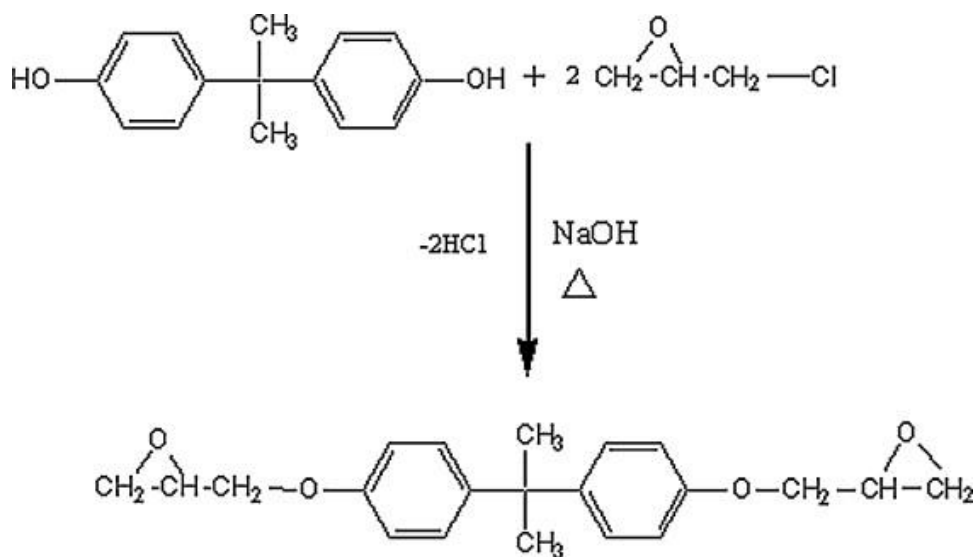
## Βιβλιογραφία

1. Overview and outlook of bonded magnets in Japan, Masaaki Hamano, journal of alloys and compounds 222, (1995) 8-12
2. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, William D. Callister, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα 2008
3. Σημειώσεις του Μαθήματος ‘Μηχανική Πολυμερών’ Π.Α Ταραντίλη, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008
4. Effect of Binder and Additives on Properties of NdFeB Bonded Magnets by Injection Moulding, CHENGXing-hua, YUXiao-jun, Proceedings of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications
5. The effects of the pressing step on the microstructure and aging of NdFeB bonded magnets, E.A. Périgo, M.F. de Campos, R.N. Faria, F.J.G. Landgraf, Powder Technology 224 (2012) 291–296
6. New developments in bonded Nd – Fe- B magnets, N. Rowlinson, M.M Ashraf, I.R. Harris, journal of magnetism and magnetic materials 80 (1989) 93-96
7. US Patent Number 4931092
8. Direct Joule Heating of Nd-Fe-B Based Melt-Spun Powder and Zinc Binder, Fumitoshi Yamashita, Sunao Hashimoto, Yuichiro Sasaki, Hirotoishi Fukunaga, IEEE Transactions on Magnetism. VOL 3, No S, September 1999

## 5. Εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες κυκλοφόρησαν πρώτη φορά στην αγορά το 1946 και από τότε χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία ως προστατευτικά επιχρίσματα αλλά και για δομικές εφαρμογές, όπως ελάσματα και σύνθετα υλικά, εργαλεία, καλουπώματα, καλούπια για χύτευση, συγκολλητικά και κόλλες, κ.α. Η φύση του εποξειδικού δακτυλίου είναι τέτοια ώστε να του επιτρέπει να δίνει προϊόντα αντιδρώντας με ποικίλα υποστρώματα. Οι εποξειδικές ρητίνες στην τελική μορφή στην οποία χρησιμοποιούνται είναι σκληρυμένες, δηλαδή είναι άκαμπτες και αδιάλυτες. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται μετά από επεξεργασία με σκληρυντικά μέσα. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς για την χρήση στις εφαρμογές οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς έχουν υψηλή αντίσταση σε διάβρωση, καλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, εξαιρετική πρόσφυση σε ποικίλα υποστρώματα, χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης μετά από την σκλήρυνση, καλές μονωτικές ιδιότητες από τον ηλεκτρισμό, και ικανότητα να υποβάλλονται σε επεξεργασία κάτω από μια ποικιλία συνθηκών. Οι τελικές ιδιότητες του υλικού λοιπόν οι οποίες είναι αναγκαίες, μπορούν να ικανοποιηθούν με τον συνδυασμό κατάλληλων επιλογών σε εποξειδική ρητίνη και σκληρυντή [1], [2], [3].

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι ενώσεις οι οποίες περιέχουν περισσότερες από μία ομάδα εποξειδίου ανά μόριο κατά μέσο όρο. Οι εμπορικές εποξειδικές ρητίνες περιέχουν αλειφατικούς, κυκλοαλειφατικούς ή αρωματικούς σκελετούς. Αυτοί παρασκευάζονται είτε από την αντίδραση με επιχλωρυδρίνη, ή με άμεση εποξείδωση ολεφίνων. Το πιο σημαντικό ενδιάμεσο για εποξειδικές ρητίνες είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας της δισφαινόλης Α (DGEBA), ο οποίος συντίθεται από δισφαινόλη Α και επιχλωρυδρίνη (εικόνα 16).

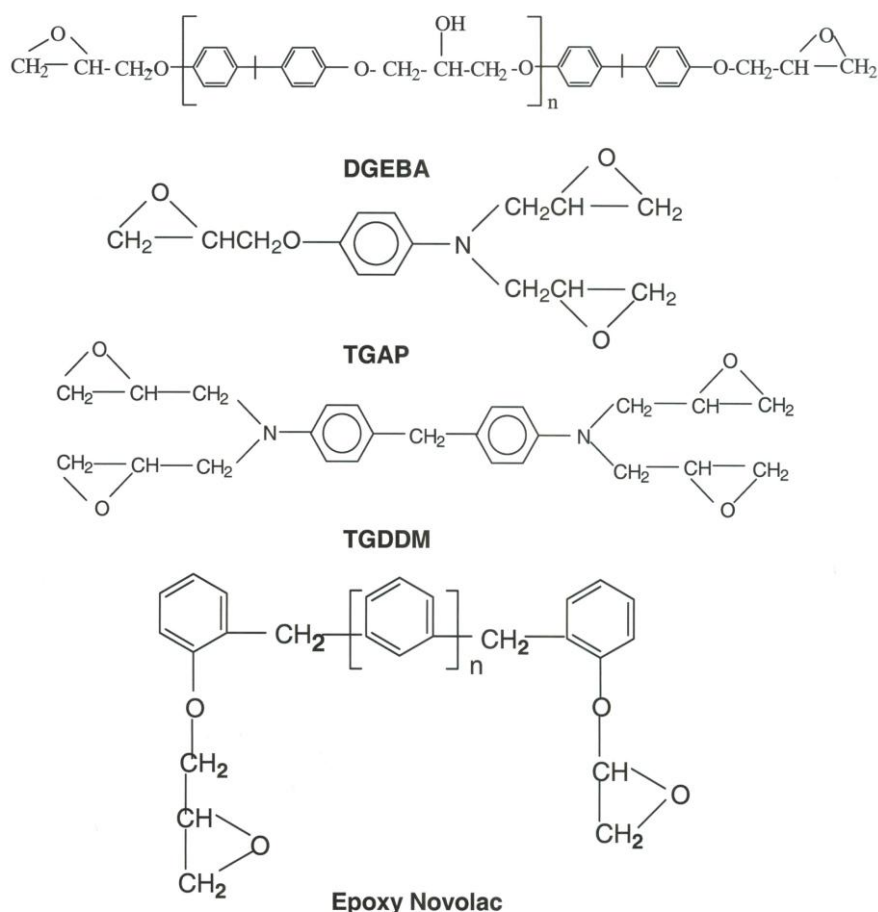


**Εικόνα 16. Αντίδραση για την παραγωγή DGEBA [1]**

Οι εμπορικές υγρές εποξειδικές ρητίνες παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας διαφορετικές μοριακές αναλογίες δισφαινόλης Α και επιχλωρυδρίνης για να αποδοθούν ρητίνες διαφορετικού μοριακού βάρους.

Οι εποξειδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται από δύο ή περισσότερες εποξειδικές ομάδες στην δομή τους. Για να σκληρυνθεί μια εποξειδική ρητίνη με κατάλληλο σκληρυντή είναι απαραίτητη η εκτίμηση των εποξυ- ομάδων. Σαν εποξειδικό ισοδύναμο (Epoxy equivalent), ορίζεται η ποσότητα της ρητίνης η οποία περιέχει ένα mol εποξύ. Το Epoxy equivalent προσδιορίζεται με μια τυποποιημένη μέθοδο τιτλοδότησης με την χρήση διαλύματος βρωμιούχου υδρογόνου σε οξικό οξύ [1], [2], [3].

Το τελευταίο διάστημα, λόγω της χρήσης των εποξειδικών ρητινών σε εφαρμογές όπως η αεροδιαστημική βιομηχανία, ρητίνες με δραστηκότητα μεγαλύτερη του δύο έγιναν απαραίτητες. Στην εικόνα 17 και στον πίνακα 3, παρατίθενται οι δομές των συνήθων ρητινών, όπως και του DGEBA :



**Εικόνα 17. Δομές συνήθων εποξειδικών ρητινών [1]**

Πίνακας 3. Συνήθεις Εποξειδικές ρητίνες [1], [2]

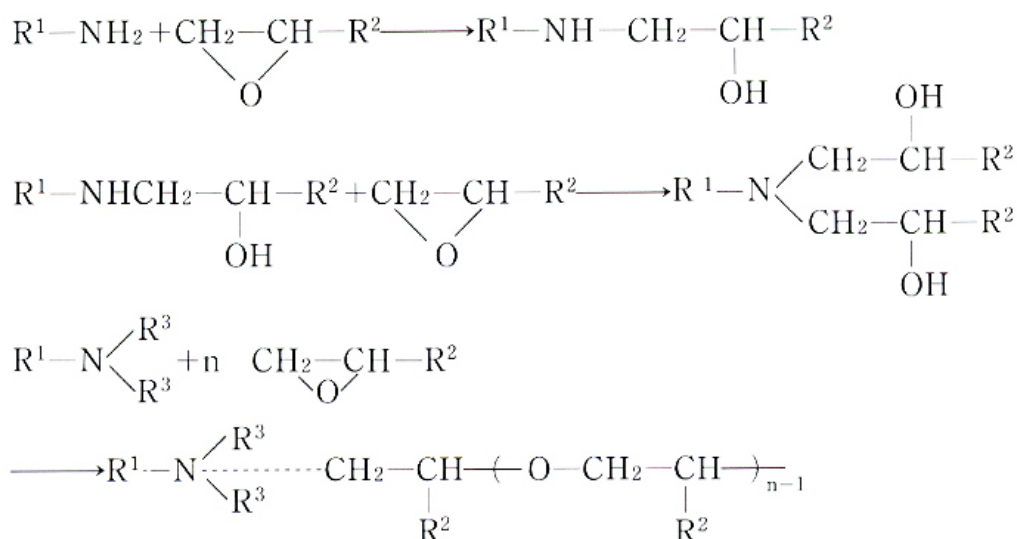
Εποξειδική ρητίνη	Ιξώδες (Pa*s)	Epoxy equivalent (gr/eq)	Δραστικότητα (eq/mol)
<b>DGEBA</b>	3.5	190	2
<b>TGAP</b>	0.6	95	3
<b>TGDDM</b>	94.5	100	4

## 5.1 Σκλήρυνση εποξειδικών ρητίνων

Η σκλήρυνση των εποξειδικών ρητινών με σκληρυντές δημιουργεί τρισδιάστατα δίκτυα. Καθώς όπως αναφέρθηκε είναι δυνατή η χρήση μεγάλης ποικιλίας σκληρυντών για να επιτευχθούν τελικά προϊόντα με διαφορές ιδιότητες, θα γίνει αναφορά σε συνήθεις σκληρυντές και θα αναλυθούν τα σκληρυντικά μέσα τα οποία έχουν σαν δραστικές ουσίες αμίνες [2].

### 5.1.1 Αμίνες σαν σκληρυντικά μέσα

Οι αμίνες είναι ένα από τα ποία ευρεία σκληρυντικά μέσα. Ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης τους, κατατάσσονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, και τριτοταγείς αμίνες, στις οποίες αντίστοιχα ένα, δύο, ή τρία υδρογόνα της αμμωνίας έχουν υποκατασταθεί με υδρογονάνθρακα. Η ονομασία τους είναι στην κάθε περίπτωση μονοαμίνες, διαμίνες, τριαμίνες, ή πολυαμίνες σύμφωνα με τον αριθμό των αμίνων σε ένα μόριο. Η σκλήρυνση της εποξειδικής ρητίνης εκφράζεται από τον τύπο ο οποίος παρατίθεται παρακάτω, και περιλαμβάνει την αντίδραση του δραστικού υδρογόνου σε μία πρωτοταγή αμίνη με μία εποξειδική ομάδα προς σχηματισμό δευτεροταγής αμίνης, και την αντίδραση της δευτεροταγούς αμίνης με μία έποξυ ομάδα ώστε αυτή να σκληρυνθεί (εικόνα 18). Στην συνέχεια η προκύπτουσα τριτοταγής αμίνη πολυμερίζεται. Γενικά, ο σκληρυντής πρέπει να έχει παραπάνω από τρία ενεργά υδρογόνα και δύο αμινοομάδες στο μόριό του ώστε η σκληρυμένη ρητίνη να γίνει ένα διασταυρωμένο πολυμερές. Το βέλτιστο είναι όταν ο αριθμός mol των ενεργών υδρογόνων είναι ίσως με αυτόν των έποξυ ομάδων [4].



**Εικόνα 18. Πορεία αντίδρασης σκλήρυνσης [4]**

Η ταχύτητα και οι συνθήκες σκλήρυνσης της ρητίνης εξαρτώνται τόσο από το είδος της ρητίνης όσο και από το είδος του σκληρυντή. Οι αμίνες κατηγοριοποιούνται σε αλειφατικές, αλκυκλικές, και αρωματικές αμίνες ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων οι οποίοι εμπλέκονται. Έτσι στην περίπτωση του DGEBA, το οποίο σκληρύνεται κυρίως είτε με αλειφατικές αμίνες, είτε με αρωματικές, η χρήση αλειφατικών αμίνων προκαλεί σκλήρυνση του υλικού σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σκλήρυνση με αρωματικές αμίνες, απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες, λόγω της διαφορετικής δραστηρότητάς τους η οποία οφείλεται στην δομή τους.

Οι αλειφατικές αμίνες χρησιμοποιούνται ευρέως σαν σκληρυντικά μέσα για εποξειδικές ρητίνες καθώς παρέχουν προϊόντα με μεγάλη αντοχή και εξαιρετες ιδιότητες πρόσφυσης. Διαθέτουν αντοχές σε αλκάλια και ορισμένα οργανικά οξέα αν και δεν παρουσιάζουν αρκετά καλή συμπεριφορά με πληθώρα οργανικών διαλυτών. Οι αλειφατικές αμίνες παράγουν μεγάλη ποσότητα θερμότητας κατά την σκλήρυνση, και έχουν μικρό διάστημα στο οποίο μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Οι ιδιότητες των τελικών προϊόντων μπορούν να βελτιωθούν, με την σκλήρυνση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που όμως δεν πρέπει να ξεπερνάνε την θερμοκρασία παραμόρφωσης και υποβάθμισης του υλικού που είναι το πολύ 120 °C.

Οι αρωματικές αμίνες, λόγω της χαμηλότερης δραστηρότητάς τους, που οφείλεται στην στερεοχημική παρεμπόδιση λόγω του αρωματικού δακτυλίου, σκληραίνουν αργά την ρητίνη σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό οφείλεται στο ότι η αντίδραση σταματάει στο δεύτερο στάδιο του πολυμερισμού, λόγω της μεγάλης διαφοράς δραστηρότητας μεταξύ των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμίνων. Για να γίνει σκλήρυνση, απαιτείται θέρμανση σε δύο στάδια, ώστε να αποφευχθεί και η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών. Η επεξεργασία πραγματοποιείται σε δύο

κύκλους, αρχικά στους 80 °C , και στην συνέχεια στους 150-170 °C που είναι και το τελικό στάδιο. Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος αναφορικά με την διάβρωση είναι εξαιρετες, και οι μηχανικές αντοχές του, όπως και η ικανότητα για πρόσφυση σε επιφάνειες είναι πολύ καλές [4].

### 5.1.2 Αλλά συνήθη μέσα για σκλήρυνση

- Ρητίνη πολυαμιδίου: διακρίνεται για τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες τις οποίες προσδίδει στο προϊόν. Παρόλα αυτά, η αντίδραση με εποξειδική ρητίνη σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ αργή. Η ρητίνη πολυαμιδίου είναι ένα προϊόν σχηματισμού με αντίδραση ενός διμερούς οξέως και μίας πολυαμίνης, και το τελικό μόριο περιέχει πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες.
- Ανυδρίτες οξέων: οι σκληρυντές αυτοί χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούνται σαν υλικά χύτευσης, ιδίως σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. Σε αντίθεση με τον σταδιακό πολυμερισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα όταν έχουμε χρήση αμίνων σαν σκληρυντικό μέσο, σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα αλυσωτός πολυμερισμός. Απαιτούνται έτσι και ουσίες οι οποίες δρουν σαν διεγέρτες.
- Πολυμερκαπτάνες: οι πολυμερκαπτάνες απαιτούν επιταχυντή αντίδρασης, η οποία ολοκληρώνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, μεταξύ 10 λεπτών και μισής ώρας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν παράγοντες σκλήρυνσης σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ιμιδαζόλιο: το ιμιδαζόλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν σκληρυντικό μέσο, είτε σαν επιταχυντή αντίδρασης μαζί με άλλες ουσίες. Λόγω της ύπαρξης πολλών παραγώγων της ένωσης, είναι δυνατών να γίνει επιλογή της κατάλληλης ουσίας ώστε να γίνει πιο εύκολη η επεξεργασία και η σκλήρυνση της ρητίνης. Τα προϊόντα τα οποία παράγονται εμφανίζουν υψηλή θερμοκρασία παραμόρφωσης.
- Τριτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες: αν και σπάνια χρησιμοποιούνται σαν σκληρυντικά μέσα από μόνες τους, καθώς λόγω της υποκατάστασης των υδρογόνων από υδρογονάνθρακες είναι έως και καθόλου αντιδραστικές με τις εποξειδικές ρητίνες, χρησιμοποιούνται ευρέως σαν παράγοντες επιτάχυνσης για την αντίδραση εποξειδικής ρητίνης με πολυαμίδια [1], [2], [3], [4].

## Βιβλιογραφία

1. General Concepts about Epoxy Polymers, *Jean - Pierre Pascault and Roberto J.J. Williams*
2. Epoxy Resins, M. S. Bhatnagar, The Polymeric Materials Encyclopedia © 1996 CRC Press, Inc.
3. Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, “ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
4. Curing Agents for Epoxy Resin, Three Bond Technical News, December 20, 1990

## 6. Σκλήρυνση με την χρήση μικροκυμάτων

Τα μικροκύματα αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία ανήκει στην περιοχή του φάσματος ανάμεσα στο υπέρυθρο και τα ραδιοκύματα, με συχνότητες μεταξύ 300 GHz - 300 MHz. Η σκλήρυνση με την βοήθεια μικροκυμάτων πραγματοποιείται συνήθως είτε σε ειδικά διαμορφωμένες διατάξεις, είτε σε συμβατικούς φούρνους μικροκυμάτων. Οι συνήθεις φούρνοι μικροκυμάτων λειτουργούν στην συχνότητα των 2,45 GHz. Η ενέργεια η οποία αντιστοιχεί στην συχνότητα αυτή είναι περίπου  $1,02 \cdot 10^{-5}$  eV. Η συχνότητα λειτουργίας των φούρνων αυτών είναι επιλεγμένη καθώς αντιστοιχεί στην συχνότητα περιστροφής του μορίου του νερού κάτω από την επίδραση εναλλασσόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Ένα υλικό είναι δυνατόν να θερμαίνεται με την εφαρμογή πάνω του ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην συχνότητα των μικροκυμάτων [1].

Η επεξεργασία μέσω μικροκυμάτων προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας. Η άμεση ομοιόμορφη θέρμανση σε όλο τον όγκο του δείγματος κατά την επεξεργασία με μικροκύματα θα μειώσει αισθητά τους χρόνους κάθε κύκλου θέρμανσης, θα αυξήσει των ρυθμό δημιουργίας σταυροδεσμών, και επιπλέον καθώς η ενέργεια μεταφέρεται απευθείας στο υλικό η ανάγκη για προθέρμανση των υπολοίπων εξαρτημάτων αποφεύγεται μειώνοντας περαιτέρω τις ενεργειακές απαιτήσεις. Η ομοιόμορφη ταυτόχρονη θέρμανση του υλικού έχει και άλλα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης, στις οποίες η θερμότητα μεταφέρεται μέσα από το υλικό με μηχανισμό αγωγής και ακτινοβολίας από τα τοιχώματα του καλουπιού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία βαθμίδων θερμότητας οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε ανομοιόμορφη σκλήρυνση, εναπομένουσες τάσεις, και ατέλειες στα τελικά προϊόντα. Επίσης, το γεγονός αυτό επιφέρει μεγαλύτερους χρόνους θέρμανσης και υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις. Ένα ακόμα φαινόμενο το οποίο λαμβάνει χώρα κατά την επεξεργασία με τα μικροκύματα είναι η «επίδραση μικροκυμάτων» (microwave effect), το οποίο δείχνει να ενισχύεται ο ρυθμός πολυμερισμού με χρήση μικροκυμάτων έναντι της συμβατικής θέρμανσης. Τελικώς έχει παρατηρηθεί ότι τα υλικά τα οποία δημιουργούνται από ρητίνες σκληρυμένες με την χρήση μικροκυμάτων έχουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες [1].

Η μεταφορά ενέργειας μέσω μικροκυμάτων στα υλικά οφείλεται στις μοριακές αλληλεπιδράσεις με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Τα περισσότερα πολυμερή υλικά είναι διηλεκτρικά και μη μαγνητικά. Το ηλεκτρικό πεδίο από τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που είναι μικροκύματα, ασκεί δύναμη στα φορτισμένα σωματίδια του υλικού. Στην περίπτωση κατά την οποία αυτά μπορούν να κινηθούν δημιουργείται ρεύμα. Στην περίπτωση όμως όπου τα φορτισμένα σωματίδια δεν μπορούν να κινηθούν και έχουν περιορισμό στις κινήσεις τους, αυτά απλά



προσανατολίζονται για να βρίσκονται σε φάση με το ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό ονομάζεται διηλεκτρική πόλωση [1], [2].

Για ένα διηλεκτρικό υλικό, η αλληλεπίδραση μεταξύ του διηλεκτρικού και των μικροκυμάτων επηρεάζεται από την σύνθετη διαπερατότητα (permittivity), η οποία ορίζεται και ως σύνθετη διηλεκτρική σταθερά :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (10)$$

Η τιμή της πραγματικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$ ) δείχνει την ικανότητα του υλικού να αποθηκεύει ενέργεια, ενώ η φανταστική διαπερατότητα ( $\epsilon''$ ) ποσοτικοποιεί την ικανότητα του υλικού να διαχέει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμική. Όταν εφαρμόζεται στο υλικό ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα δίπολα προσπαθούν να εξουδετερώσουν το πεδίο με το να ακολουθούν την μεταβαλλόμενη κατεύθυνση του πεδίου. Με την εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου πεδίου, η πόλωση ακολουθεί τις εναλλαγές του πεδίου με μια καθυστέρηση η οποία οφείλεται στο φράγμα δυναμικού που πρέπει να προσπεράσει το σύστημα με την εναλλαγή από το ένα σημείο ισορροπίας στο άλλο. Το σύστημα λοιπόν χρειάζεται χρόνο για να επανέλθει σε κατάσταση ισορροπίας. Ο επαναπροσανατολισμός και η παραμόρφωση των δίπολων, παράγουν θερμότητα μέσω τις τριβής η οποία προκαλείται με την κίνηση των δίπολων. Έτσι η ηλεκτρική ενέργεια των μικροκυμάτων μετατρέπεται σε θερμική. Η απορρόφηση της ενέργειας είναι ανάλογη με την τιμή της φανταστικής διαπερατότητας και ρυθμίζει τον ρυθμό μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε θερμική. Γενικά οι διηλεκτρικές ιδιότητες εξαρτώνται από την κινητικότητα των δίπολων στην δομή του υλικού, οπότε οι διηλεκτρικές ιδιότητες εξαρτώνται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η συχνότητα, και ο βαθμός πολυμερισμού του υλικού, [1], [2].

Η διαπερατότητα οφείλεται σε πολλά φυσικά φαινόμενα όπως η περιστροφή δίπολων, ο ατομικός συντονισμός, και ο ηλεκτρονιακός συντονισμός. Από τα φυσικά φαινόμενα τα οποία μπορούν να λάβουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση της ύλης με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, ο ατομικός και ο ηλεκτρονιακός συντονισμός συμβαίνουν σε ταχύτερη χρονική κλίμακα από αυτήν στην οποία γίνεται η εναλλαγή πεδίου σε έναν φούρνο μικροκυμάτων και συνεπώς δεν συνεισφέρουν στην θέρμανση. Η χρονική κλίμακα η οποία ταιριάζει στην χρονική κλίμακα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου στα μικροκύματα είναι αυτή του προσανατολισμού και αποπροσανατολισμού των δίπολων σε ένα μόριο. Άρα κατά την θέρμανση με μικροκύματα έχουμε την περιστροφή των δίπολων σε φάση με το ηλεκτρικό πεδίο. Επειδή παρατηρείται φαινόμενο υστέρησης στην περιστροφή έχουμε την πρόκληση διηλεκτρικής θέρμανσης στο υλικό. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου, την κινητικότητα των δίπολων αλλά και την διπολική ροπή [1], [2], [3].

Στο σύστημα της DGEBA εποξειδικής ρητίνης οι πιο συχνές μορφές χαλάρωσης είναι η α, η β και η γ. Η α-χαλάρωση σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση και αντιστοιχεί σε κινήσεις τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Η β-χαλάρωση οφείλεται σε αλλαγή προσανατολισμού πλευρικών τμημάτων της αλυσίδας, ενώ η γ- χαλάρωση σε περιορισμένες κινήσεις τμημάτων της αλυσίδας (τοπικές). Τα τμήματα αυτά είναι οι έποξυ ομάδες, οι αμινομάδες, και οι υδροξυλομάδες. Η υπεύθυνη για την θέρμανση χαλάρωση είναι η γ η οποία και συμβαίνει κατά την επεξεργασία με μικροκύματα. Κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης παρατηρείται αλλαγή στις διηλεκτρικές σταθερές λόγω της εξαφάνισης των αμινομάδων και των έποξυ ομάδων λόγω αντίδρασης. Επίσης παρατηρείται αύξηση του χρόνου χαλάρωσης και της ενέργειας ενεργοποίησης της γ- χαλάρωσης [4], [5].

## Βιβλιογραφία

1. Curing of Polymeric Composites using microwave resin transfer moulding (RTM), R. Yusoff, M.K Aroua, A. Nesbitt, R. J. Day Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 2, No. 2 (2007) 151 – 163,
2. Comparative Study of Methyl Methacrylate Cure by Microwave Radiation Versus Thermal Energy, J. Jacob,” L. H. L. Chia,” & F. Y. C. Boeyb, Polymer Testing 14 (1995) 343-354
3. Experimental studies on comparison of microwave curing and thermal curing of epoxy resins used for alternative mould materials, K.D.V. Prasad Yarlagadda, Shu-Hau Hsu, Journal of Materials Processing Technology 155–156 (2004) 1532–1538
4. Εργαστηριακός Οδηγός «Σχέσεις Δομής-Ιδιοτήτων Υλικών», Αθήνα, 2008
5. Dielectric studies of three epoxy resin systems during microwave cure, Liming Zonga, Leo C. Kempel, Martin C. Hawley, Polymer 46 (2005) 2638–2645

## 7 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των πειραματικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω εργαστηριακά όργανα και τεχνικές όπως η περίθλαση ακτινών X (XRD), το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η πυκνομετρία ηλίου, και η μέθοδος εύρεσης αντοχής σε κάμψη 3 point flexural test, και αντοχής σε θλίψη.

### 7.1 Μαγνητόμετρο Δονούμενου Δείγματος (VSM)

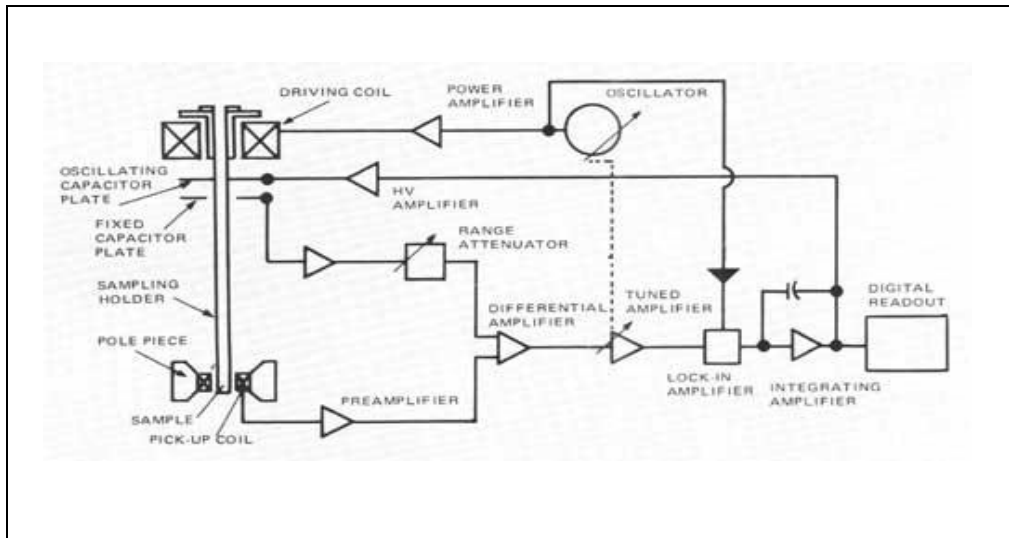
Το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος στηρίζει την λειτουργία του στον νόμο του Faraday, ή νόμο της επαγωγής, ο οποίος ορίζει ότι ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο θα προκαλέσει ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το ηλεκτρικό πεδίο αυτό μπορεί να μετρηθεί και να μας δώσει με την σειρά του πληροφορίες για το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο το οποίο το δημιουργήσε (εικόνα 19).



**Εικόνα 19. Μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"**

Το δείγμα τοποθετείται στο κέντρο ανάμεσα στους πόλους ενός μαγνήτη σε συγκεκριμένο, μη μαγνητικό, δειματοφορέα. Ο δειματοφορέας είναι ενωμένος με μία ράβδο η οποία συνδέεται με έναν ταλαντωτή που μετατρέπει ένα ημιτονοειδές σήμα σε ημιτονοειδή κάθετη ταλάντωση της ράβδου. Ένα εξωτερικό πεδίο μαγνητίζει το δείγμα μας προσανατολίζοντας τις περιοχές Weiss. Όσο ισχυρότερο είναι το πεδίο τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μαγνήτιση του υλικού. Η μαγνητική διπολική ροπή του υλικού θα δημιουργήσει με την σειρά της ένα μαγνητικό πεδίο γύρω από το δείγμα, το οποίο μεταβάλλεται λόγω της ημιτονοειδούς κίνησης του δείγματος επάγοντας έτσι ΗΕΔ στα πηνία συλλογής (pick up coils). Το επαγόμενο σήμα έχει τη συχνότητα της ταλάντωσης και είναι ανάλογο της μαγνητικής ροπής, του πλάτους και της συχνότητας ταλάντωσης του δείγματος. Το σήμα αυτό ενισχύεται και αναλύεται στον υπολογιστή δίνοντας το γράφημα μαγνήτισης-

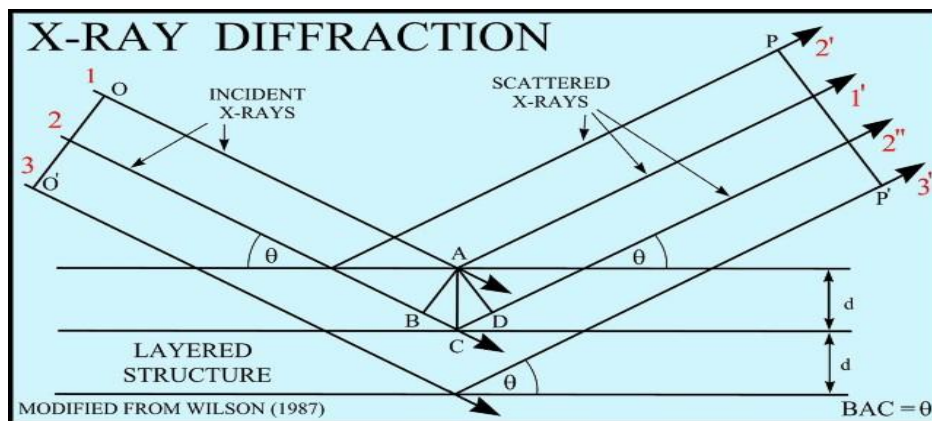
εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Για την αποφυγή θορύβου λόγω μεταβολής του πλάτους της ταλάντωσης έχει τοποθετηθεί ένας πυκνωτής στο σύστημα, η μια πλάκα του οποίου ταλαντώνεται συγχρόνως με το μαγνητικό δείγμα και παράγει ένα δεύτερο σήμα με την παράλληλη επεξεργασία του οποίου ελαχιστοποιούμε τα σχετικά σφάλματα του οργάνου [1].



Εικόνα 20. Ηλεκτρονική διάταξη μαγνητόμετρου

## 7.2 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X αποτελεί μια πολύτιμη τεχνική μελέτης της δομής των υλικών. Οι ακτίνες X οι οποίες και χρησιμοποιούνται διεισδύουν μέσα στο υλικό χωρίς να το καταστρέφουν, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό να έχουμε ανάλυση των δειγμάτων χωρίς την καταστροφή τους.



Εικόνα 21. Περίθλαση ακτινοβολίας κατά Bragg

Η αρχή της μεθόδου, βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα της τρισδιάστατης δομής του κρυστάλλου του προς εξέταση υλικού (εικόνα 21). Οι ακτινοβολία X είναι μονοχρωματική, γνωστού μήκους κύματος και παράγεται με το εξής τρόπο: Σε κενό, μεταξύ καθόδου και μεταλλικής ανόδου στόχου, αναπτύσσεται μεγάλη διαφορά δυναμικού (τάξης δεκάδων χιλιάδων βολτ). Με την αύξηση τα διαφοράς δυναμικού έχουμε

παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων τα οποία επιταχυνόμενα από την διαφορά δυναμικού προσκρούουν στην άνοδο (στόχος) και παράγουν ακτινοβολία φάσματος ακτίνων X. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια μονοχρωμάτορα (κάποιου κρύσταλλου), προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται από διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης. Μετά την πτώση της ακτινοβολίας στο δείγμα η περιθλώμενη ακτινοβολία συλλέγεται από τον ανιχνευτή (μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς) ο οποίος περιστρέφεται με την διπλή γωνιακή ταχύτητα ως προς το δείγμα.

Η επεξεργασία των δεδομένων XRD στηρίζεται στον νόμο του Bragg ο οποίος συνδέει το μήκος κύματος ( $\lambda$ ), και την γωνία πρόσπτωσης ( $\theta$ ) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τις ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων ( $d$ ), σύμφωνα με την σχέση:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (11)$$

που αποτελεί και τον νόμο του Bragg. Για συγκεκριμένες γωνίες  $\theta$ , παρουσιάζεται ενίσχυση της έντασης. Τα επίπεδα απέχουν  $d$  απόσταση μεταξύ τους, οπότε θέτοντας ως προϋπόθεση  $\lambda \leq 2d$ , δηλαδή χρησιμοποιώντας μήκη κύματος μικρότερα από το διπλάσιο των ενδοπλεγματικών αποστάσεων των κρυστάλλων, μπορούμε να υπολογίσουμε τις γωνίες  $\theta$ , τις αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων  $d$ , καθώς και την δομή του κρυστάλλου [2].



**Εικόνα 22. Μηχάνημα XRD D500 της εταιρείας Siemens στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"**

### 7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2  $\mu\text{m}$ , όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματός του. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα από αυτά του ορατού φάσματος.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία κάνει χρήση των ιδιοτήτων των δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων καθώς αυτά εκπέμπονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό, όταν αυτό σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων αυτών ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών κενού.

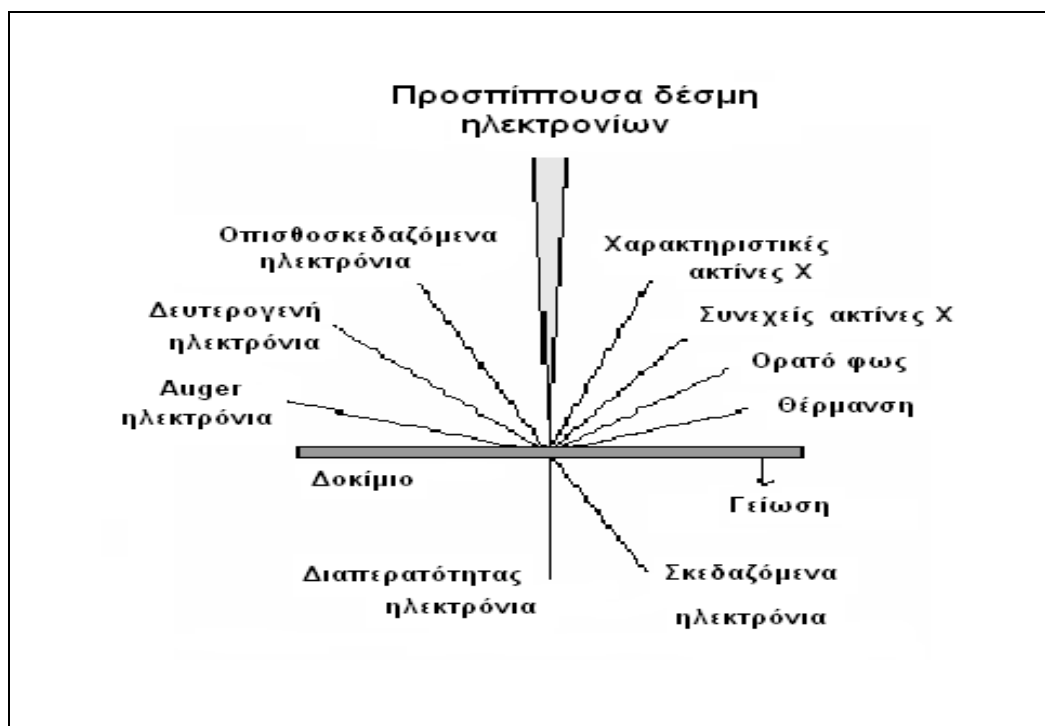


**Εικόνα 23. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"**

Η παραγόμενη ηλεκτρονική δέσμη έχει τυπικά ενέργειες από μερικές εκατοντάδες eV μέχρι περίπου 50keV και εστιάζεται από ένα σύστημα φακών, έτσι ώστε να έχει διάμετρο 1-5 nm.

Αμέσως μετά, η εστιασμένη δέσμη περνάει από ζεύγη πηνίων σκαναρίσματος (scanning coils) που εκτρέπουν την δέσμη οριζόντια και κάθετα έτσι ώστε να σκανάρουν μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Η δέσμη κατά την σάρωση μπορεί να μετακινείται σε δύο άξονες,  $x$  και  $y$ . Η πληροφορία στέλνεται στην οθόνη μέσα από τους ανιχνευτές ηλεκτρονίων δευτερογενούς εκπομπής που παράγονται όταν η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει το δείγμα. Ακριβέστερα, δευτερογενή ηλεκτρόνια με χαμηλές ενέργειες παράγονται από κρούσεις ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων. Έχουμε όμως και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια με μεγαλύτερες ενέργειες - προερχόμενα από βαθύτερα στο υλικό - από κρούσεις ηλεκτρονίων -ιόντων, καθώς και ηλεκτρόνια Auger με μικρότερες ενέργειες από τα οπισθοσκεδαζόμενα. Ο ανιχνευτής, ανιχνεύει αυτά τα ηλεκτρόνια και αυτό μεταφράζεται στην οθόνη σαν ένταση. Ένα ισχυρό σήμα φωτίζει αρκετές κουκίδες στην οθόνη, ενώ ένα ασθενές καμία. Έτσι, ο ανιχνευτής έχει να κάνει με την ένταση του σήματος, ενώ η μορφή raster με την θέση του σήματος, έτσι ώστε η εικόνα να δημιουργείται σημείο- σημείο για να αντικατοπτρίζει την επιφάνεια του δείγματος.

Η ανίχνευση των ακτίνων-X με το σύστημα EDS (Energy Dispersive System) με ημιαγωγικό ανιχνευτή, δίνει τη δυνατότητα για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος. Για την ανάλυση αυτή ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ακτίνες-X των στοιβάδων K (ΚΑ, ΚΒ) και L. [3].

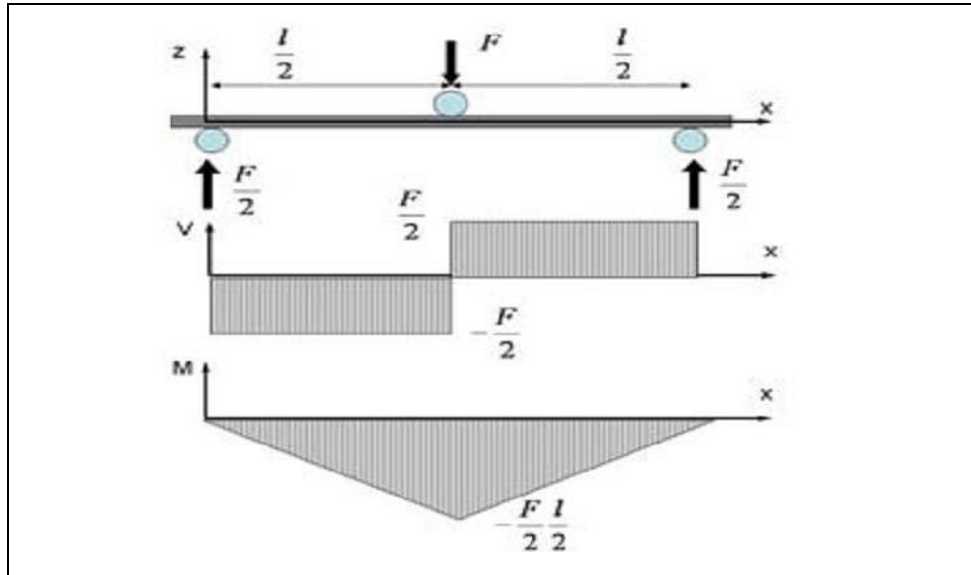


**Εικόνα 24. Λειτουργία SEM**



## 7.4 Δοκιμές Κάμψης και Θλίψης

Η δοκιμασία κάμψης μετρά τη δύναμη που απαιτείται για να λυγίσει ένα δοκίμιο κάτω από σημειακή φόρτιση σε τρία σημεία του. Το προφίλ δύναμης το οποίο ασκείται στο δοκίμιο (ορθογωνικής διατομής) κατά την μέτρηση παρουσιάζεται στην εικόνα 24.



Εικόνα 25. Προφίλ δύναμης πάνω σε δοκίμιο

Για την δοκιμή θλίψης, το δοκίμιο υφίσταται θλιπτική δύναμη και σαν δεδομένα παίρνουμε το φορτίο (θλιπτικό) και την παραμόρφωση.

Οι μετρήσεις γίνονται σε μια universal testing machine είτε απευθείας (δοκιμή θλίψης), είτε με εισαγωγή του δείγματος σε κατάλληλη διάταξη (three point flexural test). Η universal testing machine αποτελείται από τρία κύρια μέρη, το πλαίσιο στήριξης, το πάνελ έλεγχου, και το τμήμα το οποίο ασκεί την πίεση. Το τμήμα αυτό αποτελείται από ένα έμβολο συνδεδεμένο με υδραυλική αντλία. Ο πίνακας ελέγχου αποτελείται από ένα τροφοδοτικό μαζί με κινητήρα και μια δεξαμενή λαδιού, βαλβίδες ελέγχου, ένα δυναμόμετρο, ένα σύστημα ενδείξεων φορτίου και ένα καταγραφέα [4], [5].



Εικόνα 26. Instron, στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

### 7.5 Πυκνομετρία ηλίου

Η πυκνομετρία ηλίου, στηρίζεται στον νόμο των Boyle-Mariotte, ο οποίος ορίζει ότι το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο παραμένει σταθερό όταν ένα ιδανικό αέριο παραμένει στην ίδια θερμοκρασία και ποσότητα. Συνεπώς με την εκτόνωση του αερίου, το γινόμενο παραμένει σταθερό. Η σχέση που εκφράζει το νόμο των Boyle-Mariotte, είναι:

$$P_1V_1=P_2V_2 \quad (12)$$

Στην διάταξη μας, ο όγκος των εσωτερικών σωληνώσεων ( $V_{\text{manifold}}$ ) παραμένει σταθερός και είναι γνωστός με ακρίβεια. Με βαλβίδα συνδέεται στις σωληνώσεις άδειο σωληνοειδές και σε όλο το σύστημα δημιουργείται κενό. Στην συνέχεια αφού κλείσει η βαλβίδα και το σωληνοειδές απομονωθεί, το manifold γεμίζει με αέριο ήλιο σε προκαθορισμένη πίεση. Έπειτα, η βαλβίδα ανοίγεται και το ήλιο εκτονώνεται. Μετρείται η πίεση του ηλίου και έτσι μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος του σωληνοειδούς με χρήση του νόμου Boyle-Mariotte. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται με το σωληνοειδές να περιέχει το προζυγισμένο δείγμα. Σε αυτή την περίπτωση ο όγκος ο οποίος υπολογίζεται είναι ο όγκος του συστήματος όπως υπολογίστηκε πρωτότερα χωρίς των όγκο του δείγματος, καθώς το ήλιο, λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους του, διεισδύει στους ανοιχτούς πόρους του υλικού.

## Βιβλιογραφία

1. Magnetic hysteresis and basic magnetometry, Maciej Urbaniak
2. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης - Εργαστηριακές ασκήσεις, 2<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2006
3. [http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/SEM\\_gr.pdf](http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/SEM_gr.pdf)
4. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, William D. Callister, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα 2008
5. Rosdi Abd Manan, 2000, Static and Dynamics Testing of Materials Using Instron Universal Testing Machine Model 8516; B.Eng Thesis, Universiti Tenaga Nasional

## 8 Σκοπός της Εργασίας

Σκοπός της παρούσης διπλωματικής εργασίας, είναι η παραγωγή μόνιμων σκληρών μαγνητών με συνδετικό μέσο πολυμερές (polymer bonded magnets). Ένα από τα προβλήματα στην παρασκευή τέτοιων μαγνητών είναι η αδυναμία κατασκευής μαγνητών πολύπλοκου σχήματος και μεγάλου μεγέθους με ταυτόχρονη ομοιομορφία του υλικού. Ένας μελλοντικός τρόπος για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα είναι να γίνεται κατασκευή τέτοιων μαγνητών με την σκλήρυνση της πολυμερικής μήτρας με την χρήση μικροκυμάτων.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την παρασκευή μαγνητών με διαφορετικά ποσοστά μαγνητικής σκόνης/πολυμερούς, και την μελέτη των ιδιοτήτων των μαγνητών αυτών. Σκοπός ήταν η σκλήρυνση της ρητίνης η οποία χρησιμοποιήθηκε σαν πολυμερές συνδετικό μέσο μέσα στον φούρνο μικροκυμάτων ώστε το δείγμα κατά την εξαγωγή του από τον φούρνο μετά το πέρας της ακτινοβολήσης να έχει μηχανική σταθερότητα.

Στη συνέχεια, τα δείγματα μας χαρακτηρίστηκαν και συγκρίθηκαν με σκοπό την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Οι τεχνικές, με τις οποίες χαρακτηρίστηκαν τα δείγματα μας είναι το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η περίθλαση ακτινών X (XRD), η πυκνομετρία ηλίου, και η μέθοδος εύρεσης αντοχής σε κάμψη 3 point flexural test και αντοχής σε θλίψη.

Τέλος, παρουσιάζουμε τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας, καθώς και τις προτάσεις μας, οι οποίες αναμένεται να υλοποιηθούν μελλοντικά.

## 9 Πειραματική Διαδικασία

### 9.1 Όργανα και Συσκευές

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και συσκευές:

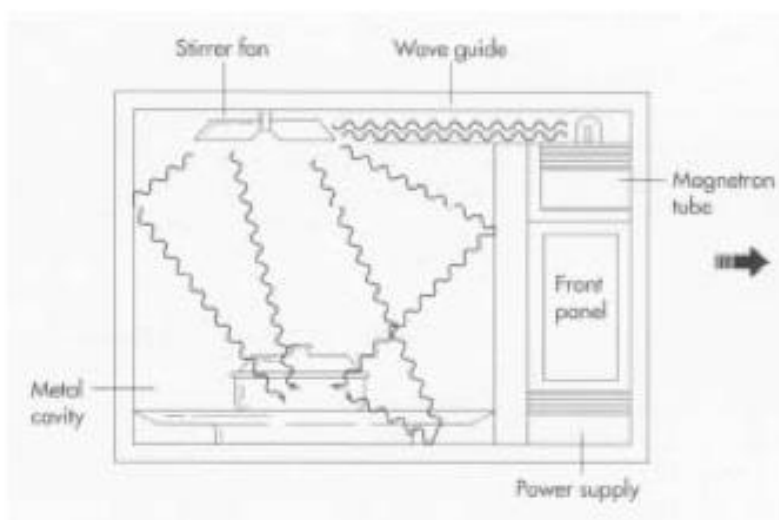
- Δοχεία από τεφλόν
- Θερμόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας
- Ανάμεικτης
- Φούρνος μικροκυμάτων

Καθώς και τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Ισοτροπική μαγνητική σκόνη MQP-B+
- Ρητίνη Epofix (bisphenol-A-(epichlorhydrin), Oxirane, mono[(C12-14-alkyloxy)methyl] derivs)
- Σκληρυντής Epofix (Triethylenetetramine)

### 9.2 Φούρνος Μικροκυμάτων

Ένας τυπικός φούρνος μικροκυμάτων (εικόνα 26), αποτελείται από το τροφοδοτικό, τον πίνακα έλεγχου, έναν μεταλλικό ανεμιστήρα, και φυσικά το magnetron. Τα μικροκύματα τα οποία παράγονται στο magnetron οδηγούνται στον ανεμιστήρα, ο οποίος αποτελείται από μέταλλο και συνεπώς ανακλά τα μικροκύματα στο εσωτερικό του φούρνου, τα τοιχώματα του οποίου είναι και αυτά μεταλλικά και συνεπώς ανακλούν επίσης την ακτινοβολία. Συνεπώς τα μικροκύματα είναι εγκλωβισμένα στο εσωτερικό του φούρνου και παραμένουν εκεί μέχρι να απορροφηθούν από το υλικό.



Εικόνα 27. Διάταξη φούρνου μικροκυμάτων

Ο φούρνος μικροκυμάτων ο οποίος χρησιμοποιήθηκε, έχει μέγιστη ισχύ 900 Watt, με την δυνατότητα ρύθμισης του επιπέδου ισχύος. Είναι γνωστό, ότι η παραγωγή μικροκυμάτων δεν είναι συνεχής αλλά διακοπτόμενη, έτσι ώστε όταν ρυθμίζεται συγκεκριμένος χρόνος λειτουργίας στο μηχάνημα ο πραγματικός χρόνος λειτουργίας ποικίλει με μικρές αποκλίσεις οι οποίες εξαρτώνται από το εάν το μηχάνημα ξεκινάει απευθείας την παραγωγή μικροκυμάτων ή ξεκινάει μετά από μερικά δευτερόλεπτα. Επίσης ο φούρνος μικροκυμάτων έχει εσωτερική επένδυση από κεραμικά υλικά για καλύτερη μόνωση. Τα κεραμικά υλικά είναι γνωστό ότι δεν αλληλεπιδρούν με τα μικροκύματα, και συνεπώς δεν παρεμβάλλονται στο πείραμα.

### **9.3 Πειραματική Προσέγγιση**

Κατά τα πειράματα, αρχικά διερευνήθηκε η διαδικασία σκλήρυνσης της ρητίνης. Στην ρητίνη Eporfix αποτελούμενη από bisphenol-A-(epichlorhydrin), epoxy resin (number average molecular weight  $\leq 700$ ) Oxirane, mono[(C12-14-alkyloxy)methyl], η οποία βρισκόταν σε υγρή μορφή προστέθηκε σε αναλογία όγκων 15 μέρη ρητίνης / 2 μέρη σκληρυντής (Triethylenetetramine), σύμφωνα με τις οδηγίες του παρασκευαστή και ανακατεύθηκε για δύο λεπτά σε πλαστικό δοχείο με προσπάθεια να παραχθούν όσο το δυνατόν λιγότερες φυσαλίδες. Στη συνέχεια, το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για δύο λεπτά. Η ρητίνη λόγω της υψηλής δραστηριότητας του σκληρυντή (γραμμική αμίνη), έχει δυνατότητα σκλήρυνσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε χρόνο 12 ώρες, συνεπώς η επεξεργασία του στον φούρνο μικροκυμάτων γίνεται άμεσα μετά την προσθήκη του σκληρυντή.

Η ρητίνη μοιράζεται σε γυάλινα δοχεία τα οποία δεν εμφανίζουν αλληλεπίδραση με μικροκύματα και τοποθετείται στο κέντρο του φούρνου μικροκυμάτων, εκεί όπου το ηλεκτρικό πεδίο των μικροκυμάτων έχει την μέγιστη τιμή του. Μετά από πειραματικές δοκιμές βρέθηκε ότι ο χρόνος ο οποίος απαιτούντο για να σκληρυνθεί η ρητίνη, είναι 3 λεπτά ακτινοβολήσης σε ισχύ 250 Watt. Για την αποφυγή υπερθέρμανσης της ρητίνης και την συνεπακόλουθη υποβάθμιση του πολυμερούς, η ακτινοβολήση δεν ήταν συνεχόμενη αλλά έγινε για συνολικό διάστημα σε φούρνο 9 λεπτών, με κύκλους ακτινοβολήσης/ηρεμίας (10 δευτερόλεπτα ακτινοβολήση / 20 δευτερόλεπτα ηρεμία). Δοκιμές σε μεγαλύτερη ισχύ από 250 Watt κατέστρεψαν το πολυμερές λόγω ανάπτυξης υψηλής θερμοκρασίας και παρουσίασαν αδυναμία έλεγχου της πορείας της αντίδρασης.

Για την παρασκευή μαγνητικών υλικών, χρησιμοποιήθηκε σκόνη MQP-B+. Στην σκόνη προστέθηκε ρητίνη παρασκευασμένη με την διαδικασία η οποία περιγράφηκε ανωτέρω σε αναλογίες 75-80-85-90-95 % w/w. Η διαδικασία παρασκευής ρητίνης και ανάμειξης με την μαγνητική σκόνη έγινε από την αρχή για κάθε αναλογία ώστε η μετέπειτα διεργασία σκλήρυνσης να πραγματοποιηθεί χωρίς να έχει περάσει σημαντικός χρόνος και να έχει προχωρήσει η διαδικασία σκλήρυνσης της ρητίνης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ομογενοποίηση της ρητίνης και της

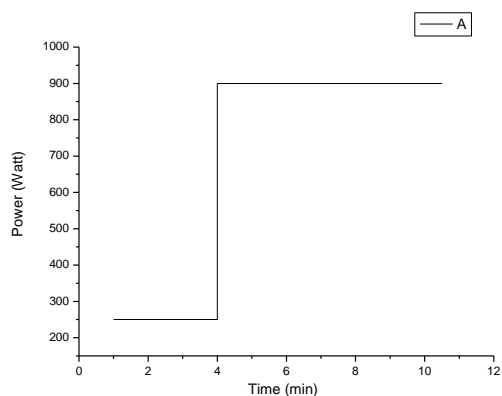
μαγνητικής σκόνης έγινε σε έναν αναμείκτη για 2 λεπτά με ταχύτητα περιστροφής του αναμείκτη 1.000 στροφές ανά λεπτό. Στην συνέχεια, το ομογενοποιημένο μείγμα ρητίνης και μαγνητικής σκόνης τοποθετήθηκε σε καλούπι από τεφλόν και υπέστη ελαφρά συμπίεση για να αποκτήσει το σχήμα του καλουπιού. Σε δοκιμές όπου η πίεση που ασκείται στο καλούπι ήταν σημαντική, παρατηρήθηκε εκροή ρητίνης από τις συνδέσεις μεταξύ των ‘αρσενικών’ και των ‘θηλυκών’ τμημάτων του καλουπιού, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η επιθυμητή αναλογία ρητίνης / μαγνητικής σκόνης, κάτι το οποίο δεν ήταν επιθυμητό. Το καλούπι τοποθετούνταν στον φούρνο μικροκυμάτων στο κέντρο της διάταξης.

Για την σκλήρυνση της ρητίνης ακολουθήθηκε διαφορετικό πρόγραμμα ανάλογα με την περιεκτικότητα σε μαγνητική σκόνη. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του ποσοστού της μαγνητικής σκόνης, αυξανόταν ο χρόνος ακτινοβολήσης του δείγματος ώστε να επιτευχθεί σκλήρυνση και μηχανική αντοχή. Επίσης, για ποσοστά μαγνητικής σκόνης πάνω από 60% w/w ήταν αναγκαίο να αυξηθεί η ισχύς του φούρνου στα 900 Watt αντί για τα 250 Watt που ήταν αρκετά για την σκλήρυνση της καθαρής ρητίνης. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι για ποσοστά μαγνητικής σκόνης κάτω από 75% w/w, είχαμε φαινόμενα βαρυτικής κατακάθισης του υλικού και μερικού διαχωρισμού φάσεων μαγνητικής σκόνης/ ρητίνης.

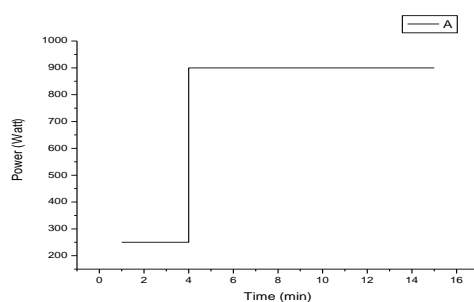
Το πρόγραμμα ακτινοβολήσης το οποίο εφαρμόστηκε ήταν 7 λεπτά και 30 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης σε ισχύ 900 Watt για περιεκτικότητες σε μαγνητική σκόνη 75 και 80 % w/w. Για την αποφυγή υπερθέρμανσης του δείγματος η ακτινοβολήση έγινε για συνολικό χρόνο σε φούρνο 15 λεπτά, σε κύκλους ακτινοβολήσης ηρεμίας (15 δευτερόλεπτα ακτινοβολήσης / 15 δευτερόλεπτα ηρεμίας). Για περιεκτικότητες σε μαγνητική σκόνη 85-95% w/w είχαμε ακτινοβολήση για 12 λεπτά σε ισχύ 900 Watt με κύκλους ακτινοβολήσης/ηρεμίας αρχικά 1 λεπτό ακτινοβολήση και 30 δευτερόλεπτα ηρεμία, μετά 2 λεπτά ακτινοβολήση και 30 δευτερόλεπτα ηρεμία, και τέλος τρεις φορές για 3 λεπτά ακτινοβολήση και 30 δευτερόλεπτα ηρεμία.

Ακόμα και με την μικρή πίεση η οποία ασκήθηκε στο καλούπι, ποσότητα ρητίνης εξωθήθηκε στις συνδέσεις μεταξύ των ‘θηλυκών’ και ‘αρσενικών’ κομματιών του καλουπιού. Συνεπώς πριν την εφαρμογή του προγράμματος ακτινοβολήσης για το μείγμα ρητίνης/μαγνητικής σκόνης το οποίο περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, ήταν αναγκαία η εφαρμογή του προγράμματος ακτινοβολήσης για καθαρή ρητίνη. Ειδάλλως υπήρχε πρόβλημα υπερθέρμανσης της ρητίνης και καταστροφή του δείγματος και του καλουπιού. Στις περιπτώσεις που η πίεση του δείγματος στο καλούπι οδηγούσε σε ανομοιογένειες στην σύσταση του υλικού, και ανομοιομορφία στην κατανομή της ρητίνης, υπήρχε μεγάλη δυσκολία έλεγχου της αντίδρασης και συχνά το δείγμα καταστρεφόταν λόγω υπερθέρμανσης της ρητίνης. Στην εικόνα 27, παρουσιάζονται συνοπτικά οι

χρόνοι ακτινοβολήσης για διάφορες περιεκτικότητες σε μαγνητική σκόνη, και η ισχύς ακτινοβολήσης.



Program for microwave curing of magnets with 75, 80% w/w magnetic powder



Program for microwave curing of magnets with 85, 90, 95% w/w magnetic powder

### Εικόνα 28. Πρόγραμμα ακτινοβολήσης σε φούρνο μικροκυμάτων

Για την παρατήρηση της θερμοκρασίας της ρητίνης, χρησιμοποιήθηκε ένα θερμόμετρο υπερύθρων. Η θερμοκρασία των δειγμάτων κατά την το πέρας της ακτινοβολήσης, υπολογίστηκε ότι ήταν μεταξύ 65 - 80 °C.



## Βιβλιογραφία

1. Effects of Liquid Polymer on the Magnetic Properties of Nd – Fe – B Plastic Magnets, M. Gjoka, E. Gjoka, V. Kouvelos, D. Niarchos, Proceeding of the 21<sup>th</sup> Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications
2. Dielectric studies of three epoxy resin systems during microwave cure, Liming Zonga, Leo C. Kempelb, Martin C. Hawley, Polymer 46 (2005) 2638–2645
3. Mechanical and morphological properties of fly ash/epoxy composites using conventional thermal and microwave curing methods, T. Chaowasakoo, N. Sombatsompop, Composites Science and Technology 67 (2007) 2282–2291

## 10 Πειραματικά Αποτελέσματα

### 10.1 Πυκνότητα

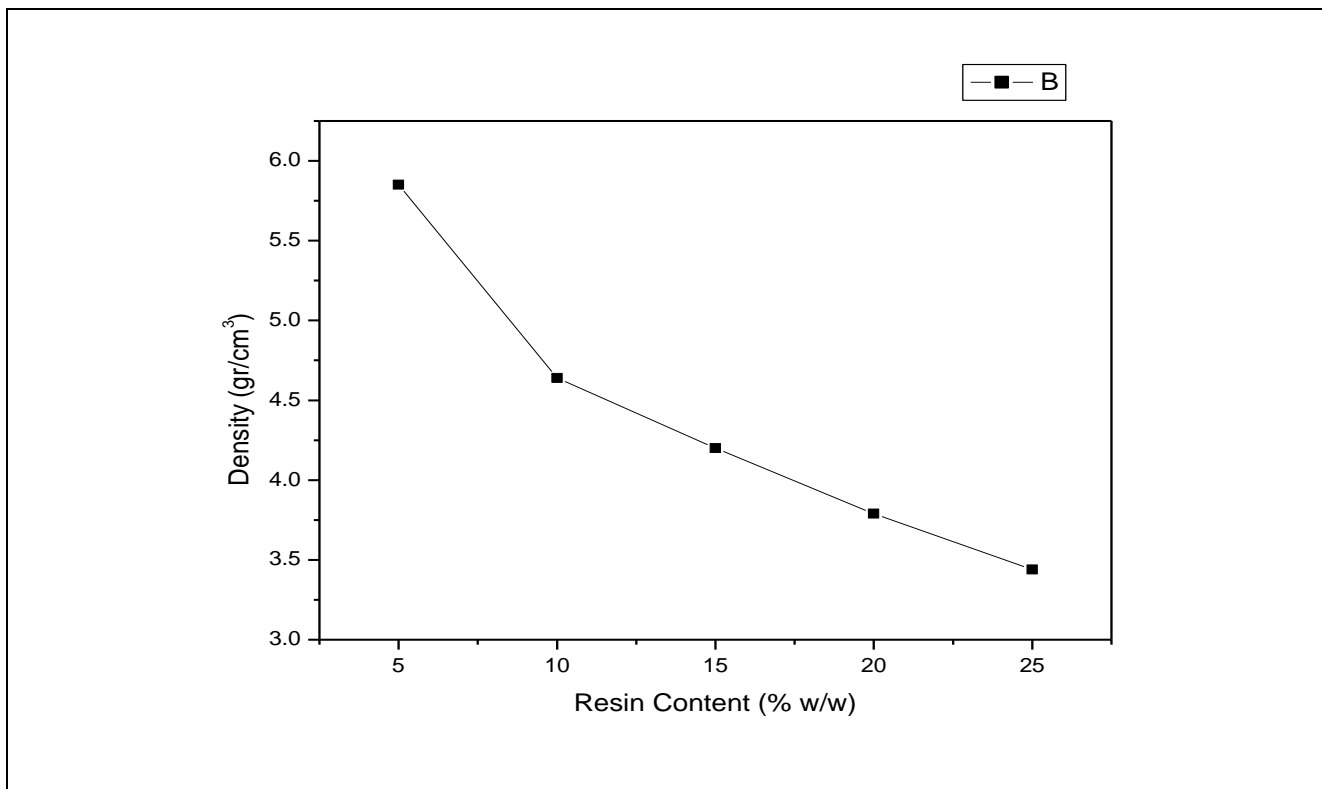
Με την χρήση της πυκνομετρίας ηλίου, μετρήθηκε η πυκνότητα στα δείγματα. Με την τεχνική αυτή λαμβάνονται υπόψη οι ανοιχτοί πόροι, είναι αδύνατο όμως να υπολογισθεί η συνεισφορά των κλειστών πόρων. Συνεπώς, αν και η μέθοδος έχει μεγάλη ακρίβεια, λόγω των παραπάνω, υπεισέρχονται σφάλματα στις μετρήσεις.

Τα στοιχεία των πειραματικών δειγμάτων μας, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 4.

Πίνακας 4. Πυκνότητα δειγμάτων ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ρητίνη

Δείγμα	Περιεκτικότητα ρητίνης % (w/w)	Πυκνότητα (gr/cm <sup>3</sup> )
S1	5	5,85
S2	10	4,64
S3	15	4,2
S4	20	3,79
S5	25	3,44

Η πυκνότητα της μαγνητικής σκόνης ήταν 7,63 gr/cm<sup>3</sup>, ενώ της ρητίνης ήταν 1,2 gr/cm<sup>3</sup>. Παρατηρούμε ότι έχουμε μείωση της πυκνότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας του δείγματος σε ρητίνη λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας της σε σχέση με το μαγνητικό υλικό, και της αθροιστικής επίδρασης της πυκνότητας του κάθε μέσου στην τελική πυκνότητα του υλικού. Δεν καταφέραμε να προσεγγίσουμε την μέγιστη πυκνότητα η οποία παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία για περιεκτικότητες ε ρητίνη της τάξεως του 5% (w/w) κάτι το οποίο ερμηνεύεται με το γεγονός ότι δεν συμπιέσαμε το υλικό, αλλά οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν είναι σε συμφωνία με τις τιμές οι οποίες παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία η οποία δείχνει παρόμοιες τάσεις [1].



Εικόνα 29. Επίδραση της περιεκτικότητας σε ρητίνη στην πυκνότητα του υλικού

## 10.2 Μαγνητικές Ιδιότητες

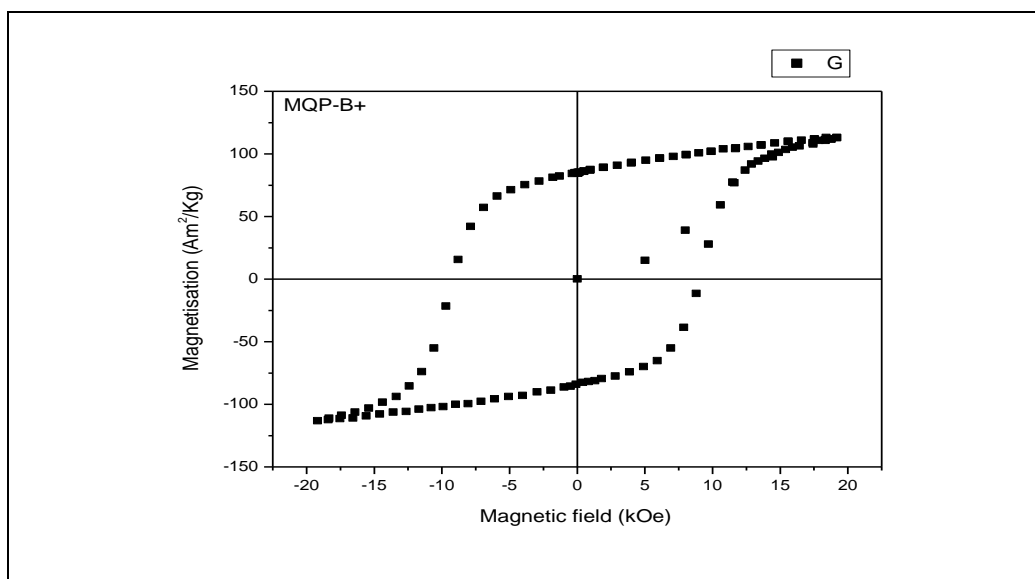
Για την εύρεση των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών χρησιμοποιήθηκε ένα μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM). Από τις μετρούμενες ιδιότητες μελετήσαμε την μαγνήτιση κόρου ( $M_s$ ), την παραμένουσα μαγνήτιση ( $M_r$ ), το ενεργειακό γινόμενο  $(B \cdot H)_{\max}$ , και το συνεκτικό πεδίο του υλικού ( $H_c$ ). Λόγω της δυνατότητας του μαγνητόμετρου να εφαρμόζει πεδίο μέχρι 20 kOe, το υλικό μας είναι δυνατόν να μην φτάσει στην πλήρη μαγνήτιση κόρου, για αυτό τα loop δεν έχουν την ιδανική θεωρητική μορφή.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τις μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων με διαφορετικό ποσοστό ρητίνης κατά βάρος.

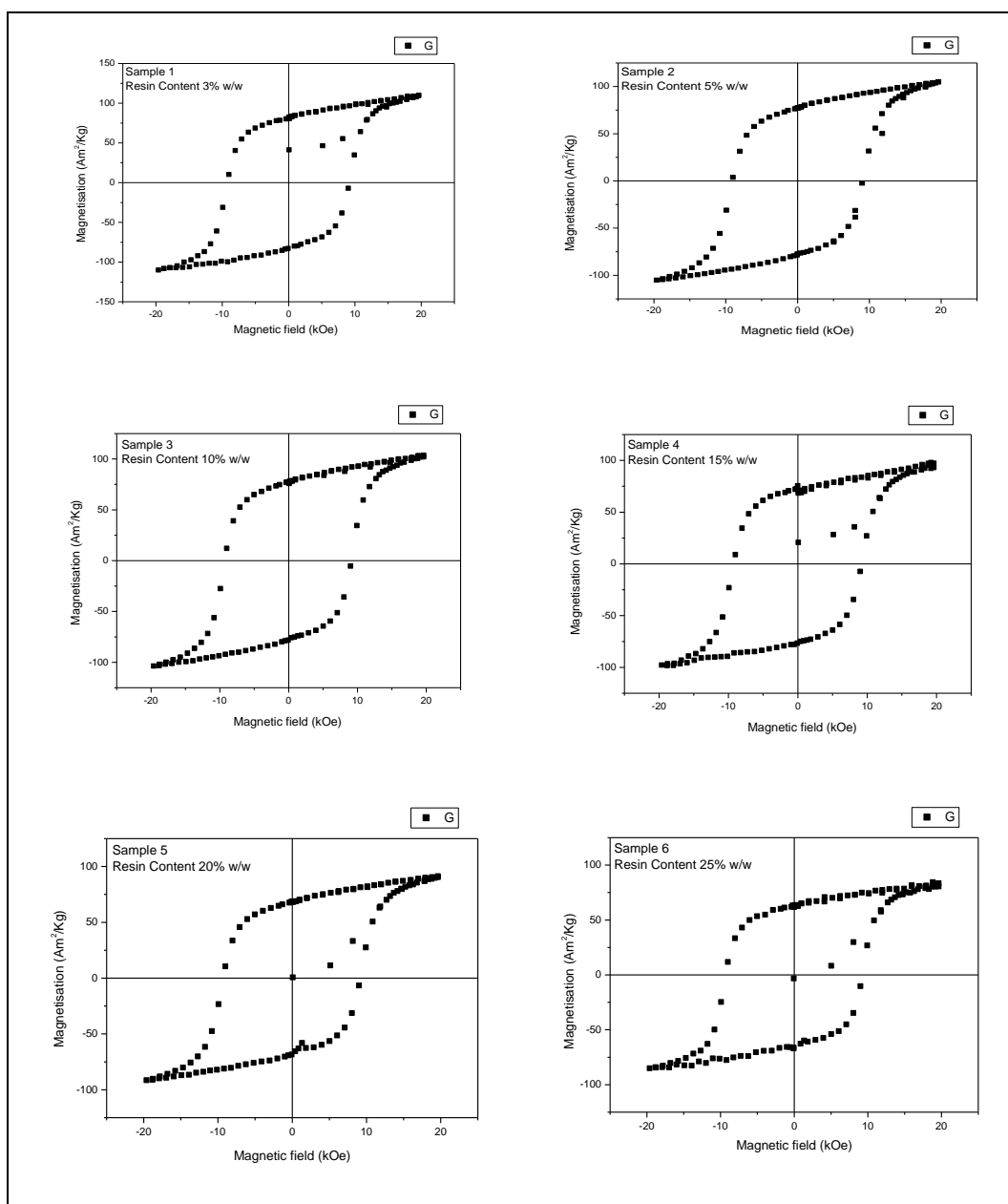
Πίνακας 5 : Μαγνητικές ιδιότητες υλικών

Δείγμα	Περιεκτικότητα ρητίνης % (w/w)	$M_s$	$M_r$	$(BH)_{max}$	$H_c$
<b>MQP-B+</b>	0	113.14	85.1	122-128	9
<b>S1</b>	3	110.05	82.3	36.01	9
<b>S2</b>	5	105.05	78.1	32.51	9
<b>S3</b>	10	103.7	75.5	26.31	9
<b>S4</b>	15	98.26	73.4	20.27	9
<b>S5</b>	20	91.4	68.5	13.15	9
<b>S6</b>	25	85.05	63.3	9.93	9

Στις παρακάτω εικόνες 30 και 31, παρουσιάζονται οι βρόγχοι υστέρησης για τα δείγματα, όπως και για το αρχικό καθαρό μαγνητικό υλικό:



Εικόνα 30. Βρόγχος υστέρησης καθαρής σκόνης MQP-B+

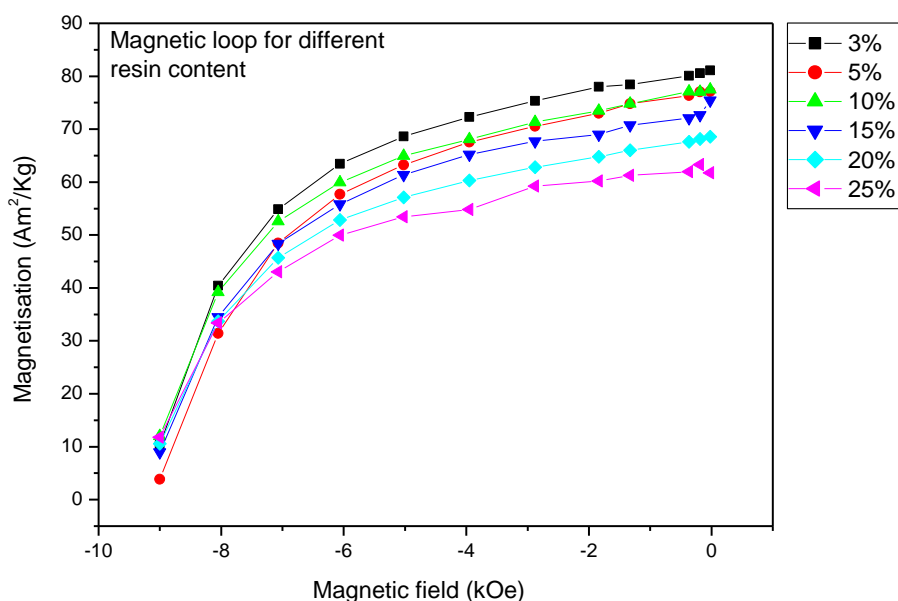


**Εικόνα 31. Βρόγχοι υστέρησης για διαφορετικές συγκεντρώσεις ρητίνης**

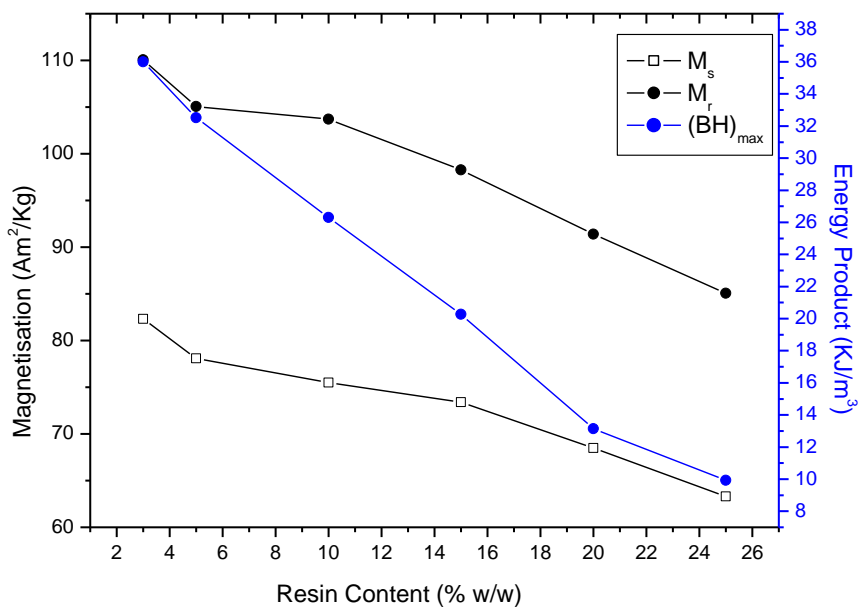
Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι έχουμε βρόγχους υστέρησης με ίδια μορφή, αλλά με μειωμένες τιμές μαγνήτισης σε όλο το εύρος των τιμών του πεδίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι το μαγνητόμετρο μετράει την μαγνήτιση της συνολικής μάζας του δείγματος, η οποία είναι μικρότερη από την μαγνήτιση υλικού ίδιας μάζας η οποία δεν περιέχει καθόλου μη μαγνητική ρητίνη. Έτσι, η τελική μαγνήτιση (emu/gr υλικού) είναι μειωμένη από αυτήν ενός μαγνήτη χωρίς την παρουσία μη μαγνητικής ουσίας. Έτσι η μαγνήτιση κόρου αλλά και η παραμένουσα μαγνήτιση μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ρητίνη, καθώς υπολογίζονται ανά γραμμάριο συνολικού υλικού.

Επίσης, όπως φαίνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα, επηρεάζεται και το ενεργειακό γινόμενο, το οποίο ουσιαστικά λαμβάνεται με τον υπολογισμό του μέγιστου ορθογωνίου εμβαδού στο δεύτερο τεταρτημόριο του μαγνητικού βρόγχου. Το ενεργειακό γινόμενο επηρεάζεται επίσης από την πυκνότητα του υλικού η οποία υπεισέρχεται στους υπολογισμούς. Οι τιμές του ενεργειακού γινομένου είναι αναμενόμενες, καθότι σε μαγνητικά υλικά πολυμερικής μήτρας το ενεργειακό γινόμενο συνήθως είναι περίπου το 30-35 % του πυροσυσσωματωμένου υλικού. Σε μεγάλες περιεκτικότητες ρητίνης (μεγαλύτερες από 15 % w/w), έχουμε πολύ μικρό ενεργειακό γινόμενο για αυτό το είδος των μαγνητών.

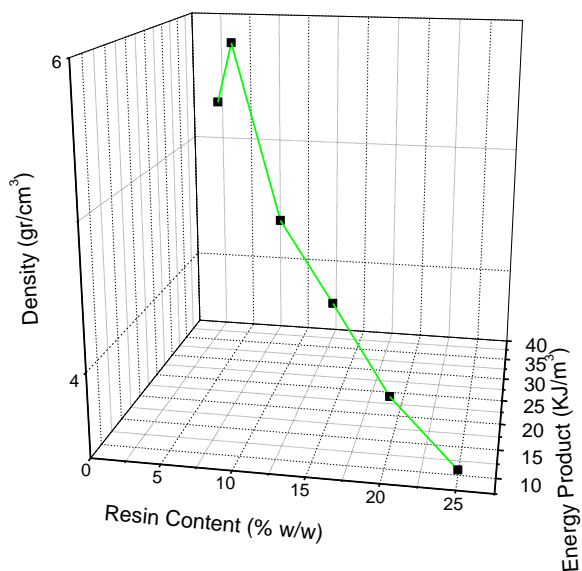
Παρατηρείται επίσης ότι το συνεκτικό πεδίο παραμένει σταθερό και ίσο με το συνεκτικό πεδίο της μαγνητικής κόνεως. Το συνεκτικό πεδίο, είναι μία εγγενής ιδιότητα του μαγνητικού υλικού και δεν επηρεάζεται από την παρουσία της ρητίνης. Μόνο πιθανή υποβάθμιση της μαγνητικής σκόνης θα είχε δυσμενή επίδραση στο συνεκτικό πεδίο. Τέλος οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν είναι σε συμφωνία με τις τιμές οι οποίες παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία, η οποία δείχνει παρόμοιές τάσεις [1], [2], [3], [4].



**Εικόνα 32. Τμήμα του βρόγχου υστέρησης για διαφορετικές περιεκτικότητες σε ρητίνη**



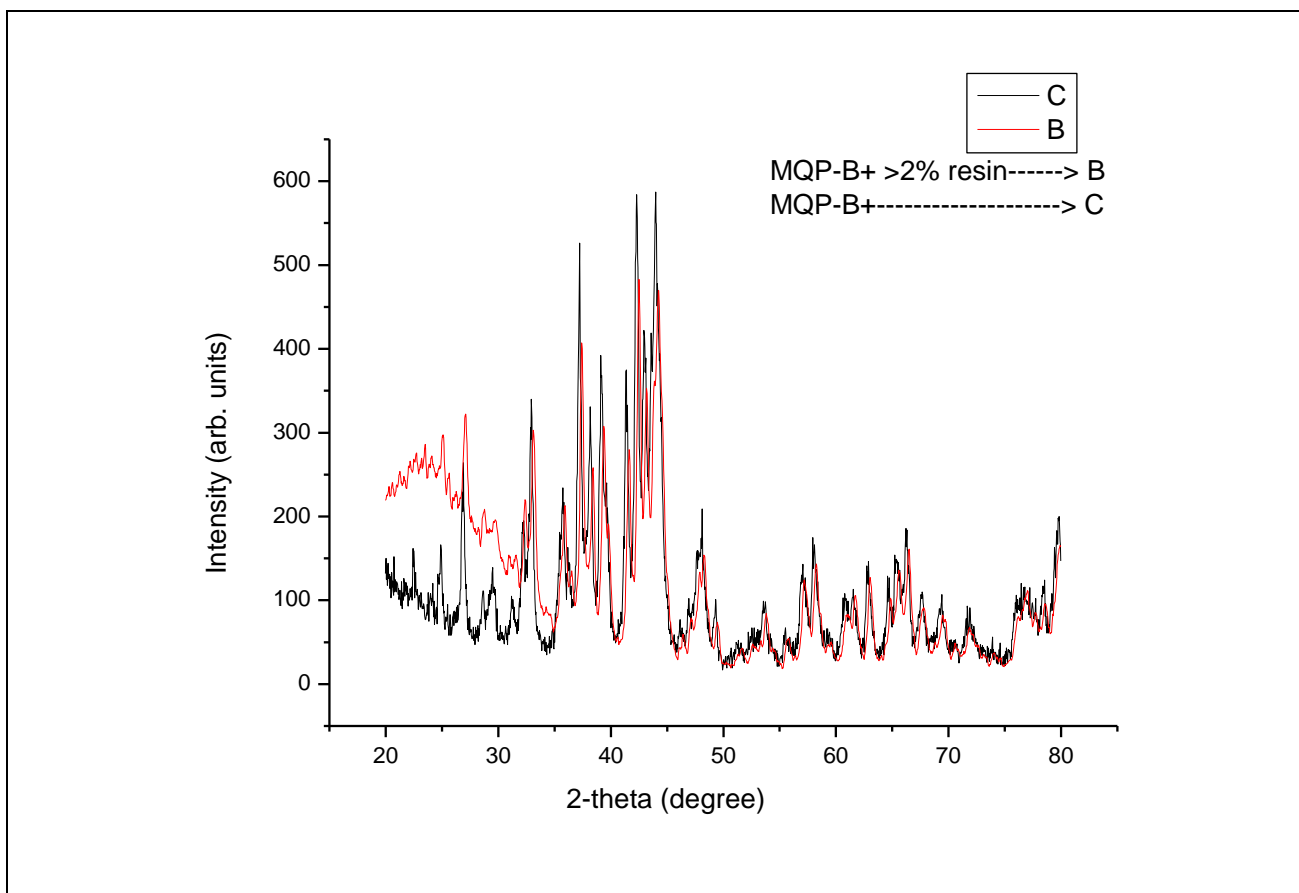
Εικόνα 33. Επίδραση της περιεκτικότητας σε ρητίνη στις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού



Εικόνα 34. Επίδραση της περιεκτικότητας σε ρητίνη στην πυκνότητα και στο ενεργειακό γινόμενο του υλικού

### 10.3 Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Τα περιθλασιογράμματα ακτινών X ελήφθησαν για να διαπιστωθεί ότι κατά την επεξεργασία δεν έχει υποβαθμιστεί η μαγνητική σκόνη. Παρατηρήθηκε ότι όντως δεν είχαμε υποβάθμιση του υλικού. Οι μετρήσεις έγιναν σε εύρος από 20° μέχρι 80°.



Εικόνα 35. Περιθλασιόγραμμα καθαρής μαγνητικής σκόνης και δείγματος μετά από επεξεργασία

### 10.4 Μηχανικές Ιδιότητες

Για τον υπολογισμό των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιήθηκε μηχάνημα Instron, και ακολουθήθηκε καταπόνηση του δείγματος με ρυθμό 0.1 mm/λεπτό για την δοκιμή κάμψης τριών σημείων και ρυθμός 0.5 mm/λεπτό για την δοκιμή θλίψης. Για την δοκιμή κάμψης λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών για τρία δείγματα με ίδιες περιεκτικότητες σε ρητίνη.

Τα δεδομένα των δειγμάτων για το πείραμα, παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 6 και 7.

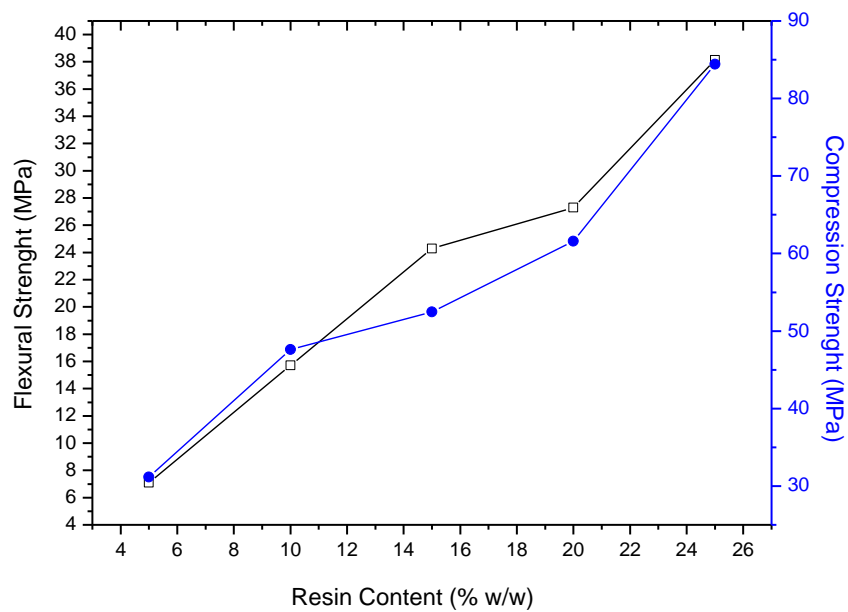


Πίνακας 6. Αντοχή σε κάμψη, δειγμάτων

Περιεκτικότητα σε ρητίνη % (w/w)	S1 φορτίο (MPa)	S2 φορτίο (MPa)	S3 φορτίο (MPa)	Μέσος όρος φορτίου (MPa)
5	7.62	8.96	4.69	7.09
10	15.04	13.91	18.18	15.71
15	16.31	26.96	26.57	24.28
20	30.75	22.01	29.15	27.3
25	32.96	36.17	44.28	38.13

Πίνακας 7. Αντοχή σε θλίψη

Περιεκτικότητα ρητίνης % (w/w)	Φορτίο (MPa)
5	31.15
10	47.61
15	52.47
20	61.6
25	84.43

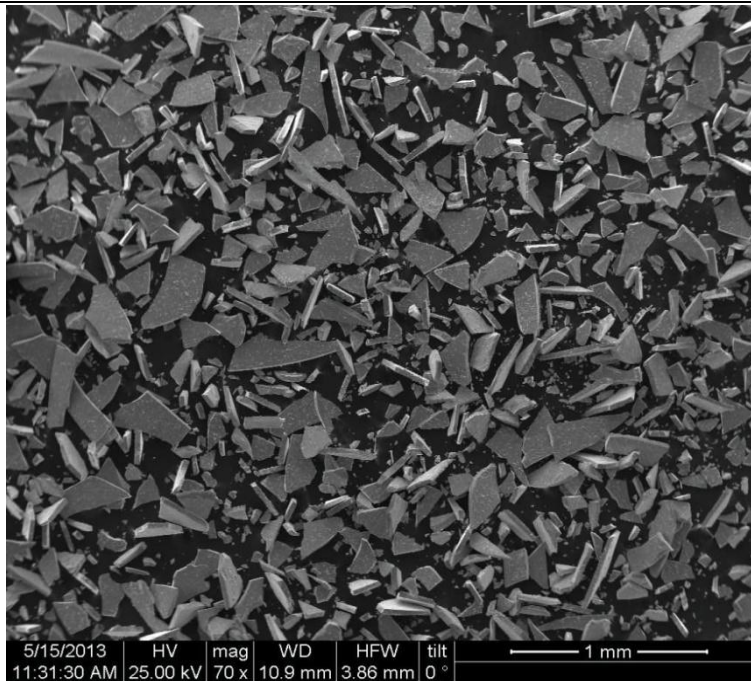


Εικόνα 36. Επίδραση της περιεκτικότητας σε ρητίνη στις μηχανικές ιδιότητες

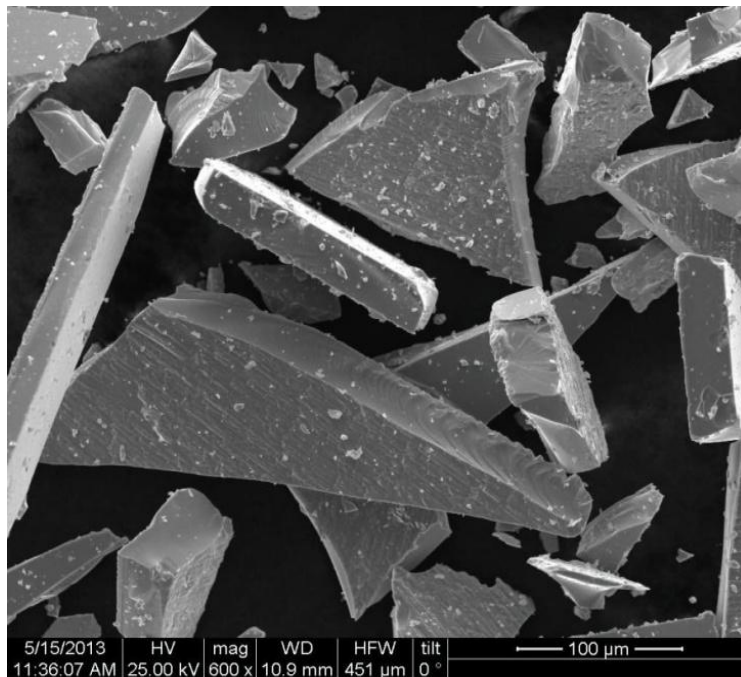
Παρατηρήθηκε, ότι το υλικό μας εμφάνιζε ανώτερες μηχανικές ιδιότητες με μεγαλύτερα ποσοστά ρητίνης. Αυτό είναι ένα λογικό αποτέλεσμα καθώς όπως θα φανεί και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, σε μεγαλύτερα ποσοστά ρητίνης έχουμε καλύτερη περιτύλιξη των κόκκων της μαγνητικής σκόνης από την ρητίνη η οποία αποτελεί και ένα πιο συνεχές μέσο. Έτσι με μείωση της ρητίνης δεν έχουμε τόσο καλή περιτύλιξη των κόκκων, έχουμε μείωση του ποσοστού της πολυμερικής μήτρας, πιθανή δημιουργία ανομοιογενειών στην σύσταση του υλικού που υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες, και συνεπώς απώλεια μηχανικών αντοχών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων τείνουν να σταθεροποιηθούν σε μεγάλες περιεκτικότητες σε μαγνητική σκόνη (90 + % w/w), κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στα δείγματά μας, τα οποία δείγματα εξάλλου σε περιεκτικότητες 90, 95 % σε μαγνητική σκόνη, ήταν εμφανώς ψαθυρά. Επίσης η μεγάλη διακύμανση τιμών αντοχής σε κάμψη παρατηρήθηκε και στην βιβλιογραφία [2], [3], [4].

#### ***10.4 Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)***

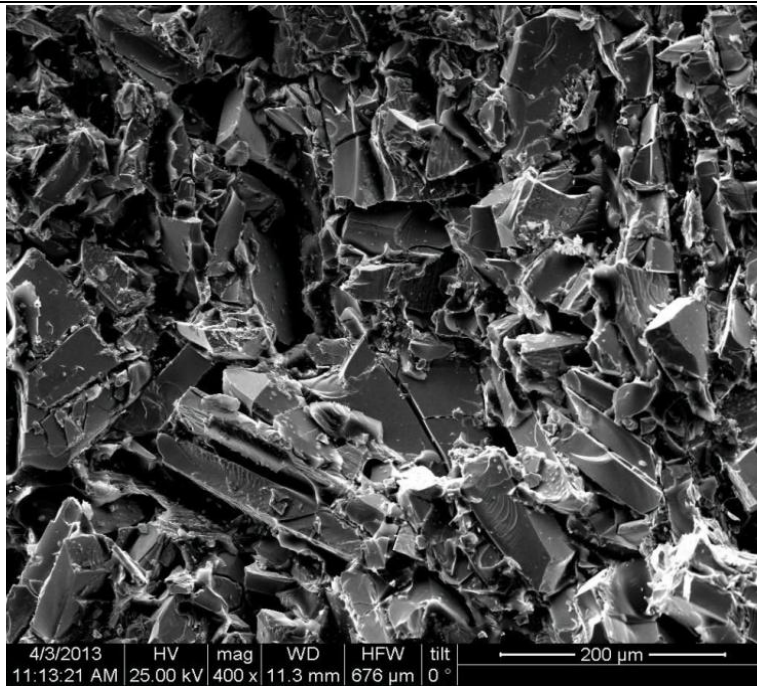
Μια ακόμη τεχνική χαρακτηρισμού πραγματοποιήθηκε προκειμένου να έχουμε σαφή εικόνα της μορφολογίας των δειγμάτων μας. Τα δείγματά μας, ήταν κομμάτια από τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να εκτελεστούν οι δοκιμές για την εύρεση μηχανικών ιδιοτήτων και υποβλήθηκαν στην διαδικασία της επιχρύσωσης ώστε να μπορούν να μελετηθούν στο μικροσκόπιο. Ακολουθούν φωτογραφίες από τα υλικά:



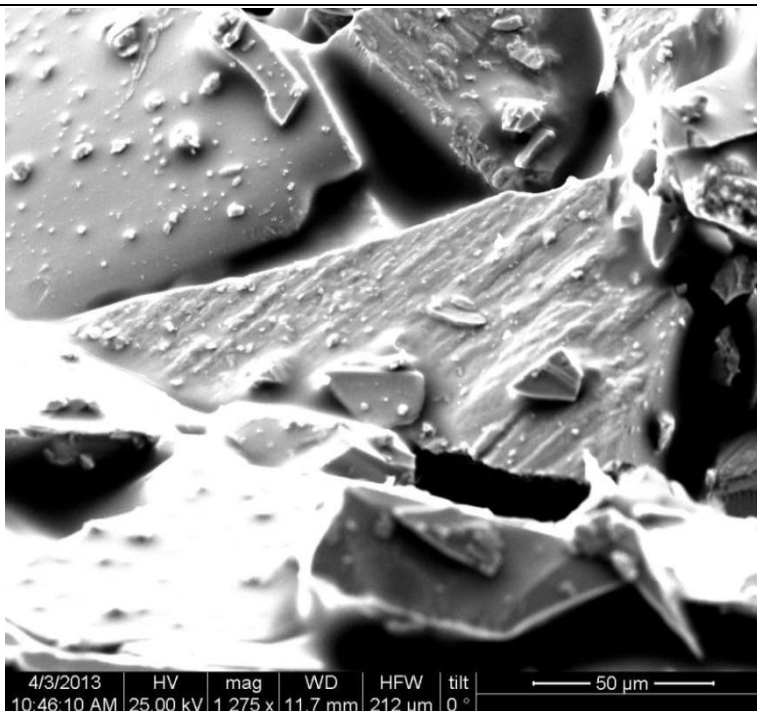
Εικόνα 37. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για κόκκους μαγνητικής σκόνης MQP-B+ σε μεγέθυνση 70x



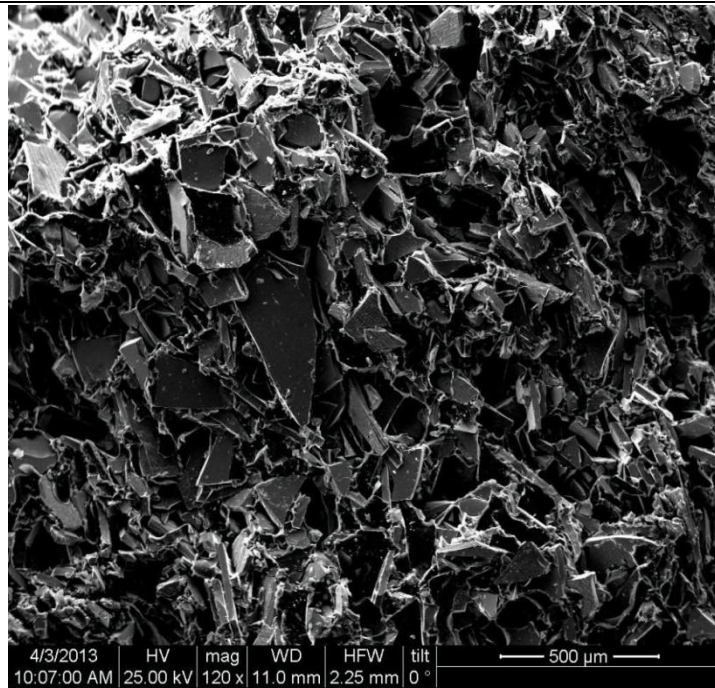
Εικόνα 38. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για κόκκους μαγνητικής σκόνης MQP-B+ σε μεγέθυνση 600x



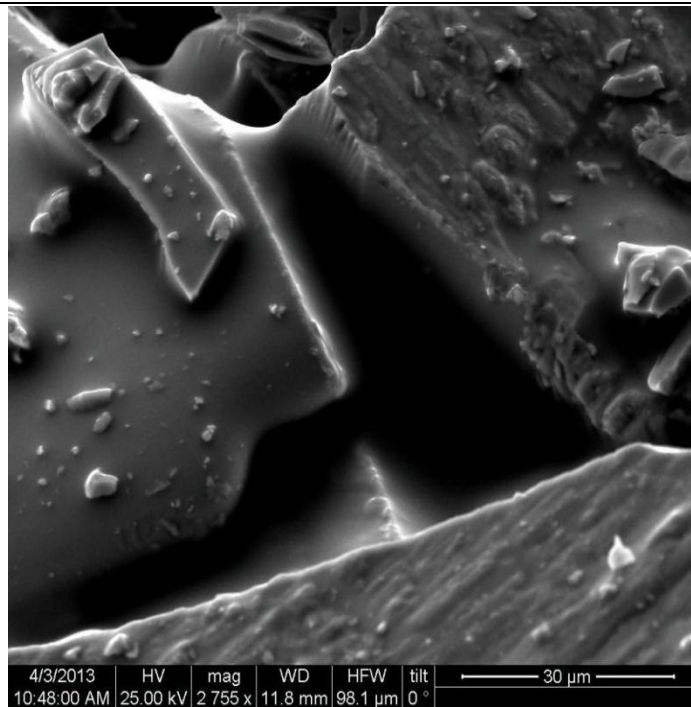
**Εικόνα 39.** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 3% σε μεγέθυνση 500x



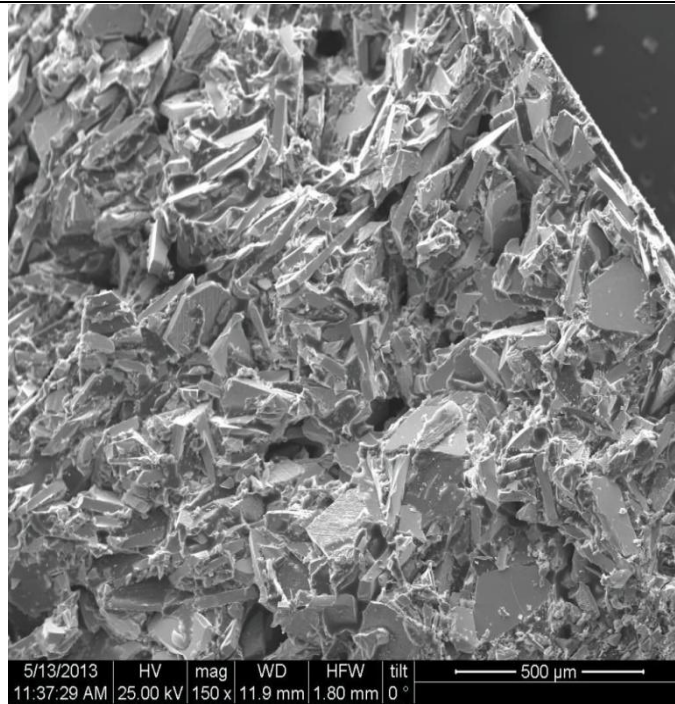
**Εικόνα 40.** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 3% σε μεγέθυνση 1275x



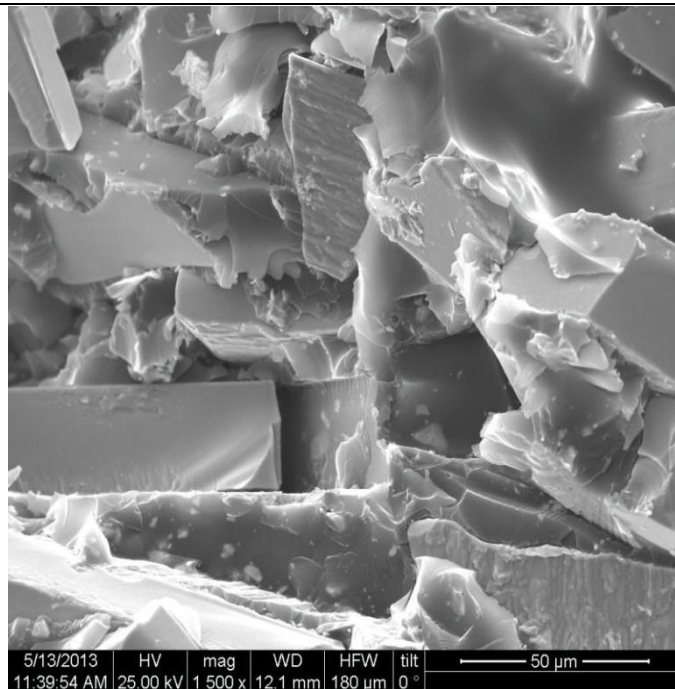
**Εικόνα 41. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 5% σε μεγέθυνση 120x**



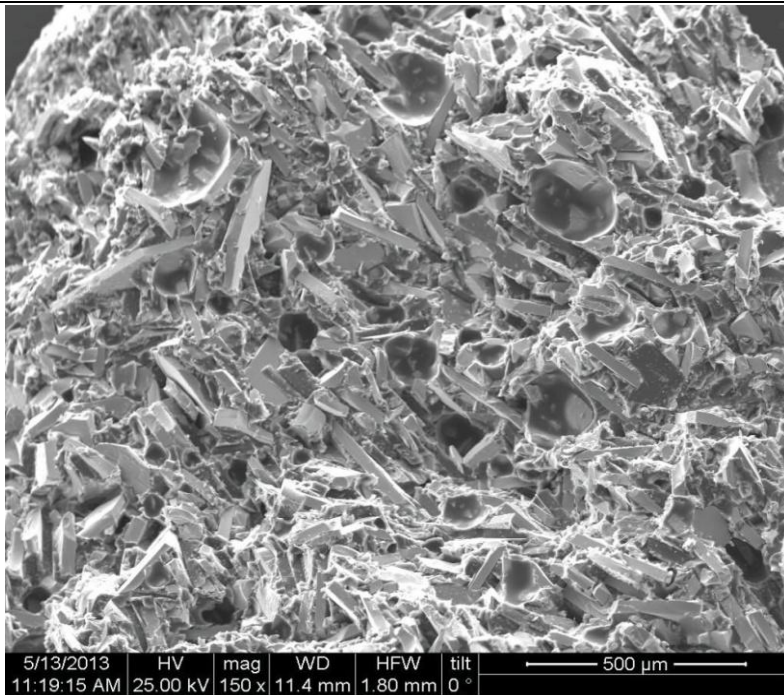
**Εικόνα 42. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 5% σε μεγέθυνση 2755x**



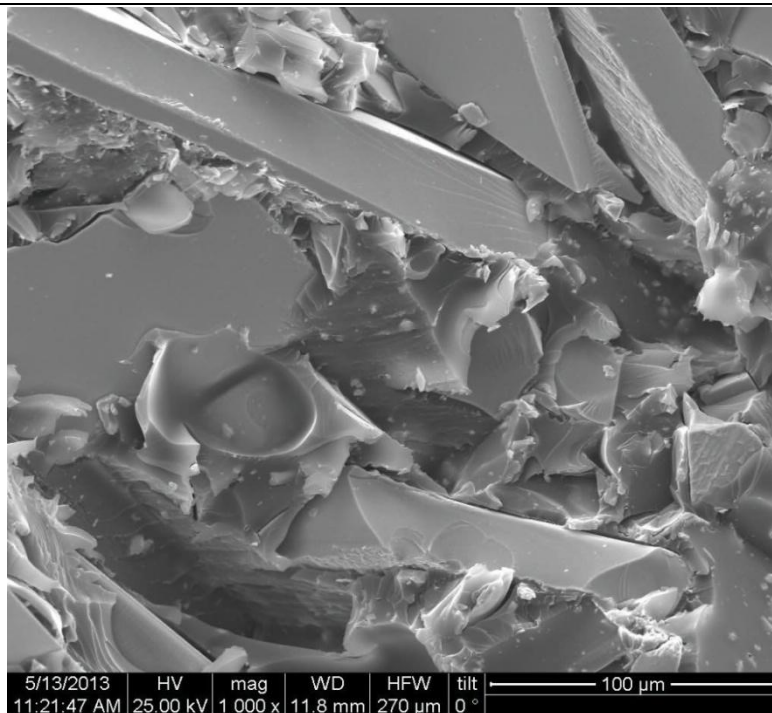
**Εικόνα 43. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 10% σε μεγέθυνση 150x**



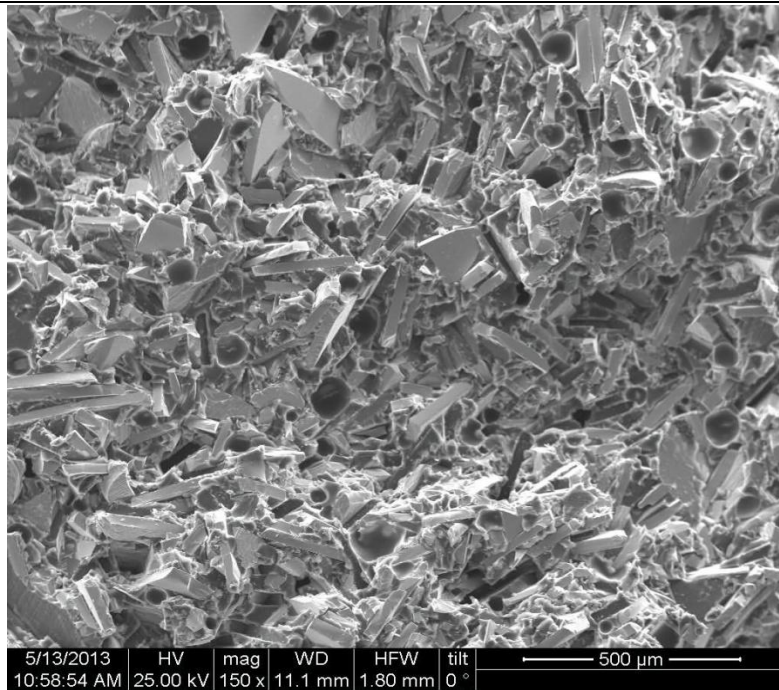
**Εικόνα 44. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 10% σε μεγέθυνση 1500x**



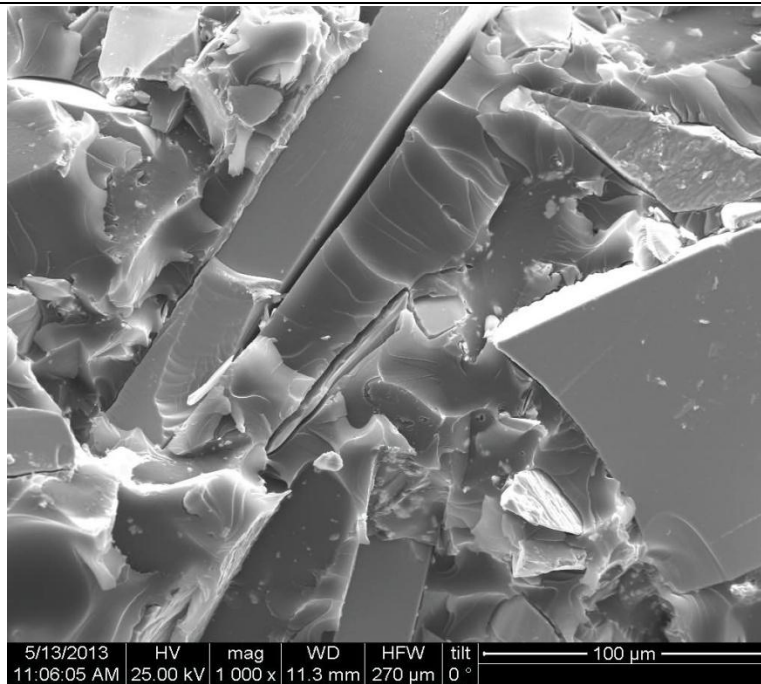
**Εικόνα 45. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 15% σε μεγέθυνση 150x**



**Εικόνα 46. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 15% σε μεγέθυνση 1000x**

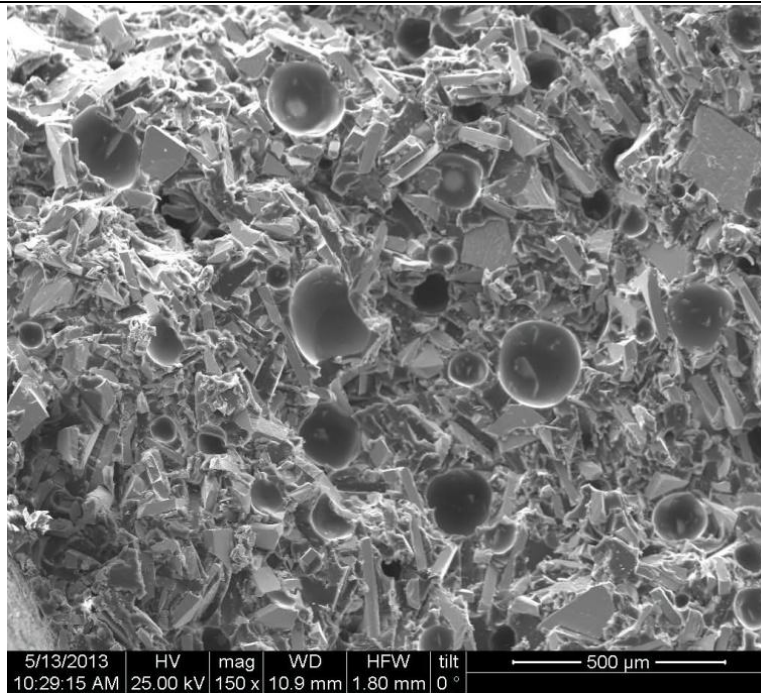


**Εικόνα 47. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 20% σε μεγέθυνση 150x**

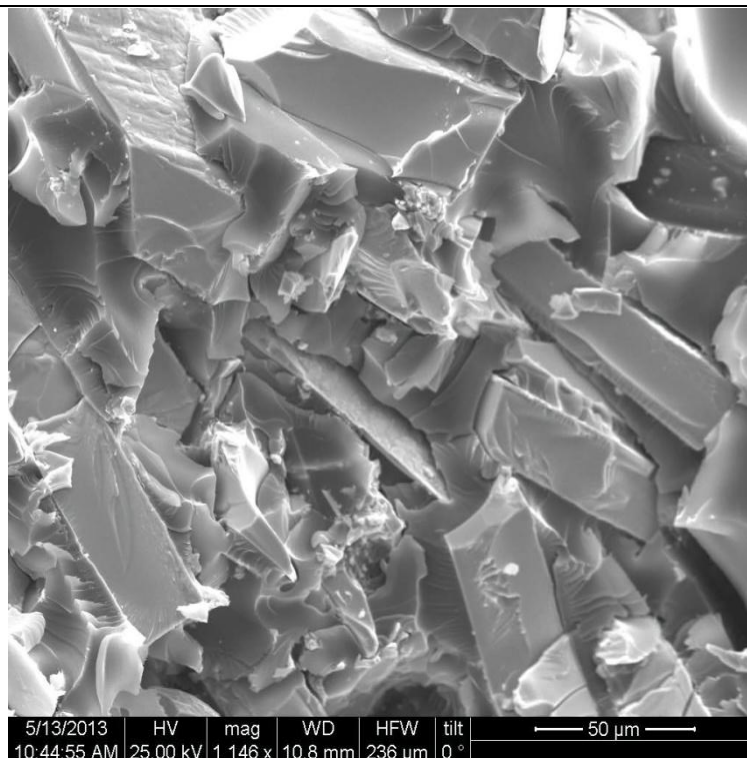


**Εικόνα 48. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 20% σε μεγέθυνση 1000x**





**Εικόνα 48. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 25% σε μεγέθυνση 150x**



**Εικόνα 50. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για υλικό με περιεκτικότητα σε ρητίνη 25% σε μεγέθυνση 1150x**

Από τις παραπάνω εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, παρατηρούμε ότι έχουμε περιτύλιξη κόκκων (σκούρες περιοχές) από ρητίνη (ανοιχτόχρωμες περισσότερο λείες περιοχές), σε κάθε περιεκτικότητα. Παρόλα αυτά είναι εμφανές ότι το στρώμα ρητίνης γύρω από τον κάθε κόκκο είναι τόσο παχύτερο, όσο και πιο ομοιόμορφο, καθώς η συνολική περιεκτικότητα σε ρητίνη αυξάνεται.

Επίσης σε περιεκτικότητες σε ρητίνη 25 – 15 % κατά βάρος, παρατηρούνται και συνεχείς περιοχές καθαρής ρητίνης ανάμεσα στους κόκκους του μαγνητικού υλικού. Ακόμα σε αυτές τις περιεκτικότητες έχουμε και την παρουσία φυσαλίδων στο υλικό που πιθανώς έχουν δημιουργηθεί κατά την ανάμειξη της μαγνητικής σκόνης με την ρητίνη. Σε χαμηλότερες περιεκτικότητες ρητίνης κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται. Γενικώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η περιτύλιξη των κόκκων είναι ικανοποιητική για περιεκτικότητες ρητίνης μέχρι 15 % κατά βάρος. Κάτω από αυτή την περιεκτικότητα, έχουμε μία περιτύλιξη ανεπαρκούς πάχους αλλά και εμφανώς μικρότερο ποσοστό πολυμερικής μήτρας στο πολυμερές [2], [3], [4].

## Βιβλιογραφία

1. Effects of Liquid Polymer on the Magnetic Properties of Nd – Fe – B Plastic Magnets, M. Gjoka, E. Gjoka, V. Kouvelos, D. Niarchos, Proceeding of the 21<sup>th</sup> Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications
2. Mechanical and Magnetic Properties of Composite Materials with Polymer Matrix, A. Grujić, N. Talić, D. Stojanović, J. Stajić-Trošić, Z. Burzić, Lj. Balanović and R. Aleksić, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 46 (1) B (2010) 25 – 32
3. Effect of process on the magnetic and mechanical properties of Nd Fe–B bonded magnets, X.H. Zhang, W.H. Xiong, Y.F. Li, N. Song, *Materials and Design* 30 (2009)
4. Magnetic and Dynamic Mechanical Properties of Nd-Fe-B Composite Materials with Polymer Matrix, Aleksandar Grujić, Jasna Stajić-Trošić, Mirko Stijepović, Jasmina Stevanović and Radoslav Aleksić

## **11 Γενικά Συμπεράσματα – Προτάσεις**

### **11.1 Γενικά Συμπεράσματα**

Στα τελικά μας συμπεράσματα, αξίζει να σημειωθεί πως για πρώτη φορά έγινε χρήση μικροκυμάτων για να παρασκευασθεί πλαστικοποιημένος μαγνήτης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ιδιότητες του τελικού μαγνήτη είναι ανάλογες με τις ιδιότητες οι οποίες επιτυγχάνονται με άλλες τεχνικές, καθώς τόσο οι μηχανικές και μαγνητικές ιδιότητες, όσο και μορφολογία του υλικού όπως αυτή αποτυπώθηκε από το SEM είναι παρόμοιες με τις «κλασσικές» τεχνικές.

Επιπλέον η προτεινόμενη τεχνική επιτρέπει την κατασκευή πλαστικοποιημένων μαγνητών σε πάχη πολύ μεγαλύτερα από τη συμβατικές μεθόδους και σε χρόνους πολύ μικρότερους χρόνους, καθόσον η θέρμανση είναι ομοιόμορφη σε όλο το πάχος- volumetric heating - και όχι με θερμική αγωγή.

Ένα πρόβλημα το οποίο εμφανίστηκε, είναι η δυσκολία έλεγχου της πορείας της αντίδρασης σκλήρυνσης, καθώς πιθανές τοπικές ανομοιογένειες στην σύσταση, ακόμα και ελάχιστες, οδηγούσαν σε τοπικές υπερθερμάνσεις και καταστροφή των δειγμάτων.

Κατασκευάστηκε στο εργαστήριο ηλεκτρονικό κύκλωμα που εξομαλύνει και σταθεροποιεί τη θερμοκρασία σε ανεκτά επίπεδα ( $\pm 5\%$ ) της θερμοκρασίας.

Η τεχνική που χρησιμοποιήσαμε, έχει παρόλα αυτά, το προτέρημα της παρασκευής του μαγνήτη σε μειωμένους χρόνους παραγωγής και τη δυνατότητα για παραγωγή συμπαγών και ποικίλων σε μέγεθος, αντικειμένων και σε γραμμή παραγωγής με ειδικά διαμορφωμένη διάταξη..

### **11.2 Προτάσεις**

Από την εργασία, προέκυψε μια ενδιαφέρουσα πτυχή, που μπορεί να αποτελέσει μελλοντικά, ένα ιδιαίτερο αντικείμενο έρευνας: Η μελέτη της επίδρασης του μαγνητικού υλικού στην αλληλεπίδραση του σύνθετου, με τα μικροκύματα. Μετρήσεις της απορρόφησης μέσω της διηλεκτρικής σταθεράς σε εύρος θερμοκρασιών θα δώσουν πιθανώς καλύτερη εικόνα για την συμπεριφορά του υλικού κατά την επεξεργασία του.

Επίσης η τοποθέτηση συσκευής η οποία να μπορεί να μετράει την θερμοκρασία στο εσωτερικό του καλουπιού κατά την επεξεργασία, μπορεί να βοηθήσει στην μελέτη του θερμοκρασιακού προφίλ της αντίδρασης και της επεξεργασίας.

Μπορούν να διενεργηθούν επίσης μελέτες με θερμικές μεθόδους ανάλυσης ώστε να παρατηρηθεί η πρόοδος του πολυμερισμού. Έτσι θα είναι δυνατή η παραγωγή μαγνητών με άλλα

πολυμερή σαν συνδεδετικά, αξιοποιώντας με τον τρόπο αυτό την τεράστια ποικιλία πρώτων υλών που υπάρχει διαθέσιμη.

Τέλος η παραγωγή διάταξης που θα επιτρέπει την συμπίεση του υλικού πριν την επεξεργασία του στον φούρνο μικροκυμάτων, θα επιτρέψει την μελέτη της επίδρασης της πίεσης στην πυκνότητα και στις συνθήκες επεξεργασίας του υλικού, αλλά και στην δυνατότητα παραγωγής υλικών με καλύτερη περιτύλιξη κόκκων από την ρητίνη σε μικρότερες περιεκτικότητες ρητίνης, δίνοντας έτσι ανώτερες τόσο μηχανικές όσο και μαγνητικές ιδιότητες.