



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Διπλωματική Εργασία  
για την απόκτηση «Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης»  
στη «Φυσική των Υλικών»

**"Μελέτη της κινητικής της τάξης μικρής εμβέλειας  
στο κράμα Fe – Cr"**

*Τριμελής επιτροπή:*

Γ. Αποστολόπουλος, Ερευνητής Β, ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»  
Ε. Συσκάκης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ  
Ι. Γραμματικάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ

**Λουκιάνοβα Βικτόρια, Α.Μ.: 201040**

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013



## *Ευχαριστίες*

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Β Γεώργιου Αποστολόπουλου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου προς τον κύριο Αποστολόπουλο, ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα μέσα από την παρούσα εργασία να γνωρίσω τις προκλήσεις της πειραματικής φυσικής και της έρευνας. Η συνεχή υποστήριξη και η καθοδήγηση που μου παρείχε συνέβαλαν ουσιαστικά στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες προς τον Επίκουρο Καθηγητή Εμμανουήλ Συσκάκη για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Γραμματικάκη για την υποστήριξη του και την καθοριστική συμβολή του στην απόφασή μου να συμμετάσχω στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Ζωή Κοτσίνα για την άριστη συνεργασία μας και τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε κατά την παρασκευή των δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να αναφέρω ότι χωρίς την υποτροφία που μου παρείχε το Κληροδότημα «Παπαδάκη» δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών σπουδών και η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.



## Περιεχόμενα

|      |                                                                                                    |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.   | ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ .....                                                                            | 9  |
| 1.   | Η σημασία των φαινομένων τάξης στη διαμόρφωση του διαγράμματος φάσεων μεταλλικών κραμάτων.....     | 9  |
| 2.   | Το τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον για τα φαινόμενα τάξης στο κράμα Fe-Cr .....            | 10 |
| 3.   | Σκοπός της εργασίας.....                                                                           | 11 |
| II.  | ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ .....                                                                             | 12 |
| 1.   | Διαλύματα αντικατάστασης .....                                                                     | 12 |
| 2.   | Περιγραφή της τάξης σε στερεά διαλύματα - ορισμός παραμέτρων τάξης.....                            | 13 |
| 3.   | Στοιχεία θερμοδυναμικής στερεών διαλυμάτων .....                                                   | 16 |
| 3.1  | Ενέργεια δυαδικού κράματος .....                                                                   | 16 |
| 3.2  | Ισοδυναμία με το μοντέλο του Ising.....                                                            | 18 |
| 3.3  | Προσέγγιση κανονικού διαλύματος .....                                                              | 19 |
| 3.4  | Το διάγραμμα φάσεων του κράματος Fe-Cr .....                                                       | 20 |
| 4.   | Ειδική αντίσταση μεταλλικών κραμάτων και επίδραση των φαινομένων τάξης.....                        | 21 |
| 4.1  | Ειδική αντίσταση των μετάλλων .....                                                                | 22 |
| 4.2  | Ειδική αντίσταση των κραμάτων .....                                                                | 25 |
| 4.3  | Κινητική της τάξης μικρής εμβέλειας με μετρήσεις ειδικής αντίστασης. ....                          | 28 |
| III. | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....                                                                          | 29 |
| 1.   | Κατασκευή της πειραματικής διάταξης.....                                                           | 29 |
| 1.1  | Αρχή λειτουργίας. ....                                                                             | 29 |
| 1.2  | Κατασκευή της συσκευής μέτρησης.....                                                               | 30 |
| 1.3  | Αυτο-θέρμανση του δείγματος – Υπολογισμοί .....                                                    | 32 |
| 1.4  | Ηλεκτρικό κύκλωμα της πειραματικής διάταξης .....                                                  | 35 |
| 1.5  | Προσδιορισμός της διακριτικής ικανότητας του ηλεκτρικού συστήματος.....                            | 37 |
| 1.6  | Αυτόματος έλεγχος της αντίστασης / θερμοκρασίας του δείγματος .....                                | 39 |
| 2.   | Παρασκευή Δειγμάτων.....                                                                           | 42 |
| 3.   | Δοκιμαστικές μετρήσεις .....                                                                       | 46 |
| 3.1  | Δοκιμαστικές μετρήσεις για τη λειτουργία της διάταξης .....                                        | 46 |
| 3.2  | Η ηλεκτρική αντίσταση του κράματος Fe 5.8%Cr στην περιοχή $T = 300 - 1100$ K. ....                 | 48 |
| IV.  | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....                                                                     | 51 |
| 1.   | Μετρήσεις σε καθαρό σίδηρο .....                                                                   | 51 |
| 2.   | Ισόχρονες ανοπτήσεις στο κράμα Fe 5.8%Cr. ....                                                     | 53 |
| 3.   | Ισόθερμες ανοπτήσεις στο κράμα Fe 5.8%Cr .....                                                     | 57 |
| 4.   | Σχέση παραμένουσας αντίστασης και παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας στην κατάσταση ισορροπίας..... | 61 |
| V.   | ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....                                                                        | 65 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.1..... | 67 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.2..... | 68 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....  | 69 |

## Περίληψη

Σε μεταλλικά κράματα η εμφάνιση τάξης, δηλαδή κατανομής των ατόμων της διαλυμένης ουσίας όχι τυχαία αλλά σε συγκεκριμένες θέσεις, παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του διαγράμματος φάσεων και γενικότερα των ιδιοτήτων του κράματος. Όταν ένα κράμα εκτίθεται σε χρονικά μεταβαλλόμενες εξωτερικές συνθήκες, οι ιδιότητές του θα εξαρτώνται και από την ταχύτητα με την οποία εγκαθίσταται ή αποδομείται η κατάσταση τάξης. Κατά συνέπεια, η μελέτη της κινητικής της τάξης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, τόσο από πλευράς βασικής φυσικής των κραμάτων, όσο και για τις τεχνολογικές τους εφαρμογές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η κινητική της τάξης μικρής εμβέλειας στο κράμα Fe – Cr, το οποίο έχει ιδιαίτερη τεχνολογική σημασία καθώς αποτελεί το κύριο συστατικό στους ανοξείδωτους χάλυβες και είναι υποψήφιο να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές πυρηνικής σύντηξης. Όσον αφορά τα φαινόμενα τάξης, το κράμα Fe – Cr αποτελεί μια μοναδική περίπτωση στη φύση καθώς παρουσιάζει αντιστροφή της τάξης σε μια ορισμένη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 10 ατ. % τα άτομα Cr τοποθετούνται σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τείνουν να σχηματίζουν ζεύγη. Αυτή η ιδιάζουσα συμπεριφορά, η οποία δεν είναι πλήρως κατανοητή έως σήμερα, είναι συνυφασμένη με τις ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες και την υψηλή σταθερότητα φάσεων την οποία παρουσιάζει το κράμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις Cr.

Η μελέτη των μεταβολών της τάξης μικρής εμβέλειας τις οποίες υφίσταται το κράμα κατά τη διάρκεια ανοπτήσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκε με βάση μετρήσεις της παραμένουσας ηλεκτρικής αντίστασης του κράματος σε θερμοκρασία υγρού ηλίου. Για αυτόν τον σκοπό στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κατασκευάστηκε ειδική πειραματική διάταξη με τέτοιο τρόπο ώστε η ανόπτηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, η γρήγορη ψύξη του από τη θερμοκρασία αυτή και η μέτρηση της παραμένουσας αντίστασης, τα οποία απαιτούνται για την παρατήρηση μεταβολών λόγω αλλαγής στην κατάσταση τάξης, πραγματοποιούνται εντός δοχείου υγρού ηλίου.

Η μελέτη της χρονικής και της θερμοκρασιακής εξάρτησης της τάξης μικρής εμβέλειας επικεντρώθηκε σε ατομική συγκέντρωση Cr 5.8% με μια σειρά από ισόχρονες και ισόθερμες διαδικασίες ανόπτησης στην περιοχή θερμοκρασιών 700 – 1000 K. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της τάξης μικρής εμβέλειας οδηγεί σε αύξηση της παραμένουσας αντίστασης με αποτέλεσμα το κράμα Fe 5.8%Cr να κατατάσσεται στην κατηγορία κραμάτων τύπου *K-state*. Σύγκριση με θεωρητικούς υπολογισμούς σχετικά με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας επέτρεψε τη συσχέτιση της παραμένουσας αντίστασης με την παράμετρο τάξης. Όσον αφορά την κινητική, παρατηρήθηκε ότι η μετάβαση σε νέα κατάσταση τάξης έπεται από απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας περιγράφεται από μια εκθετική συνάρτηση με σταθερά χρόνου αποκατάστασης σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης ακολουθώντας έναν νόμο τύπου Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης  $E = 3.4 \pm 0.2$  eV. Αυτό δείχνει ότι η τάξη εγκαθίσταται μέσω της διάχυσης του Cr καθώς η τιμή της  $E$  είναι συγκρίσιμη με την ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης του Cr στη μήτρα του Fe.

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελούν την πρώτη λεπτομερή μελέτη της κινητικής της τάξης η οποία έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα στο κράμα Fe – Cr.



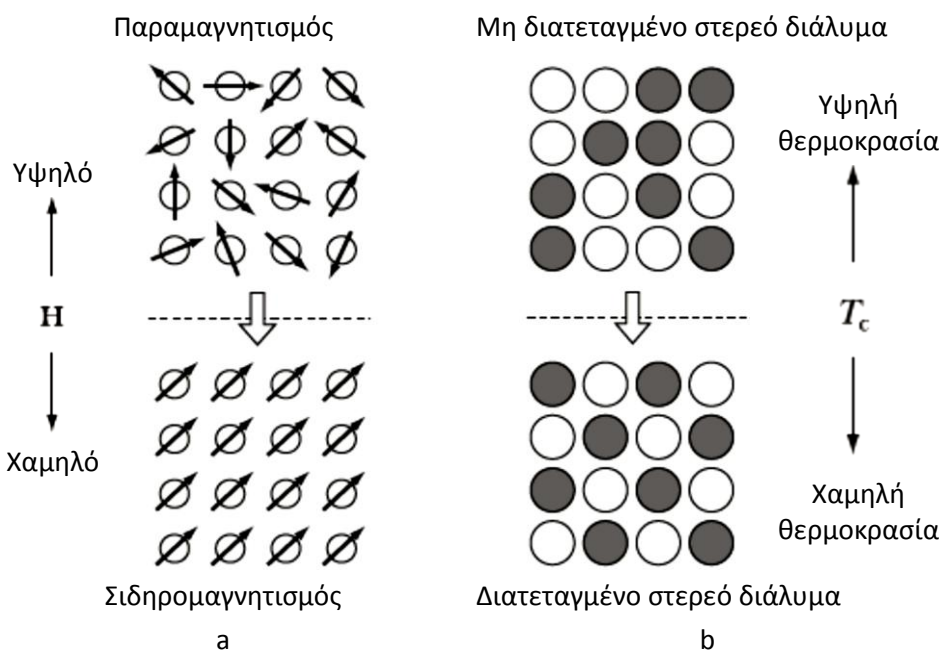
## I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ

### 1. Η σημασία των φαινομένων τάξης στη διαμόρφωση του διαγράμματος φάσεων μεταλλικών κραμάτων

Καθώς η θερμοκρασία τείνει στο απόλυτο μηδέν, η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε ένα στερεό διάλυμα μπορεί να αποτελείται μόνο από μια πλήρως διατεταγμένη (fully ordered) κατανομή των ατόμων διαφορετικού είδους στις πλεγματικές θέσεις του κρυστάλλου. Αυτό είναι συνέπεια του νόμου του Nernst σύμφωνα με τον οποίο η εντροπία του συστήματος,  $S$ , τείνει στο μηδέν κοντά στο απόλυτο μηδέν. Πράγματι, αν θεωρούσαμε μια κατανομή ατόμων η οποία διαφέρει από την πλήρη τάξη, αυτή θα μπορούσε να περιγραφεί από ένα μεγάλο αριθμό  $W$  ισοδύναμων μικροκαταστάσεων. Ως αποτέλεσμα αυτού η εντροπία  $S = k_B * \ln W$  θα λάμβανε μη μηδενική τιμή αντιβαίνοντας τον νόμο του Nernst.

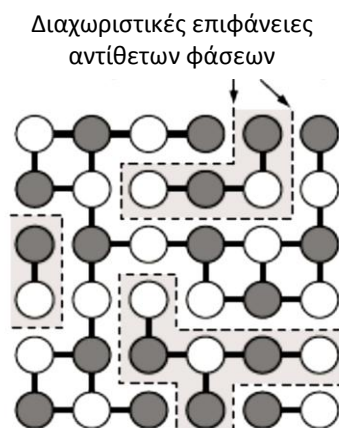
Από το παραπάνω συλλογισμό προκύπτει ότι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες στερεά διαλύματα με μη-στοιχειομετρική σύνθεση δεν μπορούν να βρεθούν σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται. Καθώς η θερμοκρασία τείνει στο απόλυτο μηδέν τα προϊόντα του διαχωρισμού θα είναι είτε πλήρως διατεταγμένα διαλύματα με στοιχειομετρική σύνθεση ή καθαρά στοιχεία.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η εντροπία του συστήματος με αποτέλεσμα το ποσοστό της τάξης να ελαττώνεται. Όταν η θερμοκρασία φτάνει μια κρίσιμη τιμή  $T_c$ , το στερεό διάλυμα μετατρέπεται σε μη διατεταγμένο (disordered). Δηλαδή, σε υψηλές θερμοκρασίες προτιμάται η κατάσταση μέγιστης εντροπίας, η οποία αντιστοιχεί σε πλήρως τυχαία διάταξη των ατόμων. Το αντίθετο παρατηρείται κατά την ψύξη, όπου η μετατροπή της μη διατεταγμένης φάσης σε διατεταγμένη γίνεται απότομα στην  $T_c$ . Η μετατροπή αυτή δεν είναι πλήρης και σε κάθε χαμηλότερη θερμοκρασία υπάρχει ένα ποσοστό της τάξης. Ο σχηματισμός της διατεταγμένης φάσης στην  $T_c$  συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Η διεργασία της μεταβολής του ποσοστού της διατεταγμένης φάσης ονομάζεται *μετασχηματισμός τάξης – αταξίας* και η *κρίσιμη θερμοκρασία μετασχηματισμού*  $T_c$  μεταβάλλεται καθώς αυξάνεται η απόκλιση από την ακριβή σύσταση της διατεταγμένης φάσης.



Σχήμα 1.1 Παραδείγματα φαινομένων τάξης.

Το Σχήμα 1.1 (b) απεικονίζει τη μεταβολή της διάταξης των ατόμων ενός στερεού διαλύματος κατά τη μετάβαση από μη διατεταγμένο σε πλήρως διατεταγμένο, όπου ένα άτομο δεν έχει ποτέ στο άμεσο περιβάλλον του άλλο άτομο του ίδιου τύπου. Στην πραγματικότητα τα διατεταγμένα στερεά διαλύματα αποτελούνται από ένα σύνολο διατεταγμένων περιοχών που δεν παρουσιάζουν πραγματική συνέχεια μεταξύ τους. Στα μη διατεταγμένα στερεά διαλύματα τα άτομα κατανέμονται στις πλεγματικές θέσεις κατά εντελώς τυχαίο τρόπο. Το Σχήμα 1.1(a) αναφέρει άλλο ένα κλασικό παράδειγμα μετασχηματισμού φάσης. Εδώ η εμφάνιση τάξης συσχετίζεται με τον προσανατολισμό μαγνητικών ροπών κατά τη μαγνητική μετάβαση. Όπως θα δούμε στην υποενότητα 3.2 του Κεφαλαίου II η βασική φυσική περιγραφή είναι ίδια και στα δύο φαινόμενα.



Σχήμα 1.2 Δισδιάστατο μοντέλο τάξης μικρής εμβέλειας.

Ανάλογα με την έκταση των περιοχών της αδιατάρακτης τάξης, ορίζεται τάξη μακράς εμβέλειας (long – range order) και τάξη μικρής εμβέλειας (short – range order), η οποία και μελετάται στην παρούσα εργασία. Η τάξη μικρής εμβέλειας αναφέρεται στο άμεσο περιβάλλον ενός ατόμου και ορίζεται όταν ο μέσος όρος ανόμοιων γειτονικών ατόμων είναι μεγαλύτερος από ό,τι αναμένεται για τη μη διατεταγμένη κατάσταση. Στο Σχήμα 1.2 απεικονίζεται ένα δισδιάστατο μοντέλο τάξης μικρής εμβέλειας, όπου λευκές και γκρι περιοχές του σχήματος είναι διατεταγμένες και η διακεκομμένη γραμμή ορίζει τις διαχωριστικές επιφάνειες αντίθετων φάσεων. Η αύξηση της έκτασης των περιοχών αυτών, η οποία πραγματοποιείται μέσω αναδιάταξης των γειτονικών ατόμων, ισοδυναμεί με την αύξηση της τάξης που παρουσιάζει το διάλυμα.

## 2. Το τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον για τα φαινόμενα τάξης στο κράμα Fe-Cr

Το κράμα Fe – Cr έχει ιδιαίτερη τεχνολογική σημασία καθώς αποτελεί το κύριο συστατικό στους ανοξείδωτους χάλυβες. Η προσθήκη χρωμίου έχει σαν αποτέλεσμα την εξαιρετική ανθεκτικότητα του κράματος στην οξείδωση και στη διάβρωση διατηρώντας παράλληλα τις καλές μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα. Σε αντίθεση με άλλα υλικά όπου η ταξινόμηση γίνεται σύμφωνα με τη σύστασή τους, οι ανοξείδωτοι χάλυβες κατηγοριοποιούνται με βάση την επικρατέστερη μεταλλουργική τους φάση. Οι τρεις βασικές φάσεις τις οποίες συναντούμε στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι ο μαρτενσίτης, ο φερρίτης και ο ωστενίτης. Ο φερρίτης και ο μαρτενσίτης κρυσταλλώνονται σε δομή bcc ενώ ο ωστενίτης στην fcc. Όσον αφορά τις μαγνητικές τους ιδιότητες οι φερριτικοί και μαρτενσιτικοί χάλυβες είναι φερρομαγνητικοί ενώ οι ωστενιτικοί είναι μη μαγνητικοί.

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία χαλύβων καθώς χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος βιομηχανικών και κατασκευαστικών εφαρμογών. Τα κράμα Fe – Cr απασχολούν σε μεγάλο βαθμό επίσης την ερευνητική κοινότητα με αφορμή τη χρήση τους σε εφαρμογές πυρηνικής τεχνολογίας. Οι μαρτενσιτικοί και φερριτικοί χάλυβες είναι υποψήφιοι να χρησιμοποιηθούν σε μελλοντικούς αντιδραστήρες σύντηξης, όπως επίσης και σε νέας γενιάς πυρηνικούς αντιδραστήρες σχάσης, καθώς παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στις βλάβες που προκαλεί η ακτινοβολία (1).

Όσον αφορά τα φαινόμενα τάξης, τα κράματα Fe – Cr αποτελούν μια μοναδική περίπτωση στη φύση καθώς παρουσιάζουν μια αντιστροφή της τάξης μικρής εμβέλειας σε μια ορισμένη συγκέντρωση. Έχει παρατηρηθεί (2) ότι για ατομικές συγκεντρώσεις Cr μικρότερες από

10% το κράμα εμφανίζει τάξη μικρής εμβέλειας ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζεται ιζηματοποίηση μικρής εμβέλειας των ατόμων Cr. Σε αυτή τη συμπεριφορά ως προς τη δομή φαίνεται να οφείλονται οι ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζει το κράμα στη χωροκεντρωμένη κυβική δομή (bcc). Η αντιστροφή της τάξης μικρής εμβέλειας είχε προβλεφθεί για πρώτη φορά από τον M.Hennion (3) και στη συνέχεια επιβεβαιώθηκε πειραματικά μέσω μετρήσεων ειδικής αντίστασης και σκέδασης νετρονίων (2). Πρόσφατοι λεπτομερείς θεωρητικοί υπολογισμοί της ηλεκτρονικής δομής του κράματος από πρώτες αρχές έδειξαν ότι η ενθαλπία ανάμιξης γίνεται αρνητική για συγκεντρώσεις Cr κάτω του 10% περίπου (4). Σύμφωνα με τους υπολογισμούς αυτό οφείλεται κυρίως στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων Fe και Cr και συσχετίζεται με την πειραματικά παρατηρούμενη τάξη μικρής εμβέλειας. Η ύπαρξη αρνητικής ενθαλπίας ανάμιξης δείχνει ότι το Cr μπορεί να έχει πεπερασμένη διαλυτότητα στο Fe ακόμα και σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από ότι πιστεύεται σήμερα. Τα φαινόμενα αυτά έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφενός από επιστημονική πλευρά, καθώς αποτελούν ένα μοναδικό παράδειγμα όπου ο μαγνητισμός εμπλέκεται με την μεταλλουργία ενός κράματος, αλλά και από τεχνολογική άποψη καθώς μπορεί να εξηγήσουν την ιδιαίτερη σταθερότητα φάσεων των φερριτικών κραμάτων κατά την ακτινοβόληση με νετρόνια. Σημαντική προσπάθεια γίνεται σήμερα από την ερευνητική κοινότητα για την πληρέστερη κατανόηση των ιδιοτήτων των φερριτικών κραμάτων Fe – Cr με κύριο σκοπό τη βελτίωση της συμπεριφοράς τους καθώς και την αναζήτηση νέων υλικών ιδιαίτερα ανθεκτικών σε βλάβες από ακτινοβολία.

### 3. Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της κινητικής της τάξης μικρής εμβέλειας στο κράμα Fe – Cr. Η εμφάνιση ή όχι τάξης σε μεταλλικά κράματα παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του διαγράμματος φάσεων. Επομένως, είναι σημαντικό να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη των φαινομένων, καθώς όταν ένα κράμα εκτίθεται σε μεταβαλλόμενες εξωτερικές συνθήκες, οι ιδιότητές του θα εξαρτώνται, εν γένει, και από την ταχύτητα με την οποία εγκαθίσταται ή αποδομείται η κατάσταση τάξης.

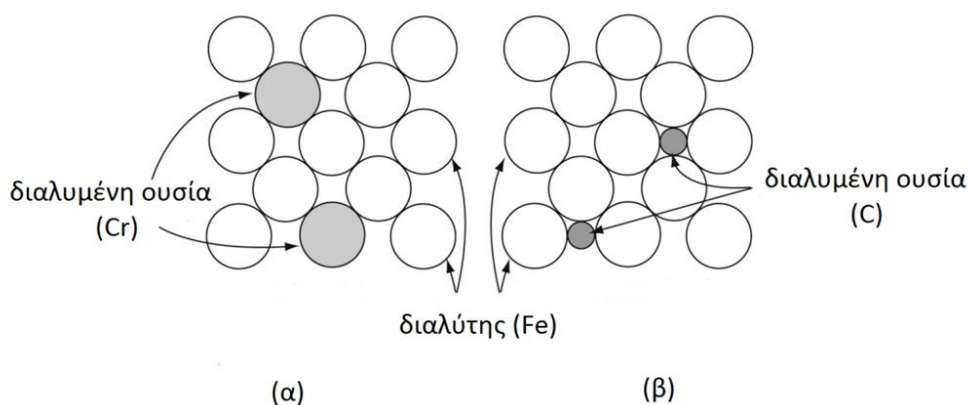
Τα κράματα Fe – Cr εμφανίζουν τάξη μικρής εμβέλειας, ιδιαιτέρως στην περιοχή συγκεντρώσεων Cr έως 20 % η οποία είναι και η πιο ενδιαφέρουσα από πλευράς τεχνολογικών εφαρμογών. Κατά συνέπεια η μελέτη της κινητικής της τάξης έχει ιδιαίτερη σημασία για το συγκεκριμένο κράμα. Παρόλα αυτά, λεπτομερείς μελέτες αυτού του είδους δεν έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα στο κράμα Fe – Cr. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε μια χαμηλή συκέντρωση Cr της τάξης του 5.8 % ως ένα πρώτο βήμα για τη μελέτη της κινητικής σε όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων.

Η μελέτη των φαινομένων τάξης θα πραγματοποιηθεί με μετρήσεις της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης, καθώς η μέθοδος αυτή παρέχει πολύ καλή ακρίβεια στην παρατήρηση αλλαγών στη μικροδομή του διαλύματος και παράλληλα πειραματικά είναι σχετικά εύκολα να διεξαχθεί. Για τον λόγο αυτό η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει επίσης την κατασκευή μιας κατάλληλης πειραματικής διάταξης για τη μελέτη του φαινομένου. Για να παρατηρηθούν οι μεταβολές στην παραμένουσα αντίσταση λόγω αλλαγής στην κατάσταση τάξης, απαιτείται μια ακολουθία διαδικασιών, η οποία περιλαμβάνει τη θέρμανση του δείγματος σε μια υψηλή θερμοκρασία, παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για ορισμένο χρόνο και εν συνέχεια την ταχεία ψύξη του και τη μέτρηση της παραμένουσας αντίστασης στη θερμοκρασία υγρού ηλίου. Για την πλέον αποδοτική διεξαγωγή των πειραμάτων με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια, η πειραματική συσκευή σχεδιάστηκε έτσι ώστε όλη η πιο πάνω ακολουθία διαδικασιών να πραγματοποιείται εντός δοχείου υγρού ηλίου.

## II. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

### 1. Διαλύματα αντικατάστασης

Τα στερεά διαλύματα μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες: διαλύματα αντικατάστασης και διαλύματα ενδόθετης τοποθέτησης. Στην πρώτη περίπτωση τα άτομα της διαλυμένης ουσίας αντικαθιστούν τα άτομα του διαλύτη με αποτέλεσμα τα δύο είδη ατόμων να βρίσκονται στο ίδιο πλέγμα, όπως δείχνει το Σχήμα II.1, (α). Ένας απαραίτητος παράγοντας για να σχηματιστεί ένα στερεό διάλυμα αντικατάστασης είναι ότι τα άτομα της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη πρέπει να έχουν παρόμοια μεγέθη. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και το κράμα Fe – Cr, το οποίο μελετάται στην παρούσα εργασία. Στην δεύτερη περίπτωση τα άτομα της διαλυμένης ουσίας καταλαμβάνουν διάφορα κενά που αφήνει η δομή των ατόμων του διαλύτη. Εδώ, τα άτομα της διαλυμένης ουσίας είναι αρκετά μικρότερα σε σχέση με τα άτομα του διαλύτη, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τα άτομα άνθρακα (C) στους χάλυβες (βασικό συστατικό: Fe – C) . Ένα παράδειγμα διαλύματος ενδόθετης τοποθέτησης φαίνεται στο Σχήμα II.1, (β).



Σχήμα II.1 Σχηματική παράσταση διαλύματος αντικατάστασης (α) και διαλύματος ενδόθετης τοποθέτησης (β).

Ο Hume – Rothery διατύπωσε τους παρακάτω κανόνες σχετικά με τους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη διαλυτότητα με αντικατάσταση:

- 1) Μέγεθος των ατόμων των στοιχείων: όσο περισσότερο διαφέρει η ατομική διάμετρο του υπό διάλυση ατόμου από αυτή του ατόμου του διαλύτη, τόσο μικρότερη είναι η περιοχή διαλυτότητας και τόσο δυσκολότερη η ανάμιξη.
- 2) Ηλεκτροαρνητικότητα των ατόμων: όσο πιο ηλεκτροθετικό είναι το ένα συστατικό και όσο πιο ηλεκτροαρνητικό είναι το άλλο, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση να σχηματιστεί ένωση και όχι στερεό διάλυμα και τόσο μικρότερη η περιοχή διαλυτότητας.
- 3) Σθένος των ατόμων: το μέταλλο με το μεγαλύτερο σθένος διαλύεται περισσότερο σε αυτό με το μικρότερο.
- 4) Ηλεκτρονική συγκέντρωση: για πλήρη διαλυτότητα η ηλεκτρονική συγκέντρωση  $e/\alpha$ , όπου  $e$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους και  $\alpha$  ο αριθμός των ατόμων, δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 1.4.

Παρακάτω θα επικεντρωθούμε στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης.

## 2. Περιγραφή της τάξης σε στερεά διαλύματα - ορισμός παραμέτρων τάξης

Τα φαινόμενα τάξης σε στερεά διαλύματα μπορούν να περιγραφούν μέσω παραμέτρων τάξης μικρής και μακράς εμβέλειας, οι οποίες ορίζονται ανάλογα με την εμβέλεια που παρουσιάζει το φαινόμενο. Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθούν οι αντίστοιχοι ορισμοί και οι ιδιότητες των παραμέτρων αυτών.

### Τελεστής κατάληψης

Η κατανομή ατόμων σε ένα στερεό διάλυμα μπορεί να περιγραφεί ορίζοντας κατάλληλους τελεστές κατάληψης ως εξής (5):

$$\sigma^a(\vec{r}_i) = \sigma_i^a = \begin{cases} 1 & \text{αν ένα άτομο τύπου } a \text{ είναι στην θέση } i \\ 0 & \text{αν ένα άτομο τύπου } \beta \neq a \text{ είναι στην θέση } i, \end{cases} \quad \text{II-1}$$

όπου  $\vec{r}_i$  διάνυσμα πλέγματος με  $i$  ακέραιο ( $i = 1, 2, \dots$ ) και  $a$  το είδος των ατόμων. Για παράδειγμα σε ένα δυαδικό κράμα A-B ισχύει:

$$\sigma_i^A = \begin{cases} 1 & \text{αν το άτομο A είναι στην θέση } i \\ 0 & \text{αν το άτομο B είναι στην θέση } i \end{cases} \quad \text{II-2}$$

Βάση των παραμέτρων κατάληψης η συγκέντρωση των ατόμων τύπου  $a$  ορίζεται ως εξής:

$$c_a = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i^a, \quad \text{II-3}$$

όπου  $N$  ο ολικός αριθμός των ατόμων και το άθροισμα δίνει τον αριθμό των ατόμων τύπου  $a$  στο πλέγμα. Ισχύει επίσης ο ακόλουθος κανόνας διατήρησης:

$$\sum_a \sigma_i^a = \sum_a c_a = 1. \quad \text{II-4}$$

Η συλλογή παραμέτρων των  $\{\sigma_i^a\}$  για κάθε πλεγματοκή θέση δίνει μια πλήρη εικόνα της κατανομής των ατόμων σε όλο το κρύσταλλο. Η ακριβής αυτή περιγραφή του συστήματος όμως είναι δύσχρηστη και αδύνατον να βρεθεί. Για το λόγο αυτό ορίζονται κατάλληλες μέσες τιμές των παραμέτρων αυτών, οι οποίες προκύπτουν θεωρώντας μια συλλογή πανομοιότυπων συστημάτων. Σύμφωνα με τις μεθόδους της στατιστικής φυσικής τα συστήματα της συλλογής χαρακτηρίζονται από την ίδια συγκέντρωση  $c_a$ . Ιδιαίτερη σημασία έχουν ποσότητες οι οποίες εκφράζουν συσχετίσεις μεταξύ των ατόμων που καταλαμβάνουν τις θέσεις του πλέγματος. Τέτοιες ποσότητες είναι του τύπου  $\langle \sigma_i^a \sigma_j^\beta \dots \rangle$ , όπου η αγκύλη  $\langle \dots \rangle$  συμβολίζει την στατιστική μέση τιμή και δίνεται από την σχέση:

$$\langle \sigma_i^a \sigma_j^\beta \dots \sigma_n^x \rangle = \sum_{\text{καταστάσεις}} \sigma_i^a \sigma_j^\beta \dots \sigma_n^x P(\text{κατάσταση}), \quad \text{II-5}$$

όπου  $P$  είναι η πιθανότητα το σύστημα να βρεθεί σε μια ορισμένη κατάσταση. Στα πλαίσια της κανονικής συλλογής αυτή θα δίνεται από την σχέση (6):

$$P(\text{κατάσταση}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(\text{κατάσταση})}{kT}}, \quad \text{II-6}$$

όπου  $Z$  η συνάρτηση επιμερισμού,  $E$  εσωτερική ενέργεια του συστήματος,  $T$  θερμοκρασία και  $k$  η σταθερά του Boltzmann.

Επομένως, σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση, η ποσότητα  $\langle \sigma_i^a \rangle$  εκφράζει τη πιθανότητα ένα άτομο τύπου  $a$  να βρεθεί σε μια θέση  $i$  και ισούται κατά συνέπεια με την συγκέντρωση των ατόμων  $a$ :

$$\langle \sigma_i^a \rangle = c_a. \quad \text{II-7}$$

Κατά ανάλογο τρόπο η ποσότητα  $\langle \sigma_i^a \sigma_j^b \rangle$  εκφράζει την πιθανότητα σχηματισμού ζευγαριών. Δηλαδή, η ποσότητα αυτή δίνει την πιθανότητα να βρεθεί ένα άτομο τύπου  $a$  στην θέση  $i$  και ένα άτομο τύπου  $b$  στη θέση  $j$ .

Μπορεί επίσης να οριστεί η απόκλιση σε κάθε θέση του κρυστάλλου από την μέση συγκέντρωση. Για δυαδικό κράμα τύπου  $A - B$  αυτή η απόκλιση ορίζεται ως:

$$\begin{aligned} q_i &= \sigma_i^A - \langle \sigma_i^A \rangle \\ &= \sigma_i^A - c_A \\ &= c_B - \sigma_i^B. \end{aligned} \quad \text{II-8}$$

Για παράδειγμα, αν στην θέση  $i$  βρίσκεται άτομο  $A$  τότε:

$$q_i = 1 - c_A = c_B. \quad \text{II-9}$$

Αντίστοιχα αν στην θέση  $i$  βρίσκεται άτομο  $B$  τότε:

$$q_i = 0 - c_A = -c_A. \quad \text{II-10}$$

Οι πιθανότητες  $\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle$  βάση των ορισμών των παραμέτρων  $q_i$  γράφονται:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle &= \langle (q_i + c_A)(c_B - q_j) \rangle \\ &= c_A c_B - \langle q_i q_j \rangle, \end{aligned} \quad \text{II-11}$$

όπου χρησιμοποιήθηκε το γεγονός ότι η διακύμανση γύρω από την μέση τιμή είναι μηδέν  $\langle q_i \rangle = 0$  και  $\langle c_A \rangle = c_A$ , καθώς η συγκέντρωση είναι σταθερή.

#### *Παράμετρος τάξης μικρής εμβέλειας*

Η συνάρτηση συσχέτισης  $\langle q_i q_j \rangle$  που προέκυψε στην σχέση II-11 αποτελεί μια χρήσιμη ποσότητα στην περιγραφή των φαινομένων τάξης. Σύμφωνα με τους Warren και Cowley (7) η παράμετρος τάξης μικρής εμβέλειας ορίζεται ως κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχέτισης:

$$\alpha_{ij} = \frac{\langle q_i q_j \rangle}{c_A c_B} = 1 - \frac{\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle}{c_A c_B}. \quad \text{II-12}$$

Η συνάρτηση συσχέτισης δίνει στην ουσία την διαφορά μεταξύ μιας τυχαίας κατανομής ατόμων και μιας κατανομής όπου παρουσιάζονται συσχετίσεις μεταξύ των ατόμων.

Στην περίπτωση τυχαίας κατανομής ατόμων στο κράμα η πιθανότητα κατάληψης της θέσης  $i$  του κρυστάλλου από άτομο τύπου  $A$  δεν εξαρτάται από τον τύπο ατόμων που καταλαμβάνουν οποιαδήποτε άλλη θέση του κρυστάλλου. Συνεπώς ισχύει ότι:

$$\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle = \langle \sigma_i^A \rangle \langle \sigma_j^B \rangle = c_A c_B. \quad \text{II-13}$$

Επομένως, η συνάρτηση συσχέτισης  $\langle q_i q_j \rangle$  και αντίστοιχα η παράμετρος τάξης μικρής εμβέλειας  $\alpha_{ij}$  είναι μηδέν για όλα τα  $i \neq j$ .

Αντιθέτως, σε ένα κράμα το οποίο παρουσιάζει φαινόμενα τάξης ισχύει ότι:

$$\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle \neq \langle \sigma_i^A \rangle \langle \sigma_j^B \rangle. \quad \text{II-14}$$

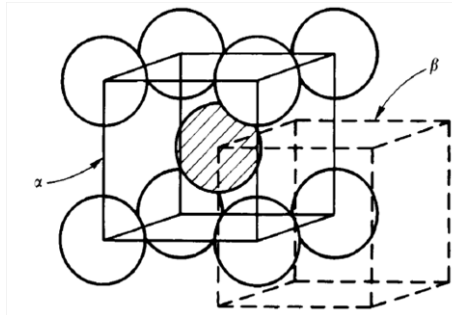
Δηλαδή, οι πιθανότητες κατάληψης διαφορετικών θέσεων του κρυστάλλου είναι συσχετισμένες. Όταν υπάρχει προτίμηση σχηματισμού ζευγαριών ατόμων διαφορετικού τύπου τότε η

συνάρτηση συσχέτισης και η παράμετρος τάξης μικρής εμβέλειας παίρνουν αρνητικές τιμές:  $\langle q_i q_j \rangle < 0$  και  $a_{ij} < 0$  αντίστοιχα, όπως φαίνεται από τη σχέση II-12.

Εάν  $\langle q_i q_j \rangle > 0$  τότε η κατάσταση κράματος θα χαρακτηρίζεται από σχηματισμό ατομικών συμπλεγμάτων ίδιου τύπου ατόμων (clusters).

### Παράμετρος τάξης μακράς εμβέλειας

Η περιγραφή της τάξης μακράς εμβέλειας μπορεί να γίνει βάσει των ποσοτήτων  $\langle \sigma_i^a \rangle$  αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα του κρυστάλλου αποτελείται από υποπλέγματα. Για παράδειγμα, στην



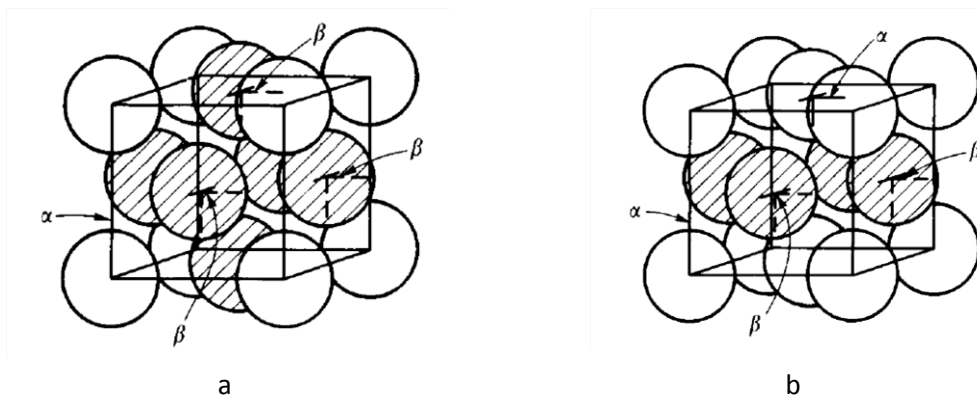
Σχήμα II.2 Διαίρεση ενός πλέγματος bcc σε δύο υποπλέγματα (α) και (β)

περίπτωση ενός δυαδικού κράματος τύπου A – B με κρυσταλλική δομή bcc και με ατομική συγκέντρωση 50 % το πλέγμα της δομής μπορεί να χωριστεί σε δύο υποπλέγματα (α) και (β), όπως δείχνει το Σχήμα II.2. Όταν στο κράμα επικρατεί πλήρης τάξη, τότε το υποπλέγμα (α) θα είναι πλήρως καταλημένο από άτομα τύπου A και αντίστοιχα το υποπλέγμα (β) από άτομα τύπου B. Το Σχήμα II.3 δείχνει δύο τρόπους (a,b) που αφορούν κατάλληλη επιλογή υποπλεγμάτων για την κρυσταλλική δομή fcc. Η πιθανότητα εύρεσης ενός ατόμου A στο υποπλέγμα (α) και ενός ατόμου B στο υποπλέγμα (β) δίνει μια εκτίμηση του βαθμού της τάξης μακράς εμβέλειας στο κράμα. Η παράμετρος

τάξης μακράς εμβέλειας μπορεί να οριστεί ως εξής:

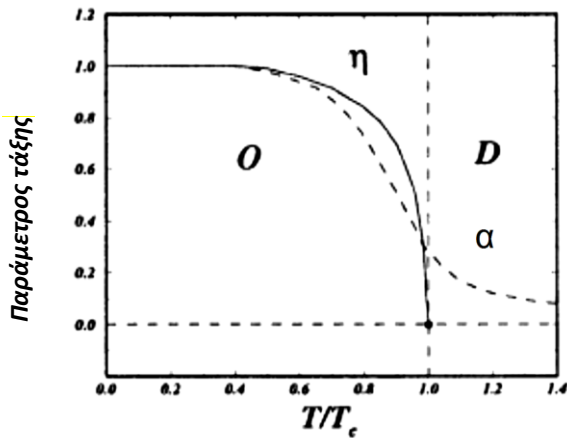
$$\eta = \frac{\langle \sigma_i^A \rangle^\alpha - c_A}{1 - y^\alpha} = \frac{\langle \sigma_i^B \rangle^\beta - c_B}{1 - y^\beta} \quad \text{II-15}$$

όπου  $y^{\alpha,\beta}$  ο λόγος του αριθμού πλεγματικών θέσεων στα υποπλέγματα α και β, αντίστοιχα, προς το συνολικό αριθμό πλεγματικών θέσεων. Οι ποσότητες  $\langle \sigma_i^A \rangle^\alpha$  και  $\langle \sigma_i^B \rangle^\beta$  εκφράζουν αντίστοιχα τις πιθανότητες εύρεσης ατόμων A στο υποπλέγμα (α) και ατόμων B στο υποπλέγμα (β).



Σχήμα II.3 Επιλογή κατάλληλων υποπλεγμάτων στην περίπτωση δομής fcc

Η παράμετρος  $\eta$  έχει οριστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να λαμβάνει την τιμή  $\eta = 1$  για πλήρη τάξη και την τιμή  $\eta = 0$  στην περίπτωση τυχαίας κατανομής ατόμων στο πλέγμα. Για παράδειγμα στην πλήρη τάξη, δηλ. όταν όλα τα άτομα A βρίσκονται στο υποπλέγμα α,  $\langle \sigma_i^A \rangle^\alpha = 1$  και η παράμετρος  $\eta$  επομένως γράφεται  $\eta = \frac{1-c_A}{1-y^\alpha}$ . Για bcc πλέγμα με επιλογή υποπλεγμάτων όπως αναφέρθηκε στο Σχήμα II.2 το  $y^\alpha = 1/2$  και αν η συγκέντρωση των ατόμων A είναι  $c_A = 1/2$  προκύπτει ότι  $\eta = 1$ .



Σχήμα II.4 Μεταβολή των παραμέτρων τάξης μικρής ( $\alpha$ ) και μακράς ( $\eta$ ) εμβέλειας κατά την μετάβαση τάξης – αταξίας σε θερμοκρασία  $T_c$ .

Να σημειωθεί επίσης ότι, σε διεργασίες όπου υπεισέρχονται μετασχηματισμοί τάξης – αταξίας η τάξη μακράς εμβέλειας διατηρείται σε ορισμένο βαθμό σε θερμοκρασίες μικρότερες της κρίσιμης θερμοκρασίας μετασχηματισμού  $T_c$ , δηλαδή:

$$\begin{aligned} T < T_c &\rightarrow 1 \geq \eta \geq 0 \\ T > T_c &\rightarrow \eta = 0. \end{aligned}$$

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της  $T_c$  διατηρείται μονό η τάξη μικρής εμβέλειας. Το Σχήμα II.4 απεικονίζει τις παραμέτρους μικρής ( $\alpha$ ) και μακράς ( $\eta$ ) εμβέλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την μετάβαση από κατάσταση τάξης (O) σε κατάσταση αταξίας (D).

### 3. Στοιχεία θερμοδυναμικής στερεών διαλυμάτων

#### 3.1 Ενέργεια δυαδικού κράματος

##### Ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης

Η θερμοδυναμική κατάσταση ενός συστήματος περιγράφεται βάση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs:

$$G(P, T) = H(P, T) - TS(P, T) \quad \text{II-16}$$

όπου  $H(P, T)$  ενθαλπία,  $T$  θερμοκρασία και  $S(P, T)$  εντροπία του συστήματος.

Στην περίπτωση σχηματισμού ενός στερεού διαλύματος η ποσότητα που εκφράζει την μεταβολή ενέργειας η οποία σχετίζεται με την ανάμιξη των συστατικών καλείται *ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης* και ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της τιμής της ελεύθερης ενέργειας των συστατικών στο διάλυμα και στην καθαρή κατάσταση. Για ένα δυαδικό κράμα τύπου A – B αυτή γράφεται:

$$G_{mix} = G - G_A - G_B \quad \text{II-17}$$

όπου  $G_A$  και  $G_B$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs των συστατικών A και B αντίστοιχα στην καθαρή κατάσταση. Με ανάλογο τρόπο ορίζονται οι ποσότητες  $H_{mix}$  (ενθαλπία ανάμιξης) και  $S_{mix}$  (εντροπία ανάμιξης). Συνεπώς η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης εκφράζεται ως:

$$G_{mix} = H_{mix} - TS_{mix} \quad \text{II-18}$$

Στις καμπύλες  $G_{mix}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης των συστατικών, που προκύπτουν για διάφορες θερμοκρασίες, στηρίζεται η κατασκευή του διαγράμματος φάσεων, το οποίο αποτελεί ένα απαραίτητο εργαλείο στην μελέτη των μεταλλικών κραμάτων. Καθώς οι περισσότερες μεταβολές γίνονται κάτω από σταθερή ατμοσφαιρική πίεση, το διάγραμμα φάσεων ορίζει τις περιοχές σταθερότητας των διάφορων φάσεων που μπορεί να υπάρχουν σε ένα σύστημα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των συστατικών.

Η εμφάνιση φαινομένων τάξης σε ένα σύστημα παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή του διαγράμματος φάσεων, καθώς επηρεάζει την ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης του συστήματος.

Με σκοπό να παρουσιάσουμε πως η διάταξη των ατόμων καθορίζει την τιμή της  $G_{mix}$  θα θεωρήσουμε ένα απλό μοντέλο δυαδικού κράματος με αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων. Καθώς πρόκειται για στερεά διαλύματα, η μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί σε καλή προσέγγιση να θεωρηθεί ίση με την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος:  $H_{mix} = E_{mix}$ . Ο συμβολισμός της εσωτερικής ενέργειας θα χρησιμοποιηθεί στην περιγραφή της ενέργειας δυαδικού κράματος που ακολουθεί.

### Ενέργεια ανάμιξης ενός δυαδικού κράματος

Βάση των ποσοτήτων  $\sigma_i^A$  που δόθηκαν στην ενότητα 2 του κεφαλαίου II η ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{p=1}^z \sum_{\alpha, \beta} \sigma_i^{\alpha} \sigma_{i+p}^{\beta} \epsilon_{\alpha\beta}, \quad \text{II-19}$$

όπου  $N$  είναι οι πλεγματικές θέσεις,  $z$  ο αριθμός των πρώτων γειτόνων,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ατόμων  $\alpha - \beta$  με  $\alpha, \beta = A, B$  και η σταθερά  $1/2$  αναιρεί το διπλό υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης κάθε ζεύγους. Η ενέργεια σχηματισμού ζευγαριών  $A - A$ ,  $B - B$ ,  $A - B$  και  $B - A$  γράφεται χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες των τελεστών κατάληψης:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} \sigma_i^{\alpha} \sigma_j^{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} &= \sigma_i^A \sigma_j^A \epsilon_{AA} + \sigma_i^B \sigma_j^B \epsilon_{BB} + 2\sigma_i^A \sigma_j^B \epsilon_{AB} \\ &= \sigma_i^A \epsilon_{AA} + \sigma_i^B \epsilon_{BB} + 2\sigma_i^A \sigma_j^B \left( \epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right), \end{aligned} \quad \text{II-20}$$

όπου την ποσότητα στην παρένθεση ορίζουμε ως:

$$\Omega \equiv \epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \quad \text{II-21}$$

Επομένως η ενέργεια ενός κράματος τύπου A-B γράφεται:

$$\begin{aligned} E &= \frac{z}{2} \epsilon_{AA} \sum_i \sigma_i^A + \frac{z}{2} \epsilon_{BB} \sum_i \sigma_i^B + \Omega \sum_i \sum_{p=1}^z \sigma_i^A \sigma_{i+p}^B \\ &= \frac{z}{2} N_A \epsilon_{AA} + \frac{z}{2} N_B \epsilon_{BB} + \Omega \sum_i \sum_{p=1}^z \sigma_i^A \sigma_{i+p}^B \\ &= E_A + E_B + E_{mix}, \end{aligned} \quad \text{II-22}$$

όπου  $E_A$  και  $E_B$  ενέργειες σχηματισμού καθαρών ουσιών A και B αντίστοιχα και  $E_{mix}$  η ενέργεια ανάμιξης, η οποία εκφράζει την διαφορά ενέργειας του κράματος σε σχέση με τις ενέργειες καθαρών στοιχείων  $E_A, E_B$ :

$$E_{mix} = \Omega \sum_i \sum_{p=1}^z \sigma_i^A \sigma_{i+p}^B \quad \text{II-23}$$

Στην περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων είναι τέτοιες ώστε η ενέργεια σχηματισμού ζευγών  $A - B$  είναι μικρότερη σε σχέση με το μέσο όρο των ενεργειών σχηματισμού ζευγών  $A - A$  και  $B - B$ , τότε τα  $\Omega$  και  $E_{mix}$  λαμβάνουν αρνητικές τιμές. Σε αυτή την περίπτωση τα A και B θα τείνουν να αναμειχθούν. Σε αντίθετη περίπτωση όπου  $\Omega$  και  $E_{mix}$  είναι θετικές ποσότητες, το κράμα θα τείνει να διαχωριστεί.

Η στατιστική μέση τιμή της ενέργειας ανάμιξης μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\begin{aligned}
\langle E_{mix} \rangle &= \Omega \sum_i^N \sum_{p=1}^z \langle \sigma_i^A \sigma_{i+p}^B \rangle \\
&= Nz\Omega c_A c_B + \Omega \sum_i^N \sum_{p=1}^z [\langle \sigma_i^A \sigma_{i+p}^B \rangle - c_A c_B] \\
&= Nz\Omega c_A c_B - Nz\Omega c_A c_B \alpha_1 \\
&= E_{random} - E_{ordered}
\end{aligned} \tag{II-24}$$

όπου ο πρώτος όρος δίνει την ενέργεια ανάμιξης των δύο στοιχείων Α και Β στην περίπτωση τυχαίας κατανομής ατόμων ενώ ο δεύτερος την μεταβολή της ενέργειας λόγω εμφάνισης φαινομένων τάξης. Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι η ενέργεια ανάμιξης επηρεάζεται από την παρουσία φαινομένων τάξης. Σε ένα διάλυμα το οποίο έχει τάση να αναμειγνύεται ( $\Omega < 0$ ) η εμφάνιση τάξης μικρής εμβέλειας με  $\alpha_1 < 0$  (βλ. ενότητα 2, κεφ. II) θα έχει σαν συνέπεια την περαιτέρω μείωση της ενέργειας ανάμιξης.

Η μείωση της ενέργειας ανάμιξης επιφέρει μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Με εμφάνιση φαινομένων τάξης η εντροπία ανάμιξης μειώνεται επίσης (καθώς μειώνονται οι τρόποι κατανομής ατόμων στο πλέγμα) με συνέπεια όμως την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας. Η βέλτιστη κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται όταν  $E_{mix}$  και  $S_{mix}$  λαμβάνουν τέτοιες τιμές ώστε η ελεύθερη ενέργεια να ελαχιστοποιείται.

### 3.2 Ισοδυναμία με το μοντέλο του Ising

Με έναν απλό μετασχηματισμό μεταβλητών που φαίνεται παρακάτω προκύπτει ότι το μοντέλο δυαδικού κράματος της προηγούμενης παραγράφου είναι ισοδύναμο με το μοντέλο του Ising, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα στη στατιστική φυσική για την περιγραφή μαγνητικών υλικών (8). Η Χαμιλτονιανή Ising με αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων είναι:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i,j} S_i S_j, \tag{II-25}$$

όπου  $S_i = \pm 1$  μαγνητικό spin με προσανατολισμό πάνω/κάτω αντίστοιχα και  $J$  η παράμετρος αλληλεπίδρασης. Αν στην περίπτωση του δυαδικού κράματος οριστούν κατάλληλες μεταβλητές spin τέτοιες ώστε:

$$S_i = \begin{cases} +1 & \text{αν στην θέση } i \text{ βρίσκεται άτομο τύπου Α (ή } spin - up) \\ -1 & \text{αν στην θέση } i \text{ βρίσκεται άτομο τύπου Β (ή } spin - down) \end{cases} \tag{II-26}$$

τότε οι ποσότητες  $\sigma_i^\alpha$  γράφονται:

$$\sigma_i^A = \frac{1}{2}(1 + S_i), \quad \sigma_i^B = \frac{1}{2}(1 - S_i). \tag{II-27}$$

Εισάγοντας τις εκφράσεις αυτές στην σχέση II-8 προκύπτει τελικά ότι η ενέργεια ανάμιξης συναρτήσει των μεταβλητών spin γράφεται:

$$E_{mix} = -\frac{\Omega}{4} \sum_i^N \sum_{p=1}^z S_i S_{i+p} + \sigma\tau\alpha\theta., \tag{II-28}$$

όπου η ποσότητα  $\Omega/4$  ισοδυναμεί με την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $J$ . Δηλαδή, έχει την ίδια μορφή με την έκφραση II-25. Αν  $J < 0$  τότε το χαρακτηριστικό του διαλύματος είναι εμφάνιση τάξης (ή κατά αναλογία με το μαγνητισμό εμφάνιση αντισιδηρομαγνητισμού) καθώς το γινόμενο  $S_i S_{i+p} = (+1)(-1) = (-1)(+1) = -1$  όταν οι διπλανές πλεγματικές θέσεις καταλαμβάνονται από ανόμοια άτομα. Ανάλογα, η περίπτωση που  $J > 0$  αντιστοιχεί σε διαχωρισμό φάσεων (ή

κατά αναλογία με το μαγνητισμό εμφάνιση σιδηρομαγνητισμού) καθώς το γινόμενο  $s_i s_{i+p} = (+1)(+1) = (-1)(-1) = 1$ .

Η διαφορά μεταξύ μετασχηματισμών τάξης – αταξίας και σιδηρομαγνητισμού – αντισιδηρομαγνητισμού έγκειται στο γεγονός ότι ο αριθμός των ατόμων A και B παραμένει σταθερός ενώ ο αριθμός των όμοια προσανατολισμένων spin που περιγράφουν την μαγνήτιση αλλάζει.

Η αναλογία με το μοντέλου Ising επιτρέπει τη χρήση πολλών γνωστών αποτελεσμάτων για τις μαγνητικές μεταβάσεις στην περίπτωση των κραμάτων. Είναι γνωστό ότι το μοντέλο του Ising μπορεί να λυθεί ακριβώς μόνο σε μια ή δύο διαστάσεις. Στις τρεις διαστάσεις πλήρης λύση δεν είναι δυνατή καθώς δεν υπάρχει τρόπος να εκφραστεί σε κλειστή μορφή η εντροπία του συστήματος συναρτήσει της κατανομής των ατόμων στο κράμα, ή, ισοδύναμα, των spin στο μαγνητισμό. Για την επίλυση του προβλήματος υπάρχει πληθώρα προσεγγιστικών μεθόδων, όπως η προσέγγιση κανονικού διαλύματος (η οποία θα αναφερθεί στην συνέχεια), προσέγγιση των Bragg-Williams, προσέγγιση Bethe κ.α. Επίσης, χρησιμοποιούνται ευρύτατα αριθμητικές μέθοδοι όπως π.χ. η μέθοδος Monte-Carlo.

### 3.3 Προσέγγιση κανονικού διαλύματος

Η προσέγγιση κανονικού διαλύματος είναι το απλούστερο θεωρητικό μοντέλο το οποίο περιγράφει διαχωρισμό φάσεων και εφαρμόζεται σε διαλύματα τα συστατικά των οποίων έχουν ίδια κρυσταλλική δομή. Στη προσέγγιση αυτή η κατανομή των ατόμων θεωρείται πλήρως τυχαία, με συνέπεια τα φαινόμενα τάξης να αγνοούνται και οι παράμετροι τάξης να είναι μηδέν. Η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης για κανονικό διάλυμα δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$G_{mix} = Nz\Omega c_A c_B + Nk_B T (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad \text{II-29}$$

όπου  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $N$  ο συνολικός αριθμός των ατόμων του συστήματος. Ο πρώτος όρος εκφράζει την ενέργεια ανάμιξης, όπως αυτή προκύπτει από την σχέση II-24 με  $\alpha_1 = 0$ , ενώ ο δεύτερος όρος δίνει την εντροπία ανάμιξης του συστήματος  $S_{mix} = -Nk_B (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$  πολλαπλασιασμένη με την θερμοκρασία. Η έκφραση αυτή προκύπτει από τον ορισμό της εντροπίας κατά Boltzmann θεωρώντας τυχαία κατανομή ατόμων. Στην προσέγγιση αυτή η μέγιστη θερμοκρασία μετασχηματισμού δίνεται από την σχέση (9):

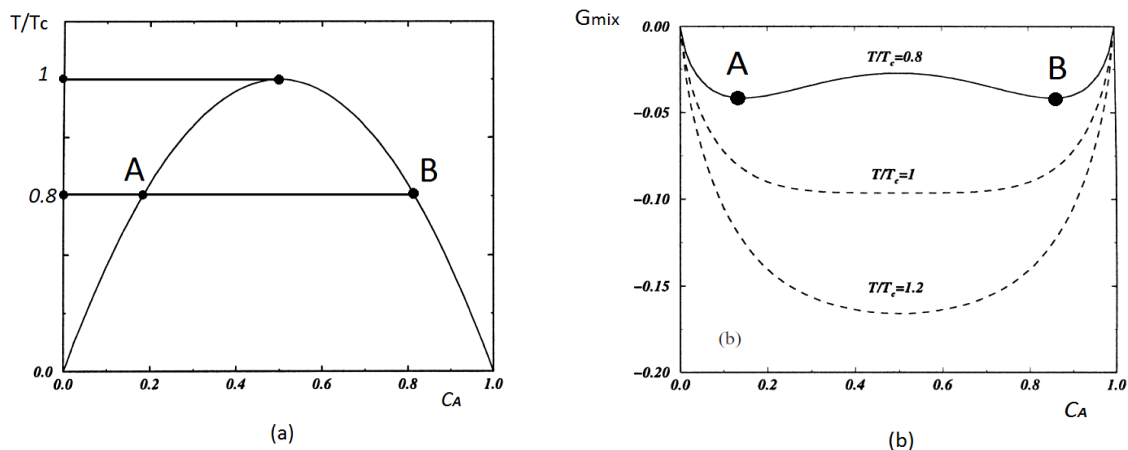
$$T_c = \frac{2\Omega}{Nk_B}, \quad \text{II-30}$$

από την οποία φαίνεται ότι καθώς  $T_c$  είναι μια θετική ποσότητα η παράμετρος  $\Omega$  μπορεί να πάρει μόνο θετική τιμή, η οποία αντιστοιχεί σε αποστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόμοιων ατόμων του διαλύματος και το σύστημα θα τείνει να διαχωριστεί. Επομένως, όσο ισχυρότερες είναι αυτού του είδους αλληλεπιδράσεις, σε τόσο υψηλότερη θερμοκρασία θα πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός.

Στο Σχήμα II.5 (b) έχει σχεδιαστεί η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης  $G_{mix}$  συνάρτηση της συγκέντρωσης  $c_A$  για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας. Αν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη της κρίσιμης, όπως στην περίπτωση της καμπύλης για  $T/T_c = 1.2$ , τότε η ελεύθερη ενέργεια θα έχει την μορφή μιας κοίλης καμπύλης με ένα ελάχιστο στο  $c_A = 0.5$ . Στην περίπτωση αυτή το σύστημα θα τείνει να αναμιγνύεται σε όλες τις συγκεντρώσεις. Αν όμως η θερμοκρασία είναι μικρότερη της κρίσιμης, τότε η ελεύθερη ενέργεια θα παρουσιάζει δύο ελάχιστα A και B, όπως δείχνει η καμπύλη για  $T/T_c = 0.8$  του Σχήμα II.5 (b). Τα δύο τοπικά ελάχιστα που παρουσιάζει η καμπύλη οφείλονται στο θετικό πρόσημο της  $E_{mix}$  και στο γεγονός ότι για  $T/T_c < 1$  η  $G_{mix}$  καθορίζεται από την  $E_{mix}$ . Η συμπεριφορά αυτή της  $G_{mix}$  συσχετίζεται με εμφάνιση ενός miscibility gap στο διάγραμμα φάσεων, το οποίο ορίζει μια περιοχή μη ανάμιξης των συστατικών

του κράματος, όπως δείχνει το Σχήμα 11.5 (α). Δηλαδή, για συγκεντρώσεις που βρίσκονται ανάμεσα σε A και B το σύστημα θα τείνει να διαχωριστεί σε δύο φάσεις με συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν αντίστοιχα στα ελάχιστα A και B.

Ως γενικό συμπέρασμα αυτής της προσέγγισης θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι όλα τα συστήματα που παρουσιάζουν θετική τιμή της ενέργειας ανάμιξης,  $E_{mix} > 0$ , θα έπρεπε να εμφανίζουν ένα miscibility gap. Αυτό όμως δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά, καθώς η θερμοκρασία  $T_c$  μπορεί να είναι τόσο χαμηλή ώστε να μην είναι δυνατή η παρατήρηση του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Επειδή η διάχυση των ατόμων σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ αργή, τα περισσότερα διαγράμματα φάσεων είναι δύσκολα να κατασκευαστούν με ακρίβεια στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.



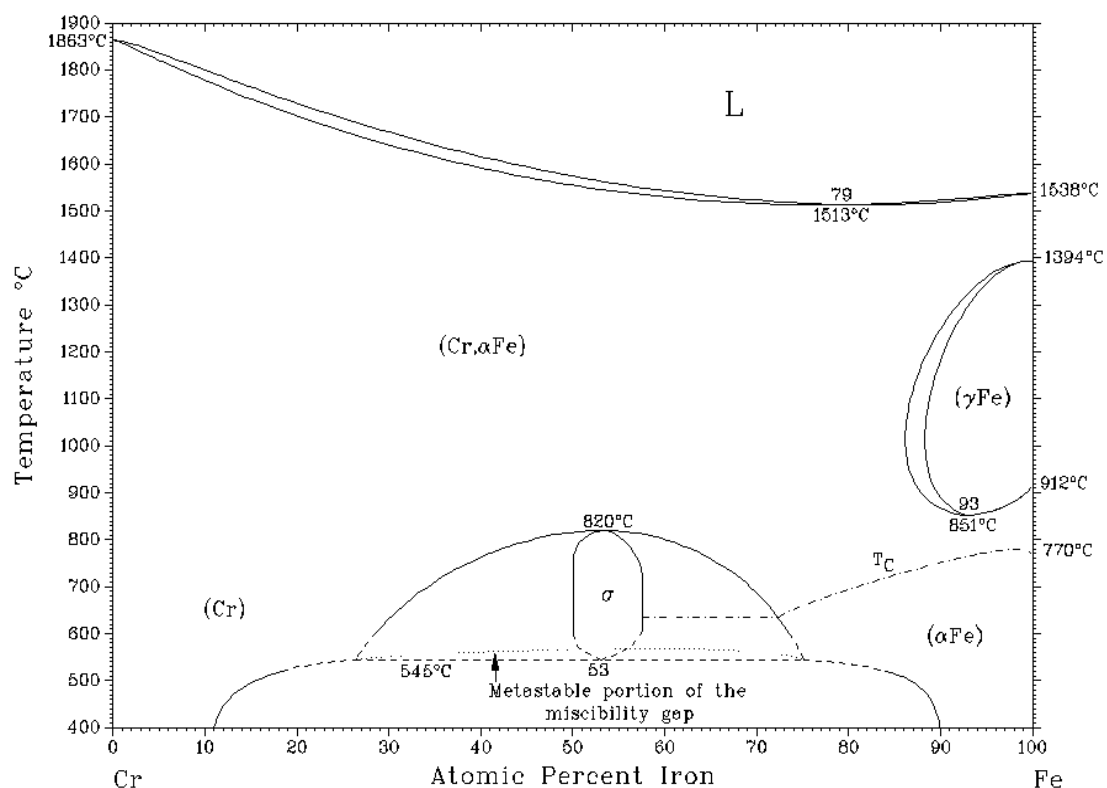
Σχήμα 11.5 (α) Miscibility gap και (β)  $G_{mix}$  στην προσέγγιση κανονικού διαλύματος.

### 3.4 Το διάγραμμα φάσεων του κράματος Fe-Cr

Στο Σχήμα 11.6 φαίνεται ένα διάγραμμα φάσεων του κράματος Fe – Cr. Καθώς το χρώμιο είναι η κύρια πρόσμιξη στους φερριτικούς ανοξείδωτους χάλυβες, το διάγραμμα φάσεων Fe – Cr είναι βασικό για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα υπάρχει πλήρης διαλυτότητα του χρωμίου στον σίδηρο σε υψηλές θερμοκρασίες και η στερεοποίηση όλων των κραμάτων Fe – Cr παράγει φερρίτη (Cr,  $\alpha$ Fe). Κοντά στην θερμοκρασία των 1513 °C και στην περιεκτικότητα 79 % κατά βάρος Fe υπάρχει κοινό σημείο των liquidus και solidus. Σε χαμηλές περιεκτικότητες χρωμίου και σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 912 °C και 1394 °C, υπάρχει ένας βρόχος ωστενίτη ( $\gamma$ Fe), ο οποίος αναφέρεται ως βρόχος  $\gamma$ . Κράματα με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 14 % σε Cr θα είναι πλήρως φερριτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ για χαμηλότερες περιεκτικότητες σχηματίζεται στις κατάλληλες θερμοκρασίες ένα ποσοστό ωστενίτη εντός του βρόχου  $\gamma$ . Για περιεκτικότητες χρωμίου μικρότερες από 12 % σχηματίζεται αποκλειστικά ωστενίτης στο βρόχο  $\gamma$ . Με γρήγορη ψύξη ο ωστενίτης μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη και προκύπτουν οι λεγόμενοι μαρτενσιτικοί χάλυβες.

Όπως προβλέπει η προσέγγιση κανονικού διαλύματος για τα διαλύματα με  $H_{mix} > 0$ , έτσι και το διάγραμμα φάσεων του κράματος Fe – Cr παρουσιάζει ένα miscibility gap για θερμοκρασίες κάτω από 820 °C. Τα όρια της περιοχής αυτής είναι αρκετά καλά καθορισμένα στο εύρος θερμοκρασιών 400 °C – 520 °C, ενώ για θερμοκρασίες πάνω των 520 °C δίνονται μόνο προσεγγιστικά (διακεκομμένη γραμμή στο διάγραμμα). Η δομή του miscibility gap περιπλέκεται από τη παρουσία της φάσης  $\sigma$ , η οποία παρατηρείται για εύρος περιεκτικότητας 50 – 57.5% Fe. Η φάση  $\sigma$  είναι σκληρή και ψαθυρή και η παρουσία της στους ανοξείδωτους χάλυβες είναι ανεπιθύμητη. Η φάση  $\sigma$  σχηματίζεται από (Cr,  $\alpha$ Fe) στους 820 °C και διασπάται κοντά στην θερμοκρασία των 545 °C με ευτηκτοειδή μετασχηματισμό σε Cr και  $\alpha$ Fe. Η κινητική του μετασχηματισμού είναι σχετικά αργή και για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600 °C δεν

υπάρχουν ακόμα ακριβή συμπεράσματα σε ότι αφορά το κατώτερο όριο ύπαρξης της φάσης  $\sigma$ . Στην παρουσία του miscibility gap αποδίδεται και το φαινόμενο της ψαθυροποίησης το οποίο συμβαίνει στα ατσάλια με περιεκτικότητα χρωμίου μεγαλύτερη από 14 % κατά βάρος έπειτα από γήρανση σε θερμοκρασία  $T = 475^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 11.6 Διάγραμμα φάσεων του κράματος Fe-Cr (10)

Το επιστημονικό και το τεχνολογικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην περιοχή χαμηλών περιεκτικότητας και θερμοκρασιών, όπου έχει βρεθεί θεωρητικά (4), ότι για περιεκτικότητες μικρότερες του 10% Cr η ενθαλπία ανάμιξης αλλάζει πρόσημο από θετικό σε αρνητικό και υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις για ύπαρξη φαινομένων τάξης μικρής εμβέλειας. Αυτό θα σημαίνει ότι το Cr θα έχει πεπερασμένη διαλυτότητα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η υπόθεση αυτή δεν έχει επιβεβαιωθεί ακόμα πειραματικά και αποτελεί σημείο έρευνας.

#### 4. Ειδική αντίσταση μεταλλικών κραμάτων και επίδραση των φαινομένων τάξης.

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων οι οποίες χρησιμοποιούνται στην μελέτη του φαινομένου της τάξης μικρής εμβέλειας, όπως σκέδαση ακτίνων X ή νετρονίων, ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), φασματοσκοπία Mossbauer, μετρήσεις ειδικής αντίστασης κ.α. Ειδικότερα οι μετρήσεις της ειδικής αντίστασης αποδείχτηκαν να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στην μελέτη της θερμοκρασιακής και χρονικής εξέλιξης της τάξης μικρής εμβέλειας που παρουσιάζουν τα στερεά διαλύματα, καθώς παρέχουν πολύ καλή ακρίβεια στην παρατήρηση αλλαγών στην μικροδομή του διαλύματος και παράλληλα πειραματικά είναι σχετικά εύκολα να διεξαχθούν (11). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία με σκοπό να μελετηθούν τα φαινόμενα της τάξης μικρής εμβέλειας και συγκεκριμένα να μελετηθεί η θερμοκρασιακή τους εξάρτηση, όπως επίσης και η κινητική της τάξης μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας.

Για το λόγο αυτό στην συνέχεια θα αναφερθούν ορισμένα στοιχεία θεωρίας σχετικά με την αντίσταση μεταλλικών κραμάτων.

#### 4.1 Ειδική αντίσταση των μετάλλων

Η ερμηνεία των μεταλλικών ιδιοτήτων ξεκίνησε στα πλαίσια της κλασικής φυσικής με την θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων, η οποία διαμορφώθηκε από τον Drude (12) γύρω στα 1900. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των μετάλλων είναι τα ασθενώς δεσμευμένα στα άτομα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία είναι υπεύθυνα για την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων. Σύμφωνα με την θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα ηλεκτρόνια σθένους σε ένα μέταλλο συμπεριφέρονται όπως τα μη αλληλεπιδρώντα σωμάτια ενός ιδανικού αερίου. Συγκεκριμένα, στο μέταλλο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται δια μέσου του πλέγματος προς όλες τις κατευθύνσεις και σκεδάζονται με τυχαίο τρόπο λόγω των θερμικών ταλαντώσεων των ιόντων με αποτέλεσμα η μέση ταχύτητα των ηλεκτρονίων να είναι μηδέν. Στην περίπτωση που εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού κατά μήκος ενός μεταλλικού δείγματος, το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  επιταχύνει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα αυτά να αποκτούν μια μέση ταχύτητα ολίσθησης  $v_d \neq 0$ . Η μετατόπιση των ηλεκτρονίων μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση κίνησης:

$$m \frac{dv_d}{dt} = -eE - \frac{mv_d}{\tau}, \quad \text{II-31}$$

όπου  $m$  και  $-e$  η μάζα και το φορτίο του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Ο πρώτος όρος του δεξιού μέρους εκφράζει την δύναμη που ασκεί στο ηλεκτρόνιο το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει μια φαινομενολογική δύναμη τριβής η οποία είναι σε κάθε χρονική στιγμή αντίθετη στην ταχύτητα του ηλεκτρονίου. Ο όρος τριβής οφείλεται στην επιβράδυνση του ηλεκτρονίου λόγω σκεδάσεων.  $\tau$  είναι ο μέσος χρόνος μεταξύ διαδοχικών συγκρούσεων. Ο χρόνος  $\tau$  σχετίζεται άμεσα με τις μικροσκοπικές διαδικασίες σκέδασης των ηλεκτρονίων σε ταλαντώσεις πλέγματος, κρυσταλλικές ατέλειες, προσμίξεις κλπ. Σύμφωνα με την εξίσωση II-31, στην μόνιμη κατάσταση ( $dv_d/dt = 0$ ), όταν δηλαδή η ροή του ρεύματος και η ταχύτητα ολίσθησης σταθεροποιούνται, η ταχύτητα ολίσθησης δίνεται από τη σχέση:

$$v_d = -\frac{e\tau}{m} E. \quad \text{II-32}$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η ταχύτητα ολίσθησης αυξάνεται γραμμικά με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Η σταθερά της αναλογίας  $e\tau/m$  ονομάζεται ευκινησία ( $\mu$ ) του ηλεκτρονίου και δηλώνει την ταχύτητα που αποκτά το ηλεκτρόνιο ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου:

$$\mu = e\tau/m. \quad \text{II-33}$$

Εάν  $n$  ηλεκτρόνια (ανά μονάδα όγκου) κινούνται με την ταχύτητα  $v_d$ , δημιουργούν μια πυκνότητα ρεύματος  $J$ . Εάν σε χρόνο  $t$  περνούν από κάθετη τομή  $A$  ενός σύρματος ηλεκτρόνια που υπάρχουν σε μήκος  $L = v_d t$  του σύρματος, τότε η πυκνότητα ρεύματος έχει μέτρο:

$$J = \frac{I}{A} = -\frac{neLA}{tA} = -\frac{nev_d t}{t} = -nev_d, \quad \text{II-34}$$

όπου  $I$  η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το σύρμα.

Από την σχέση II-32 για την ταχύτητα ολίσθησης η πυκνότητα ρεύματος  $J$  στην διεύθυνση του πεδίου εκφράζεται ως:

$$J = -nev_d = ne\mu E = \frac{ne^2\tau}{m} E. \quad \text{II-35}$$

Συνδυάζοντας την σχέση II-35 με τον νόμο του Ohm,  $J = E/\rho$ , προκύπτει η παρακάτω έκφραση για την ηλεκτρική αντίσταση του μετάλλου στο πρότυπο Drude:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{1}{ne\mu}, \quad \text{II-36}$$

όπου  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων του Drude αγνοεί την κβαντική φύση των ηλεκτρονίων και υποθέτει ότι στην αγωγιμότητα του μετάλλου συμμετέχουν όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η θεώρηση του κυματικού χαρακτήρα των ηλεκτρονίων και η αρχή του Pauli οδήγησαν στην συνάρτηση στατιστικής κατανομής Fermi-Dirac, η οποία χρησιμοποίησε το 1928 ο Sommerfeld για να ξαναδιατυπώσει την αγωγιμότητα των μετάλλων. Έτσι, σύμφωνα με την στατιστική αυτή, αν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στο μέταλλο, στην αγωγιμότητα θα συμμετέχουν μόνο ηλεκτρόνια με ενέργειες κοντά στην ενέργεια Fermi, ενέργεια που έχει η ανώτερη κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη. Αυτό σημαίνει, ότι ο χρόνος σκέδασης (και συνεπώς και τα υπόλοιπα μεγέθη όπως η ευκινησία) που υπεισέρχεται στην σχέση II-36 συσχετίζεται με τα ηλεκτρόνια των οποίων η ενέργεια είναι στην ουσία η ενέργεια Fermi. Έτσι, στην κβαντομηχανική προσέγγιση η σχέση II-36 γίνεται:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau_F} \quad \text{II-37}$$

Ο μέσος χρόνος  $\tau_F$  (θα συμβολίζεται στην συνέχεια ως  $\tau$ ) μεταξύ των συγκρούσεων έχει και περαιτέρω σημασία. Το αντίστροφο μέγεθος,  $1/\tau$ , ισοδυναμεί με τη μέση συχνότητα των σκεδάσεων, δηλαδή, ισούται με τη πιθανότητα σκέδασης ανά μονάδα χρόνου. Η ποσότητα  $1/\tau$  μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση κβαντομηχανικής θεωρίας διαταραχών (13). Σύμφωνα με τον χρυσό κανόνα του Fermi η πιθανότητα  $w_{k'k}$  ένα ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί από μία κατάσταση με κυματάνυσμα  $k'$  σε μια κατάσταση  $k$  υπό την επίδραση μιας ατέλειας δομής είναι:

$$w_{k'k} \sim |\langle k'|V'|k \rangle|^2, \quad \text{II-38}$$

όπου  $V'$  το δυναμικό της διαταραχής που προκαλεί την σκέδαση.

Επομένως η ειδική αντίσταση των μετάλλων είναι ανάλογη αυτής της πιθανότητας:

$$\rho \sim \frac{1}{\tau} \sim |\langle k'|V'|k \rangle|^2. \quad \text{II-39}$$

#### *Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής αντίστασης των μετάλλων*

Καθώς στα μέταλλα η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων πρακτικά δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία, η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από την θερμοκρασία θα καθορίζεται πλήρως από την θερμοκρασιακή εξάρτηση της ευκινησίας ( $\mu_F$ ). Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, όπου η σκέδαση των ηλεκτρονίων οφείλεται κατά κύριο λόγο στις θερμικές ταλαντώσεις των μεταλλικών ιόντων, η ευκινησία των ατόμων είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας και επομένως η ειδική αντίσταση έχει γραμμική εξάρτηση από την θερμοκρασία:

$$\rho = \alpha T, \quad \text{II-40}$$

όπου  $\alpha$  σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες αν θεωρηθεί ότι η σκέδαση των ηλεκτρονίων οφείλεται αποκλειστικά στις τυχόν προσμίξεις, μπορεί να δειχτεί ότι η ευκινησία των ατόμων είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Αν το ποσοστό των προσμίξεων είναι μηδαμινό, στην περίπτωση δηλαδή των πολύ καθαρών μετάλλων, ο κύριος μηχανισμός σκέδασης μπορεί να οφείλεται στις θερμικές ταλαντώσεις. Τότε προκύπτει ότι η ευκινησία είναι ανάλογη του  $T^{-5}$  και η ειδική αντίσταση:

$$\rho = bT^5, \quad \text{II-41}$$

όπου  $b$  σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

Κοντά στο απόλυτο μηδέν οι σκεδάσεις οφείλονται μόνο στις προσμίξεις, ανεξάρτητα της καθαρότητας του μετάλλου, καθώς στις θερμοκρασίες αυτές το πλάτος των θερμικών ταλαντώσεων γίνεται εξαιρετικά μικρό.

#### *Κανόνας του Mathiessen*

Η θεωρία της αγωγιμότητας που συνυπολογίζει τη σκέδαση που προκύπτει λόγω των πλεγματικών ταλαντώσεων μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά μόνο τη συμπεριφορά των καθαρών μετάλλων όχι όμως των μεταλλικών κραμάτων, των οποίων η ειδική αντίσταση δεν εξαρτάται με τον ίδιο τρόπο από τη θερμοκρασία.

Σε ένα κράμα η παρουσία ενός ξένου ατόμου έχει ως αποτέλεσμα την τοπική παραμόρφωση του πλέγματος, η οποία προκαλεί σκέδαση των ευκίνητων ηλεκτρονίων. Η περιοχή της παραμόρφωσης μπορεί να εκτείνεται σε αρκετές ατομικές αποστάσεις με αποτέλεσμα τα άτομα των προσμίξεων να εμποδίζουν την κίνηση των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια προκαλούν αύξηση της ειδικής αντίστασης του υλικού. Εάν ορίσουμε ως  $\tau_T$  το μέσο χρόνο μεταξύ των σκεδάσεων αν αυτές οφείλονται αποκλειστικά στις ταλαντώσεις του πλέγματος και τον  $\tau_I$  σαν το μέσο χρόνο μεταξύ των σκεδάσεων αν αυτές οφείλονται μόνο στις συγκρούσεις με τα άτομα των προσμίξεων, με παραδοχή ότι οι δύο μηχανισμοί σκέδασης είναι ανεξάρτητοι, η συνολική πιθανότητα σκέδασης είναι:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_I}. \quad \text{II-42}$$

Λαμβάνοντας υπόψη την σχέση (II-37) η συνολική ειδική αντίσταση  $\rho$  του υλικού μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\rho = \rho_T + \rho_I, \quad \text{II-43}$$

όπου  $\rho_T$  είναι η ειδική αντίσταση που οφείλεται τις ταλαντώσεις πλέγματος και  $\rho_I$  η ειδική αντίσταση που οφείλεται στην παρουσία των προσμίξεων.

Εκτός από τις προσμίξεις οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων μπορούν επίσης να προκύψουν λόγω εξαρμώσεων, πλεγματικών κενών ή ορίων κόκκων. Όλες αυτές οι διαδικασίες σκέδασης προστίθενται στην ειδική αντίσταση ενός μετάλλου με τον ίδιο τρόπο που έγινε για το μηχανισμό σκέδασης λόγω προσμίξεων. Ο κανόνας που προβλέπει την πρόσθεση των ειδικών αντιστάσεων που προκύπτουν από διαφορετικούς μηχανισμούς σκέδασης ονομάζεται κανόνας του Matthiessen (5):

$$\rho = \rho_T + \rho_R, \quad \text{II-44}$$

όπου το μέγεθος  $\rho_R$  είναι η παραμένουσα ειδική αντίσταση, η οποία οφείλεται στο σύνολο των μηχανισμών σκέδασης λόγω ατελειών και δεν έχει εξάρτηση από την θερμοκρασία.

Στην διατύπωση του κανόνα Matthiessen έχει γίνει η παραδοχή, ότι οι μηχανισμοί σκέδασης είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Η παραδοχή αυτή ισχύει γενικά όταν οι επιμέρους πιθανότητες σκέδασης είναι μικρές. Δηλαδή, ο κανόνας αυτός δίνει μια ικανοποιητική προσέγγιση μόνο στην περίπτωση όπου το ποσοστό των προσμίξεων (και γενικά ατελειών) είναι μικρό και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επομένως, στην περίπτωση του κράματος που μελετάται στην παρούσα εργασία, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης του χρωμίου στο σίδηρο (Fe – 5 ατ. %Cr), δεν μπορούμε να βασιστούμε στην ισχύ του παραπάνω κανόνα. Καθώς η μελέτη αποσκοπεί στον προσδιορισμό των μεταβολών της παραμένουσας ειδικής αντίστασης του κράματος, η μέτρησή της δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, παρά μόνο κοντά στο απόλυτο 0 όπου η συνεισφορά των ταλαντώσεων του πλέγματος είναι αμελητέα. Πρακτικά οι μετρήσεις διεξάγονται σε θερμοκρασία υγρού ήλιου (4.2 K).

## 4.2 Ειδική αντίσταση των κραμάτων

### Κανόνας του Nordheim

Εάν σε ένα δυαδικό κράμα  $A - B$  η συγκέντρωση των ατόμων  $A$   $c_A$  στο πλέγμα του στοιχείου  $B$  είναι μικρή, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα τέλεια περιοδικό πλέγμα του  $B$  και σκεδάζονται περιστασιακά λόγω μεταβολών του δυναμικού που οφείλονται στα άτομα  $A$ . Σε αυτή την περίπτωση η πιθανότητα σκέδασης θα είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων  $A$ . Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ατόμων της πρόσμιξης θα υπάρξει απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά της ειδικής αντίστασης προς το  $c_A$ . Το ζήτημα αυτό αντιμετωπίστηκε για πρώτη φορά από τον Nordheim (14) το 1931, σύμφωνα να τον οποίον η πιθανότητα σκέδασης μπορεί να βρεθεί αν θεωρήσουμε ότι η κατάσταση του κράματος περιγράφεται από το ακόλουθο μέσο περιοδικό δυναμικό:

$$V_0 = c_A V_A + (1 - c_A) V_B, \quad \text{II-45}$$

όπου  $V_A$  και  $V_B$  τα δυναμικά στην περιοχή των ατόμων  $A$  και  $B$  αντίστοιχα. Βάση αυτής της σχέσης η απόκλιση από το μέσο δυναμικό στη περιοχή του  $A$  θα είναι:

$$V_0 - V_A = (1 - c_A)(V_B - V_A) \quad \text{II-46}$$

και αντίστοιχα στην περιοχή του  $B$ :

$$V_0 - V_B = c_A(V_A - V_B) \quad \text{II-47}$$

Σύμφωνα με την σχέση II-38 η πιθανότητα σκέδασης είναι ανάλογη του τετραγώνου του δυναμικού που προκαλεί την διαταραχή, επομένως η πιθανότητα να σκεδαστεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα άτομο  $A$  είναι:

$$P_A = (1 - c_A)^2 |\langle k' | (V_B - V_A) | k \rangle|^2 \quad \text{II-48}$$

Αντίστοιχα η πιθανότητα σκέδασης από ένα άτομο  $B$  θα είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$P_B = c_A^2 |\langle k' | (V_A - V_B) | k \rangle|^2 \quad \text{II-49}$$

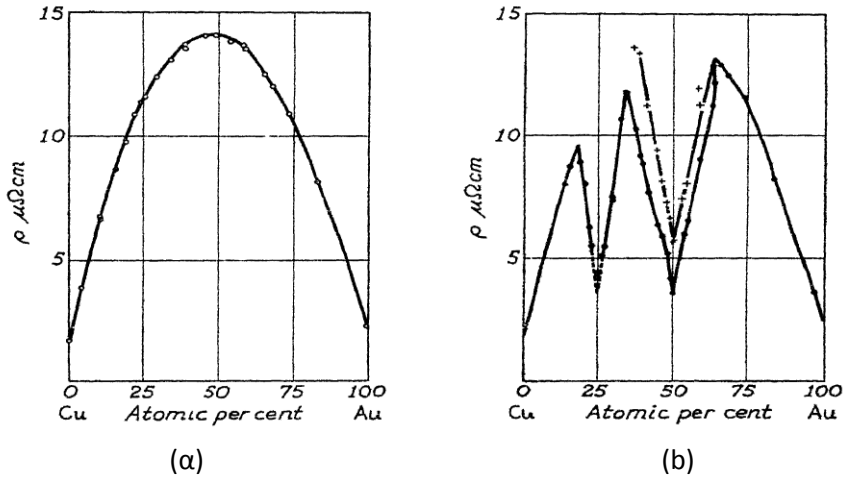
Καθώς η συγκέντρωση των ατόμων  $A$  είναι  $c_A$  και των ατόμων  $B$   $(1 - c_A)$  η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί είτε από ένα άτομο  $A$  είτε από ένα άτομο  $B$  είναι:

$$\begin{aligned} c_A P_A + (1 - c_A) P_B &= [c_A(1 - c_A)^2 + c_A^2(1 - c_A)] |\langle k' | (V_B - V_A) | k \rangle|^2 \\ &= c_A(1 - c_A) |\langle k' | (V_B - V_A) | k \rangle|^2 \end{aligned} \quad \text{II-50}$$

Επομένως η παραμένουσα αντίσταση θα περιγράφεται από την έκφραση, η οποία είναι γνωστή ως κανόνας του Nordheim:

$$\rho_R = \text{σταθ} \cdot c_A(1 - c_A), \quad \text{II-51}$$

όπου η σταθερά αναλογίας εξαρτάται από το είδος των ατόμων. Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση τυχαίας κατανομής των ατόμων  $A$  και  $B$  σε ένα δυαδικό κράμα, όταν δεν εμφανίζονται φαινόμενα τάξης, όπως επίσης και αλλαγές φάσεων. Η ποσότητα  $c_A(1 - c_A)$  παρουσιάζει μέγιστο στο  $c_A = 1/2$ , δηλαδή στην περίπτωση ίσης ποσότητας ατόμων  $A$  και  $B$ . Ένα παράδειγμα που επιβεβαιώνει την εγκυρότητα της σχέσης II-51 φαίνεται στο Σχήμα II.7(α) και αφορά το κράμα  $\text{Cu} - \text{Au}$  στην κατάσταση τυχαίας κατανομής ατόμων χαλκού ( $\text{Cu}$ ) και χρυσού ( $\text{Au}$ ). Επίσης από το διάγραμμα φαίνεται ότι η ειδική αντίσταση του κράματος είναι αρκετά υψηλότερη σε σχέση με αυτή των καθαρών μετάλλων. Αυτό συσχετίζεται προφανώς με το γεγονός ότι οι πρόσμιξεις προκαλούν σαφώς μεγαλύτερη απόκλιση από την περιοδικότητα του πλέγματος σε σχέση με τις θερμικές ταλαντώσεις. Τα δεδομένα του Σχήμα II.7 αναφέρονται σε θερμοκρασία  $T = 300 \text{ K}$ .



Σχήμα 11.7 (α) Ειδική αντίσταση του κράματος Cu – Au απουσία τάξης. (β) Επίδραση φαινομένων τάξης στην ειδική αντίσταση του κράματος Cu – Au.  $T=300$  K. (15)

#### Επίδραση φαινομένων τάξης στην ειδική αντίσταση των δυαδικών κραμάτων

Για να περιγράψουμε την ειδική αντίσταση ενός δυαδικού κράματος A – B λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα τάξης θα θεωρήσουμε ότι το δυναμικό του κρυστάλλου γράφεται:

$$V'(\vec{r}) = \sum_{i,a} \sigma_i^a V_a(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad \text{II-52}$$

όπου  $\sigma_i^a$  η παράμετρος κατάληψης με τον δείκτη  $i$  να δηλώνει την πλεγματική θέση και  $a = A, B$  το είδος των ατόμων (βλ. ενότητα 2). Για απλότητα το δυναμικό  $V_a(\vec{r})$  των ατόμων θα θεωρηθεί ως συνάρτηση δέλτα επικεντρωμένη στην εκάστοτε πλεγματική θέση:

$$V_a(\vec{r}) = \Omega v_a \delta(\vec{r}), \quad \text{II-53}$$

όπου  $\Omega$  ο ατομικός όγκος και  $v_a$  είναι μια σταθερά η οποία εξαρτάται από το είδος των ατόμων και χωρίς βλάβη της γενικότητας θα θεωρηθεί μιγαδικός αριθμός.

Περιγράφοντας τις καταστάσεις ελεύθερων ηλεκτρονίων με συναρτήσεις Bloch ( $|k\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ) και εφαρμόζοντας τις ιδιότητες της δέλτα συνάρτησης το στοιχείο του πίνακα του ατομικού δυναμικού είναι:

$$\langle k' | V_a(\vec{r} - \vec{R}_i) | k \rangle = v_a \int e^{-i\vec{k}'\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r = v_a e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad \text{II-54}$$

όπου  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$  το άνυσμα σκέδασης.

Το μέτρο του στοιχείου πίνακα του ολικού δυναμικού είναι:

$$|\langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle|^2 = \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \sigma_i^\alpha \sigma_j^\beta v_\alpha v_\beta^* e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad \text{II-55}$$

Επειδή οι ποσότητες  $\sigma_i^\alpha$ ,  $\sigma_j^\beta$  είναι τυχαίες μεταβλητές, καθώς εκφράζουν την τυχαία κατανομή των ατόμων A, B στις θέσεις του κρυστάλλου, το επόμενο βήμα στον υπολογισμό της πιθανότητας σκέδασης είναι ο υπολογισμός της μέσης τιμής της έκφρασης  $|\langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle|^2$  ως προς όλες τις δυνατές διατάξεις των ατόμων στον κρύσταλλο:

$$w_{k'k} \propto \langle |\langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle|^2 \rangle, \quad \text{II-56}$$

όπου η αγκύλη  $\langle \dots \rangle$  συμβολίζει τη στατιστική μέση τιμή.

Επομένως η πιθανότητα σκέδασης βάση των σχέσεων II-55 και II-56 θα είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$w_{k'k} \propto \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \langle \sigma_i^\alpha \sigma_j^\beta \rangle v_\alpha v_\beta^* e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}, \quad \text{II-57}$$

όπου οι ποσότητες  $\langle \sigma_i^\alpha \sigma_j^\beta \rangle$  είναι οι πιθανότητες σχηματισμού ζευγαριών A – A, A – B, B – A, B – B για δυαδικό κράμα. Από τον ορισμό της παραμέτρου της τάξης μικρής εμβέλειας ( $\alpha_{ij}$ ), που δόθηκε στο κεφάλαιο 1, οι ποσότητες αυτές μπορούν να γραφτούν ως:

$$\langle \sigma_i^\alpha \sigma_j^\beta \rangle = c_\alpha c_\beta - c_\alpha c_\beta \alpha_{ij} \quad \text{II-58}$$

Αντικαθιστώντας εκφράσεις αυτές στην προηγούμενη σχέση μετά από πράξεις προκύπτει ότι:

$$w_{k'k} \propto c_A c_B |v_A - v_B|^2 \alpha(\vec{q}) \quad \text{II-59}$$

όπου η ποσότητα  $\alpha(\vec{q})$  είναι ο μετασχηματισμός Fourier της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας:

$$\alpha(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \frac{1}{N} \sum_R \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{q}\vec{R}} \quad \text{II-60}$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων.

Για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης βάση της πιθανότητας που δίνεται από την σχέση II-59 απαιτείται ολοκλήρωση σε όλες τις δυνατές καταστάσεις  $k, k'$  οι οποίες συσχετίζονται με ηλεκτρόνια κοντά στην ενέργεια Fermi. Ο υπολογισμός αυτός όμως παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία λόγω της συνεισφοράς της ποσότητας  $\alpha(\vec{q})$  στο ολοκλήρωμα. Έχει γίνει επανειλημμένη προσπάθεια ( (16), (17), (18)) υπολογισμού του προαναφερθέντος ολοκληρώματος, χωρίς να έχει βρεθεί ακόμα μια λύση η οποία να συμφωνεί πλήρως με τα πειραματικά αποτελέσματα. Το βασικό συμπέρασμα όμως που προκύπτει είναι ότι η ειδική αντίσταση ενός δυαδικού κράματος εξαρτάται γραμμικά από την παράμετρο της τάξης μικρής εμβέλειας:

$$\rho_R = \text{σταθ.} \cdot c_A (1 - c_A) [1 + \beta_1 \alpha_1 + \beta_2 \alpha_2 + \dots] \quad \text{II-61}$$

όπου  $\beta_1, \beta_2, \dots$  είναι σταθερές ποσότητες τάξης μεγέθους  $\sim 1$  που προκύπτουν έπειτα από την ολοκλήρωση του  $w_{k'k}$  πάνω σε όλες τις δυνατές τελικές καταστάσεις του σκεδαζόμενου ηλεκτρονίου και εξαρτώνται από την ηλεκτρονική δομή του κράματος. Για τα περισσότερα κράματα οι σταθερές  $\beta_i$  είναι θετικές και με την αύξηση της τάξης ( $\alpha_i < 0$ ) αναμένεται η μείωση της ειδικής αντίστασης (16). Υπάρχει όμως μια κατηγορία κραμάτων, αναφερόμενη στην διεθνή βιβλιογραφία ως κράματα K-state (19), τα οποία παρουσιάζουν αύξηση της ειδικής αντίστασης με την αύξηση της τάξης.

Συνεπώς, λόγω της γραμμικότητας της σχέσης II-61 η μελέτη των φαινομένων τάξης μπορεί να γίνει μέσω μετρήσεων σχετικών μεταβολών της ειδικής αντίστασης:

$$\frac{\rho_R - \rho_0}{\rho_0} = \sum_i \beta_i \alpha_i, \quad \text{II-62}$$

όπου  $\rho_0 = \text{σταθ.} \cdot c_A (1 - c_A)$ .

Ένα κλασικό παράδειγμα της επίδρασης φαινομένων τάξης στην ειδική αντίσταση ενός δυαδικού κράματος είναι αυτό του Cu – Au το οποίο αναφέρεται στο Σχήμα II.7 (b). Το κράμα Cu – Au στις κατάλληλες στοιχειομετρικές αναλογίες  $\text{Cu}_3\text{Au}$  και  $\text{CuAu}$  εμφανίζει φαινόμενα τάξης υπό κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Στις περιπτώσεις αυτές οι θέσεις των ατόμων Au δεν είναι πλέον τυχαίες, αλλά διατάσσονται σε πλέγμα με συγκεκριμένη συμμετρία και πλεγματική σταθερά η οποία είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της πλεγματικής σταθεράς του μητρικού πλέγματος του Cu (σχηματίζεται ένα υπερπλέγμα - superlattice). Στο Σχήμα II.7(b) φαίνεται η δραστική μείωση της ειδικής αντίστασης του κράματος σε αυτές τις συγκεντρώσεις. Αυτό επιβεβαιώνει την κβαντική θεωρία της αγωγιμότητας, σύμφωνα με την οποία ένα τέλεια περιοδικό πλέγμα δεν

προκαλεί σκέδαση ηλεκτρονίων και η αιτία της ηλεκτρικής αντίστασης είναι οι αποκλίσεις από την περιοδικότητα του πλέγματος.

#### 4.3 Κινητική της τάξης μικρής εμβέλειας με μετρήσεις ειδικής αντίστασης.

Επειδή η διάχυση των ατόμων σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ αργή, ένα σύστημα μπορεί να βρεθεί για πολύ χρόνο σε μια μετασταθή κατάσταση. Επίσης, εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας θα βρίσκεται ένα σύστημα αν υπόκειται σε συνεχώς μεταβαλλόμενες εξωτερικές συνθήκες. Για τους λόγους αυτούς μεγάλη σημασία στο προσδιορισμό των ιδιοτήτων ενός στερεού διαλύματος, οι μεταβολές των οποίων οφείλονται στην εμφάνιση φαινομένων τάξης, έχει η μελέτη της συμπεριφοράς των φαινομένων αυτών σαν συνάρτηση του χρόνου.

Η κινητική της τάξης μικρής εμβέλειας μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας μπορεί να μελετηθεί μετρώντας μεταβολές της ειδικής αντίστασης. Θεωρώντας σταθερές τη συγκέντρωση των κενών και τη πιθανότητα κατάληψης ζευγών κενό – άτομο, μικρές τις αποκλίσεις από την ισορροπία και λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις αλληλεπιδράσεις των πρώτων γειτόνων, ένα στατιστικό μοντέλο για την τάξη μικρής εμβέλειας προβλέπει, ότι η μεταβολή μεταξύ των καταστάσεων ισορροπίας της τάξης μπορεί να περιγραφεί με ένα απλό εκθετικό (11):

$$\frac{\Delta\rho(t)}{\Delta\rho_0} = \exp(-t/\tau) \quad \text{II-63}$$

όπου  $\Delta\rho(t)$  η μεταβολή στην ειδική αντίσταση σε χρόνο  $t$ ,  $\Delta\rho_0$  συνολική μεταβολή της ειδικής αντίστασης μέχρι το σύστημα να φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας και  $\tau$  χρόνος εφησυχασμού (relaxation time).

### III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

#### 1. Κατασκευή της πειραματικής διάταξης

##### 1.1 Αρχή λειτουργίας.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε πειραματική διάταξη, με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι ανοπτήσεις και μετρήσεις της παραμένουσας αντίστασης του κράματος σε θερμοκρασία υγρού ηλίου.

Για να παρατηρηθούν οι μεταβολές στην παραμένουσα αντίσταση λόγω αλλαγής στην κατάσταση τάξης, απαιτείται μια ακολουθία διαδικασιών, που περιλαμβάνει την ανόπτηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, παραμονή στην θερμοκρασία αυτή για ορισμένο χρόνο και εν συνέχεια την ταχεία ψύξη του. Για τον λόγο αυτό η συσκευή μέτρησης έχει κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε η ανόπτηση του δείγματος να πραγματοποιείται εντός δοχείου υγρού ηλίου. Επιπρόσθετα, με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για την ολοκλήρωση ενός κύκλου ανόπτησης – ταχείας ψύξης – μέτρησης της παραμένουσας αντίστασης, όπως επίσης και οι επεμβάσεις στο δείγμα μεταξύ των διαδικασιών αυτών.

Η πειραματική διάταξη παρέχει τη δυνατότητα ανόπτησης του δείγματος τουλάχιστον μέχρι την θερμοκρασία  $T = 1200\text{ K}$ . Η θέρμανση πραγματοποιείται μέσω ωμικής αυτό-θέρμανσης (self heating) του δείγματος. Η διαδικασία αυτή οφείλεται στο φαινόμενο Joule, σύμφωνα με το οποίο, όταν ένας αγωγός διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική με συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος.

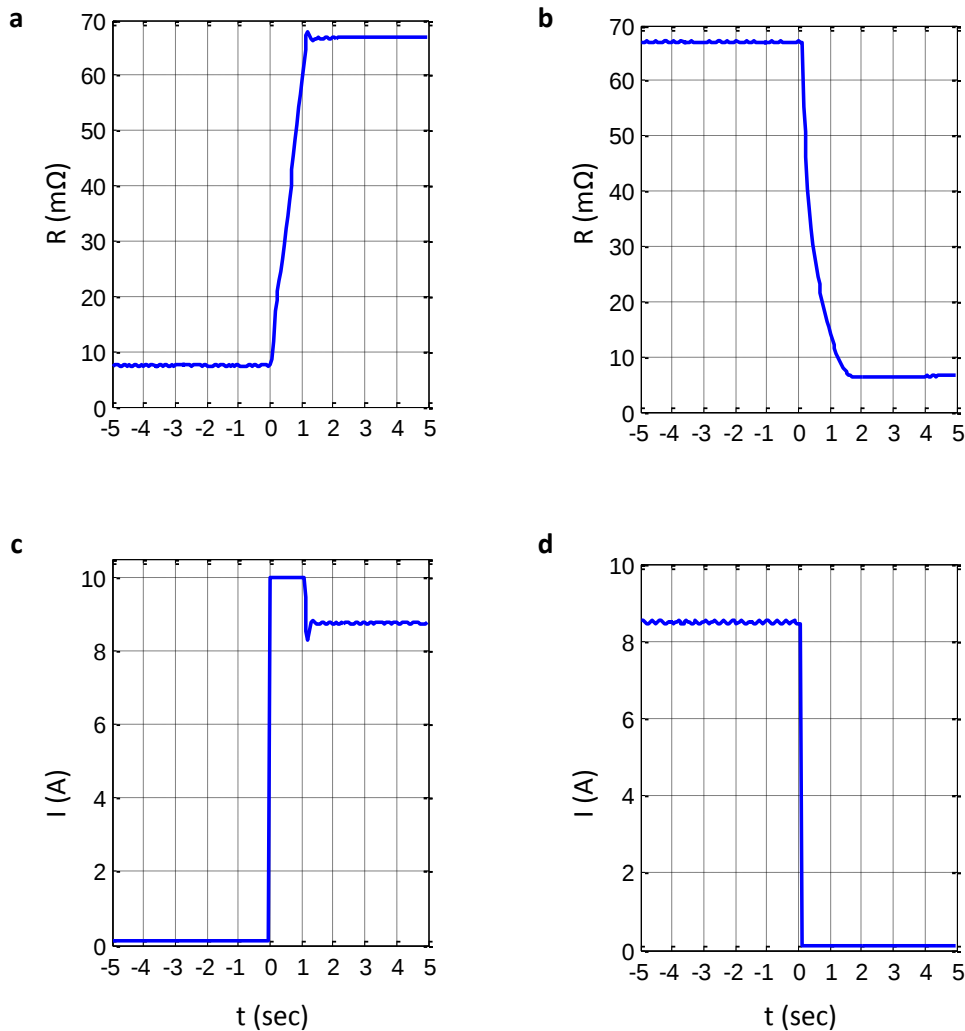
Κατά την διάρκεια της ανόπτησης μια σημαντική παράμετρος είναι η σταθερότητα της θερμοκρασίας. Η ρύθμισή της επιτυγχάνεται μέσω μιας αυτοματοποιημένης διαδικασίας συνεχούς έλεγχου και τροποποίησης της τιμής του ηλεκτρικού ρεύματος θέρμανσης το οποίο διαρρέει το δείγμα, έτσι ώστε η ηλεκτρική του αντίσταση (και κατά συνέπεια η θερμοκρασία του) να διατηρείται σταθερή. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και κατάλληλου λογισμικού.

Η τιμή της παραμένουσας αντίστασης απεικονίζει στην ουσία μια κατάσταση κατανομής των ατόμων του κράματος στην θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η ανόπτηση. Για να είναι η τιμή αυτή αντιπροσωπευτική της κατάστασης, απαιτείται πολύ ταχύς ρυθμός ψύξης του δείγματος στο τέλος της διαδικασίας ανόπτησης, έτσι ώστε κατά την διαδικασία της ψύξης να μην αλλάξει η διάταξη των ατόμων. Η πειραματική διάταξη εξασφαλίζει ρυθμό ψύξης  $1000\text{ Ksec}^{-1}$ . Δηλαδή, σε χρονικό διάστημα  $0.5 - 0.7\text{ sec}$  το δείγμα από την θερμοκρασία  $T = 1000\text{ K}$  αποκτά την θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην οποία πλέον η διάχυση των ατόμων είναι πάρα πολύ αργή. Η ψύξη πραγματοποιείται με τον ακόλουθο τρόπο. Το δείγμα βρίσκεται κατά την διαδικασία της ανόπτησης σε ύψος  $\approx 15\text{ cm}^1$  πάνω από την επιφάνεια του υγρού ηλίου. Μετά την πάροδο του χρόνου ανόπτησης διακόπτεται η τροφοδοσία του δείγματος και το δείγμα ψύχεται από τους ατμούς του υγρού ηλίου. Στην συνέχεια το δείγμα εμβαπτίζεται στο υγρό ήλιο και ακολουθεί η μέτρηση της παραμένουσας αντίστασης. Ενδεικτικά στο Σχήμα III.1 φαίνεται μια γραφική παράσταση η οποία απεικονίζει την διαδικασία ανόπτησης και ταχείας ψύξης. Το σχήμα (a) δείχνει την μεταβολή της αντίστασης του δείγματος κατά την διαδικασία της θέρμανσης και το σχήμα (c) την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το δείγμα κατά την διαδικασία αυτή. Στο σχήμα (a) φαίνεται ότι σε  $1\text{ sec}$  η αντίσταση του δείγματος (και κατά συνέπεια η θερμοκρασία του) αποκτά την ζητούμενη τιμή. Στο διάστημα αυτό το τροφοδοτικό

---

<sup>1</sup> Το ύψος αυτό έχει επιλεγεί, καθώς σε μικρότερο ύψος απαιτείται μεγαλύτερη ισχύς για την θέρμανση του δείγματος από αυτή που παρέχει το τροφοδοτικό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική διάταξη. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί, ότι η μείωση του ύψους δεν βελτιώνει σημαντικά το ρυθμό ψύξης του δείγματος.

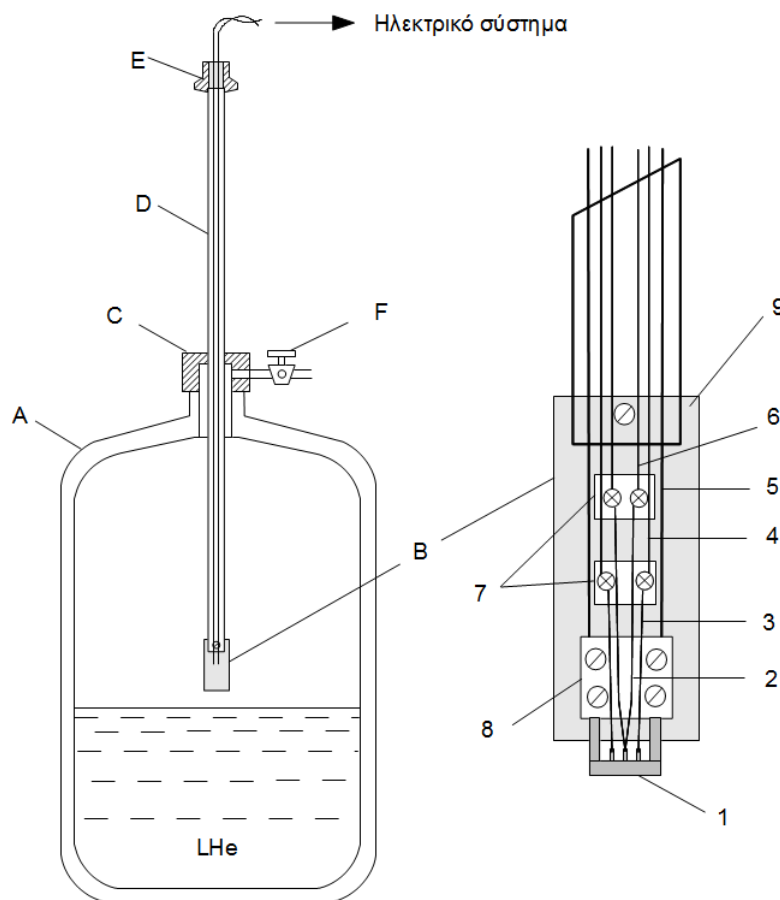
παρέχει την μέγιστη ισχύ στο σύστημα, ενώ στην συνέχεια η ένταση του ρεύματος χαμηλώνει, όπως φαίνεται στο σχήμα (c). Αντίστοιχα, το σχήμα (b) δείχνει την μεταβολή της αντίστασης του δείγματος κατά την διαδικασία γρήγορης ψύξης όταν για  $t = 0 \text{ sec}$  διακόπτεται η τροφοδοσία του δείγματος όπως απεικονίζει το σχήμα (d).



Σχήμα III.1 Αντίσταση του δείγματος συναρτήσει του χρόνου κατά την διαδικασία ανόπτησης και ταχείας ψύξης. Η αντίσταση του δείγματος  $R \approx 70 \text{ m}\Omega$  αντιστοιχεί περίπου στην θερμοκρασία  $T = 1000 \text{ K}$ , ενώ στην θερμοκρασία του υγρού ηλίου η αντίσταση του δείγματος είναι περίπου 6-7 mΩ.

## 1.2 Κατασκευή της συσκευής μέτρησης

Η σχηματική παράσταση της συσκευής μέτρησης φαίνεται στο Σχήμα III.2. Στη φιάλη του υγρού ηλίου (A) τοποθετήθηκε μια ράβδος (D), στο κάτω άκρο της οποίας προσαρμόστηκε ο δειγματοφορέας (B) με το δείγμα (B.1). Στην κορυφή της φιάλης η ράβδος συγκρατείται με ειδική κατασκευή (C) από ορείχαλκο η οποία επιτρέπει την κατακόρυφη κίνησή της και την τοποθέτηση του δείγματος στο επιθυμητό ύψος σε σχέση με την επιφάνεια του υγρού ηλίου. Συγχρόνως, το εξάρτημα αυτό εξασφαλίζει το ερμητικό κλείσιμο (μέσω o-ring), ώστε να μην εισέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας μέσα στη φιάλη.



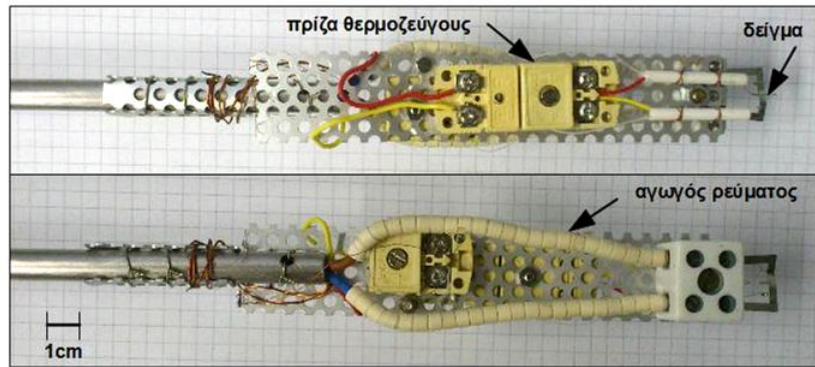
Σχήμα III.2 Σχηματική παράσταση της συσκευής μέτρησης

Στο Σχήμα III.2, δεξιά, φαίνεται ο δειγματοφορέας με περισσότερες λεπτομέρειες που αφορούν την κατασκευή του. Όπως δείχνει και το σχέδιο, ο δειγματοφορέας αποτελείται από μια μεταλλική πλάκα (B.9) η οποία προσαρμόστηκε στο κάτω άκρο της ράβδου με την βοήθεια μιας βίδας. Πάνω στην πλάκα τοποθετήθηκαν τρεις κλέμες. Στην θέση της κλέμας (B.8) χρησιμοποιήθηκε μια ηλεκτρολογική κλέμα πορσελάνης, μέσω της οποίας ενώθηκε το δείγμα με τα καλώδια ρεύματος. Το συγκεκριμένο είδος κλέμας επιλέχτηκε καθώς απαιτείται μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η κλέμα αυτή συγκρατεί το δείγμα με μηχανικό τρόπο πάνω από την επιφάνεια του υγρού ηλίου. Οι υπόλοιπες δύο κλέμες (B.7) χρησιμοποιήθηκαν για να ενωθούν τα καλώδια τάσης (B.3, B.4) και να πραγματοποιηθούν οι κατάλληλες συνδέσεις του θερμοστοιχείου (B.2) αντίστοιχα.

Για την κατασκευή της ράβδου, η οποία συγκρατεί το δειγματοφορέα (βλ. επίσης Σχήμα III.3), χρησιμοποιήθηκε ένας ανοξείδωτος σωλήνας διαμέτρου 8 mm και μήκους 1.2 m. Μέσα από τον σωλήνα οδηγήθηκαν τα καλώδια ρεύματος (B.5), τάσης (B.4) και θερμοζεύγους (B.6) προς το δείγμα. Σαν αγωγοί ρεύματος χρησιμοποιήθηκαν χάλκινα σύρματα διαμέτρου 1.4 mm. Το συγκεκριμένο πάχος των καλωδίων επιλέχτηκε με σκοπό να γίνει δυνατή η μεταφορά ρεύματος έως και 10 A χωρίς σημαντική ωμική θέρμανση. Για την μέτρηση της τάσης χρησιμοποιήθηκαν λεπτά σύρματα καθαρού σιδήρου (B.3). Στο πάνω μέρος της ράβδου προσαρμόστηκε ένα εξάρτημα από ανοξείδωτο ατσάλι (E) με ερμητικό σφράγισμα, μέσω του οποίου εξέρχονται τα καλώδια.

Η κατασκευή των εξαρτημάτων (C) και (E) πραγματοποιήθηκε στο μηχανουργείο του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σύμφωνα με τα σχέδια που φαίνονται στο παράρτημα A1 και A2

αντίστοιχα. Στο εξάρτημα (C) προσαρμόστηκαν βαλβίδες ασφαλείας και ένα πιεσόμετρο για την παρακολούθηση της πίεσης του αερίου εντός του δοχείου. Καθώς το υγρό ήλιο εξατμίζεται συνεχώς με αποτέλεσμα ο εσωτερικός χώρος της φιάλης να είναι γεμάτος με ατμούς ηλίου, στο εξάρτημα (C) προσαρμόστηκε μια έξοδος (F) για την συλλογή του αερίου ηλίου και την επιστροφή του στο σύστημα ανακύκλωσης.



Σχήμα III.3 Δύο όψεις του δειγματοφορέα.

### 1.3 Αυτο-θέρμανση του δείγματος – Υπολογισμοί

#### Φαινόμενο Joule – παραγωγή θερμότητας

Η θέρμανση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με χρήση του φαινομένου Joule, σύμφωνα με το οποίο, όταν ένας αγωγός διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική. Αυτό συμβαίνει καθώς στους αγωγούς, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των ελεύθερων ηλεκτρονίων με τα θετικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος, η ενέργεια των ηλεκτρονίων μεταφέρεται στο πλέγμα, αυξάνοντας την ενέργεια ταλάντωσής του, που οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού. Το ποσό της θερμότητας το οποίο παράγεται σε έναν αντιστάτη αντίστασης  $R$ , όταν απ' αυτόν διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα σταθερής έντασης  $I$  δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dQ_{in}}{dt} = I^2 R(T) \quad \text{III-1}$$

#### Μηχανισμοί απώλειας θερμότητας

Με την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος ενεργοποιούνται οι μηχανισμοί απώλειας θερμότητας από το δείγμα προς τις περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας. Οι συνολικές θερμικές απώλειες ενός συστήματος γίνονται με τρεις μηχανισμούς: με αγωγή, με συναγωγή και με ακτινοβολία.

Η αγωγή θερμότητας (heat transfer) πραγματοποιείται μέσα στο ίδιο το υλικό ή μεταξύ δύο υλικών τα οποία έρχονται σε επαφή. Η ροή η οποία οφείλεται στην αγωγή στην μόνιμη κατάσταση δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dQ_{ht}}{dt} = k S \frac{T_h - T_c}{L}, \quad \text{III-2}$$

όπου  $k$ : ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του υλικού,  $S$ : η διατομή κάθετη στην ροή της θερμότητας και  $(T_h - T_c)/L$  η θερμοβαθμίδα.

Η συναγωγή θερμότητας (heat convection) συμβαίνει ανάμεσα σε ένα στερεό και ένα ρευστό και ιδιαίτερα αν υπάρχει κίνηση του ρευστού πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Η ροή θερμότητας στην συναγωγή μπορεί να περιγραφεί από την σχέση:

$$\frac{dQ_{conv}}{dt} = h(T)A \Delta T \quad \text{III-3}$$

όπου  $h(T)$ : ο συντελεστής μεταφοράς (heat transfer coefficient) (στην παρούσα περίπτωση αναφέρεται προφανώς στο αέριο ήλιο),  $A$ : επιφάνεια του δείγματος,  $\Delta T$ : διαφορά θερμοκρασιών του ρευστού και της επιφάνειας. Να σημειωθεί, ότι η συναγωγή θερμότητας είναι ένας σημαντικός μηχανισμός απώλειας θερμότητας κατά την διάρκεια ανόπτησης του δείγματος εντός του δοχείου του υγρού ηλίου.

Η ακτινοβολία αναφέρεται στην διάδοση θερμότητας μέσω ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (heat radiation), δεν προϋποθέτει παρουσία ύλης στον χώρο ανάμεσα στα σώματα για την μεταφορά θερμότητας, και περιγράφεται από το νόμο Stefan-Boltzmann:

$$\frac{dQ_{rad}}{dt} = \varepsilon(T)\sigma A (T^4 - T_{ref}^4), \quad \text{III-4}$$

όπου  $\varepsilon(T)$ : ο συντελεστής εκπομπής (emissivity),  $\sigma$ : σταθερά των Stefan-Boltzmann και  $T_{ref}$  θερμοκρασία αναφοράς.

Κατά την εκτέλεση δοκιμαστικών μετρήσεων, οι οποίες αφορούσαν την ανόπτηση του δείγματος, παρατηρήθηκε οπτικά, ότι η πύρωση του δείγματος ξεκινούσε από το κέντρο και επομένως η κατανομή της θερμοκρασίας στο δείγμα δεν ήταν ομοιόμορφη. Αυτό, προφανώς, οφείλεται στο γεγονός ότι τα χάλκινα καλώδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν αγωγοί ρεύματος έχουν πολύ μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας<sup>2</sup> σε σχέση με αυτό του δείγματος. Η δυσκολία αυτή παραλείφθηκε χρησιμοποιώντας μια λωρίδα από fecralloy<sup>3</sup>, η οποία τοποθετήθηκε ανάμεσα στο δείγμα και στον χάλκινο αγωγό. Το κράμα αυτό λόγω μικρότερου συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με αυτό του κράματος Fe – Cr εμπόδισε ουσιαστικά την ροή θερμότητας από το δείγμα προς τους αγωγούς. Για το ίδιο λόγο δεν πραγματοποιήθηκε επίσης απευθείας ένωση των χάλκινων καλωδίων τάσης με το δείγμα, αλλά διαμέσου σιδερένιων<sup>4</sup> συρμάτων διαμέτρου 130  $\mu\text{m}$ .

#### *Εκτίμηση ελάχιστης τιμής του ρεύματος θέρμανσης*

Με σκοπό τον σχεδιασμό του ηλεκτρικού συστήματος της πειραματικής διάταξης στην παράγραφο αυτή εκτιμήθηκε η ελάχιστη τιμή του ρεύματος η οποία απαιτείται για την ανόπτηση του δείγματος. Για τον υπολογισμό του ρεύματος θέρμανσης θεωρήθηκε ότι οι απώλειες θερμότητας ( $Q_{out}$ ) οφείλονται μόνο στην ακτινοβολία:

$$Q_{out} = Q_{rad}.$$

Η προσέγγιση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο κύριος μηχανισμός απώλειας θερμότητας είναι λόγω ακτινοβολίας. Όταν η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει σταθερή, λόγω αρχής διατήρησης της ενέργειας ισχύει η συνθήκη:

$$\frac{dQ_{in}}{dt} = \frac{dQ_{out}}{dt},$$

όπου  $Q_{in}$ : το ποσό θερμότητας που ρέει στο σύστημα λόγω του φαινομένου Joule,  $Q_{out}$ : οι συνολικές θερμικές απώλειες του συστήματος. Επομένως, βάση της παραπάνω προσέγγισης προκύπτει:

<sup>2</sup> Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του χαλκού:  $401 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , σημείο τήξεως:  $T_m = 1084,6^\circ\text{C}$

<sup>3</sup> Fecralloy είναι ένα κράμα σιδήρου-χρωμίου με σύσταση: Fe72.8/Cr22/Al5/Y0.1/Zr0.1,  $T_m = 1400^\circ\text{C}$

<sup>4</sup> Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του σιδήρου:  $80.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T_m = 1538^\circ\text{C}$

$$Q_{in} \approx Q_{rad}.$$

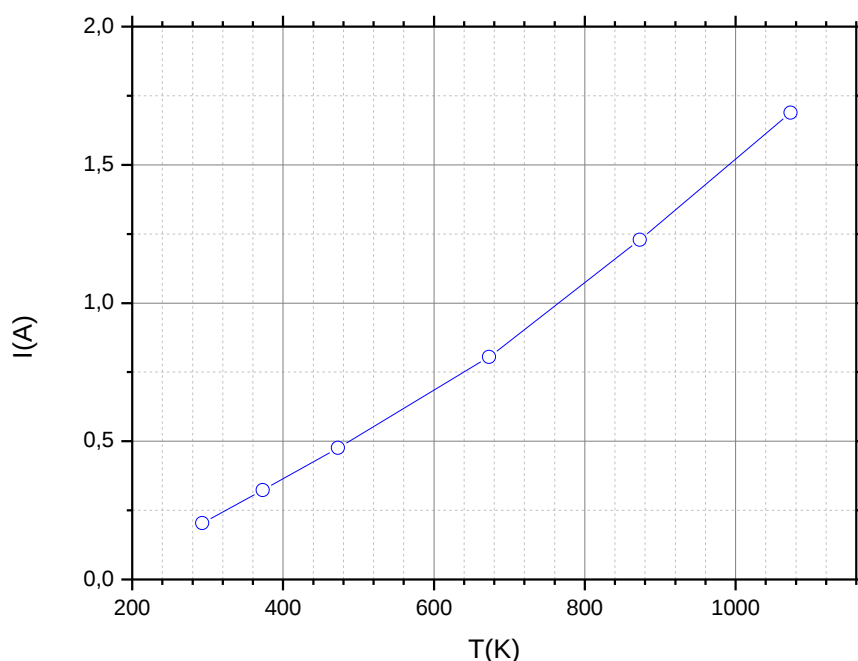
Εφαρμόζοντας τις σχέσεις III-1 και III-4 στην παραπάνω συνθήκη, και θεωρώντας αγωγό παραλληλόγραμης διατομής με πλάτος  $w$  και πάχος  $d$  προκύπτει:

$$I^2 R(T) \approx \varepsilon(T) \sigma A T^4$$

$$\rightarrow I \approx T^2 \left( \frac{\varepsilon \sigma}{\rho} w^2 d \right)^{1/2} \quad \text{III-5}$$

όπου  $\rho$  είναι η ειδική αντίσταση. Η σχέση III-5 δίνει κατά προσέγγιση το ελάχιστο ρεύμα το οποίο απαιτείται για την ανόπτηση του δείγματος στην θερμοκρασία  $T$ . Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση το ρεύμα θέρμανσης είναι ανάλογο του τετραγώνου της θερμοκρασίας του δείγματος. Επίσης,  $I$  εξαρτάται από τον παράγοντα  $(\varepsilon/\rho)^{1/2}$ , ο οποίος καθορίζεται από τις ιδιότητες του υλικού. Δηλαδή, για ένα υλικό με χαμηλό συντελεστή εκπομπής και μεγάλη ειδική αντίσταση απαιτείται ρεύμα μικρότερης έντασης. Όσον αφορά την γεωμετρία του δείγματος, από την σχέση III-5 φαίνεται ότι, η απαίτηση ως προς το ρεύμα μειώνεται με την μείωση του πάχους και του εύρους του δείγματος και δεν εξαρτάται από το μήκος του δείγματος.

Οι υπολογισμοί του ρεύματος πραγματοποιήθηκαν για τον καθαρό σίδηρο. Το πάχος και το εύρος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς ήταν  $d = 50 \mu\text{m}$  και  $w = 2 \text{ mm}$  αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον Πίνακα 1. Στο Σχήμα III.4 φαίνεται η γραφική παράσταση του ρεύματος θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος βάση των τιμών του Πίνακα 1. Για παράδειγμα, η ελάχιστη τιμή του ρεύματος που απαιτείται για την θέρμανση του δείγματος σε  $T = 1000 \text{ K}$  είναι  $I = 1.5 \text{ A}$ .



Σχήμα III.4 Αποτελέσματα υπολογισμών  $I(T)$  για καθαρό σίδηρο στην προσέγγιση όπου οι απώλειες της θερμότητας οφείλονται μόνο στην ακτινοβολία.

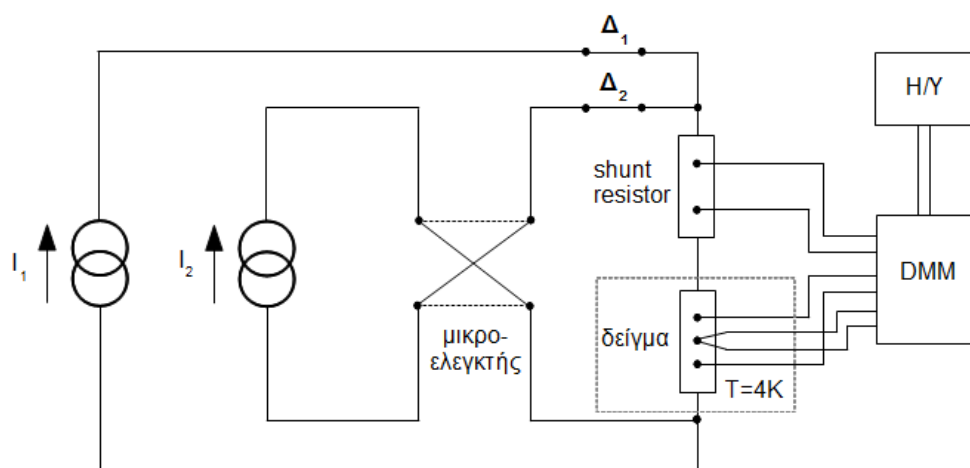
Επομένως, έπειτα από την παραπάνω διερεύνηση μπορούμε να υποθέσουμε ότι για την θέρμανση του δείγματος υπό πραγματικές συνθήκες απαιτείται ρεύμα έντασης τουλάχιστον μερικών αμπερ. Για το λόγο αυτό για την τροφοδότηση του δείγματος επιλέχτηκε ένα τροφοδοτικό μέγιστης ισχύς  $I_{max} = 10 \text{ A}$ .

Πίνακας 1: Υπολογισμοί ελάχιστου ρεύματος θέρμανσης για δείγμα καθαρού σιδήρου<sup>5</sup>.

| T(K) | $\rho(\mu\Omega\text{cm})$ | $\varepsilon$ | I(A) |
|------|----------------------------|---------------|------|
| 293  | 10.1                       | 0.05          | 0.20 |
| 373  | 14.7                       | 0.07          | 0.32 |
| 473  | 22.6                       | 0.09          | 0.48 |
| 673  | 43.1                       | 0.12          | 0.80 |
| 873  | 69.8                       | 0.16          | 1.23 |
| 1073 | 105.5                      | 0.20          | 1.69 |

#### 1.4 Ηλεκτρικό κύκλωμα της πειραματικής διάταξης

Στο Σχήμα III.5 φαίνεται το ηλεκτρικό κύκλωμα της πειραματικής διάταξης. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το κύκλωμα περιλαμβάνει δυο βρόγχους ρεύματος  $I_1$  και  $I_2$ . Ο βρόγχος 1 χρησιμοποιείται κατά την ανόπτηση του δείγματος και το ρεύμα  $I_1$  μπορεί να φτάσει έως 10 A. Ο βρόγχος 2 χρησιμοποιείται για την ακριβή μέτρηση της αντίστασης του δείγματος. Το κύκλωμα περιλαμβάνει επίσης δύο διακόπτες  $\Delta_1$  και  $\Delta_2$ , μέσω των οποίων επιλέγεται η σύνδεση του δείγματος στο βρόγχο 1 ή 2.



Σχήμα III.5 Ηλεκτρικό κύκλωμα της πειραματικής διάταξης.

Η αντίσταση αναφοράς (shunt resistor,  $R_{sr} = 0.001 \Omega$ ,  $I_{max} = 50 \text{ A}$ ) η οποία αναφέρεται στο κύκλωμα χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ρεύματος και για το λόγο αυτό συνδέθηκε σε σειρά με το δείγμα, ώστε να διαρρέεται από το ίδιο ρεύμα. Δεδομένου, ότι η τιμή της αντίστασης είναι γνωστή, το ρεύμα που τη διαρρέει είναι ανάλογο της τάσης στα άκρα της ( $V_{sr}$ ) σύμφωνα με το νόμο του Ohm:

$$I = \frac{V_{sr}}{R_{sr}}. \quad \text{III-6}$$

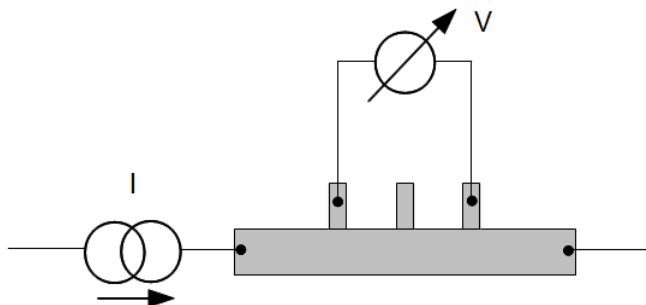
Στην περίπτωση αυτή η αντίσταση του δείγματος δίνεται από την σχέση:

<sup>5</sup> Οι τιμές των  $\rho(T)$  και  $\varepsilon(T)$  για το υπολογισμό του ρεύματος λήφθηκαν από το «*Smithells Metals Reference Book*», E. A. Brandes & G. B. Brook, 1992

$$R_s = \frac{V_s}{I} = \frac{V_s}{V_{sr}} R_{sr}, \quad \text{III-7}$$

όπου  $V_s$  η πτώση τάσης στα άκρα του δείγματος.

Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αντίστασης πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο «τεσσάρων επαφών» όπως δείχνει το Σχήμα III.6. Με τη τεχνική αυτή αποφεύγεται ο συνυπολογισμός της αντίστασης επαφής καθώς επίσης και της αντίστασης των καλωδίων κατά τη μέτρηση διαφοράς δυναμικού. Αυτό συμβαίνει, γιατί το βολτόμετρο έχει πολύ μεγάλη εσωτερική αντίσταση, με αποτέλεσμα, το ρεύμα το οποίο διαρρέει τις επαφές τάσης να είναι αμελητέο. Επομένως, η αντίσταση των επαφών της τάσης, πρακτικά δεν συνυπολογίζεται.



Σχήμα III.6 Συνδεσμολογία «τεσσάρων επαφών»

Επειδή το δείγμα βρίσκεται σε θερμοκρασία  $T = 4.2$  K, ενώ τα όργανα μέτρησης και οι καλωδίωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κατά την διάρκεια των μετρήσεων δημιουργούνται θερμοβαθμίδες, οι οποίες λόγω του φαινομένου Seebeck οδηγούν στην ανάπτυξη θερμικών τάσεων. Ο συνυπολογισμός των θερμοτάσεων κατά την μέτρηση διαφοράς δυναμικού αναιρείται με εφαρμογή ρεύματος διπλής πολικότητας (20). Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

- 1) Σύμφωνα με τα παραπάνω η μετρούμενη πτώση τάσης στα άκρα του δείγματος ( $V$ ) είναι άθροισμα της πραγματικής πτώσης τάσης στα άκρα του δείγματος ( $V_s$ ) και της θερμοτάσης ( $V_{th}$ ), η οποία αναπτύσσεται κατά την διαδικασία μέτρησης:

$$V = V_{th} + V_s. \quad \text{III-8}$$

- 2) Εφαρμόζοντας ρεύμα διπλής πολικότητας και θεωρώντας ότι η θερμοτάση δεν αλλάζει πολικότητα με την αλλαγή πολικότητας του ρεύματος η πραγματική αντίσταση του δείγματος υπολογίζεται με την ακόλουθη έκφραση:

$$\frac{V_+ - V_-}{2|I|} = \frac{(V_s + V_{th}) - (-V_s + V_{th})}{2|I|} = \frac{V_s}{|I|} = R_s \quad \text{III-9}$$

όπου  $V_+/V_-$  οι μετρούμενες τάσεις στα άκρα του δείγματος κατά την θετική και αρνητική φόρα του ρεύματος  $I$  αντίστοιχα.

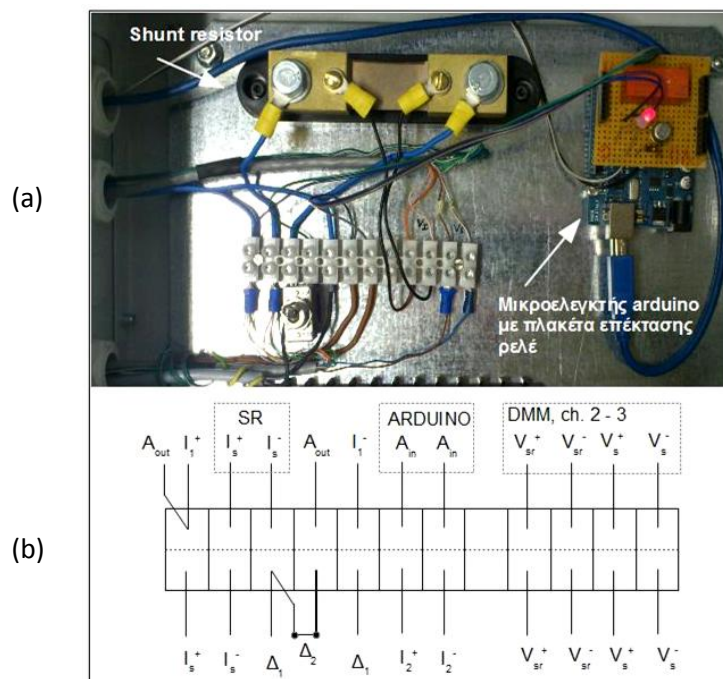
Στο βρόγχο 1 για την ανόπτηση του δείγματος με τη μέθοδο της ωμικής αυτό-θέρμανσης χρησιμοποιήθηκε ένα τροφοδοτικό (Bipolar Operational power supply / amplifier) της εταιρίας Kerco με μέγιστη ισχύ 200 Watt ( $V_{max} = \pm 20$  V,  $I_{max} = \pm 10$  A, σταθερότητα 0.3 %) και δυνατότητα ταχύτατης μεταβολής της εξόδου του. Κατά την διαδικασία της ανόπτησης το ρεύμα θέρμανσης ( $I_1$ ) υπολογίζεται από την πτώση τάσης στα άκρα της αντίστασης αναφοράς και η αντίσταση του δείγματος προκύπτει απλά μετρώντας την πτώση τάσης στα άκρα του σύμφωνα με την σχέση III-7. Με αυτόν τον τρόπο δεν εξασφαλίζεται μεν πολύ καλή ακρίβεια στην μέτρηση της αντίστασης του, επιτυγχάνεται όμως πολύ γρήγορος ρυθμός μέτρησης, ο οποίος εξασφαλίζει την ταχύτατη ανταπόκριση του συστήματος αυτόματου ελέγχου (βλ. υποενότητα 1.6).

Για την ακριβή μέτρηση της αντίστασης του δείγματος, όταν αυτό είναι εμβαπτισμένο στο υγρό ήλιο συνδέεται ο βρόγχος 2, όπου χρησιμοποιήθηκε ένα δεύτερο τροφοδοτικό της εταιρίας Agilent (E3646A) με τα εξής χαρακτηριστικά: 0 – 8 V, 3 A ή 0 – 20 V, 1.5 A. Καθώς το τροφοδοτικό αυτό παρέχει ρεύμα μιας μόνο πολικότητας, προγραμματίστηκε κατάλληλα ένας μικροελεγκτής arduino UNO με πλακέτα επέκτασης ρελέ, ώστε να αλλάζει τη φορά του ρεύματος πριν από κάθε μέτρηση της τάσης στα άκρα του δείγματος.

Το κύκλωμα περιλαμβάνει επίσης ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε ορισμένες δοκιμαστικές μετρήσεις για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος.

Για την μέτρηση των τάσεων στα άκρα του δείγματος και της αντίστασης αναφοράς, καθώς επίσης και της τάσης του θερμοστοιχείου χρησιμοποιήθηκε ένα ψηφιακό πολύμετρο (DMM, Keithley 2000 Multimeter).

Οι συνδέσεις μεταξύ των οργάνων και του δείγματος πραγματοποιήθηκαν σε ένα μεταλλικό κουτί (βλ. Σχήμα III.7) τόσο για πρακτικούς λόγους, όσο και για λόγους θωράκισης από τυχόν εξωτερικές παρεμβολές.



Σχήμα III.7 Κουτί συνδέσεων: (a) φωτογραφία του εσωτερικού, (b) διάγραμμα συνδέσεων.

## 1.5 Προσδιορισμός της διακριτικής ικανότητας του ηλεκτρικού συστήματος

Καθώς οι σχετικές μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης  $\Delta\rho/\rho$  που οφείλονται στην αλλαγή της τάξης μικρής εμβέλειας είναι της τάξης του 1% και μικρότερες, ένα σημαντικό ζήτημα στην διαδικασία των μετρήσεων είναι ο προσδιορισμός της διακριτικής ικανότητας του μετρητικού συστήματος.

Το σχετικό σφάλμα της μέτρησης της αντίστασης του δείγματος ορίζεται ως  $\delta R_s/R_s$  και μπορεί να εκτιμηθεί από την ακόλουθη σχέση διάδοσης σφαλμάτων:

$$\left(\frac{\delta R_s}{R_s}\right)^2 = \left(\frac{\delta V_s}{V_s}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{sr}}{V_{sr}}\right)^2 + \left(\frac{\delta R_{sr}}{R_{sr}}\right)^2 \quad \text{III-10}$$

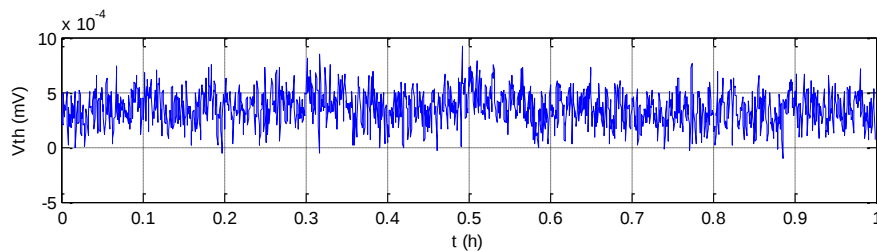
όπου  $\delta V_s/V_s$  και  $\delta V_{sr}/V_{sr}$  το σχετικό σφάλμα της μέτρησης της τάσης στα άκρα του δείγματος και της αντίστασης αναφοράς, αντίστοιχα. Ο όρος  $\delta R_{sr}/R_{sr}$  είναι το σχετικό σφάλμα που οφείλεται στην πιθανή μεταβολή της αντίστασης αναφοράς κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Για το προσδιορισμό της συνεισφοράς κάθε όρου της σχέσης III-10 πραγματοποιήθηκε μια σειρά ηλεκτρικών μετρήσεων.

Πρώτον, για το προσδιορισμό του σφάλματος της μέτρησης της τάσης, πραγματοποιήθηκε η εξής μέτρηση: με βραχυκυκλωμένη την είσοδο για την μέτρηση της τάσης καταγράφηκε για 24h η τάση επαφής. Στο Σχήμα III.8 φαίνεται καταγραφή των δεδομένων 1 ώρας. Από την στατιστική ανάλυση των δεδομένων του σχήματος προέκυψε ότι:

$$\bar{V}_{th} = (3.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-7} \text{ V} \text{ με peak to peak μεταβολή } \Delta V = 1 \cdot 10^{-7} \text{ V.}$$

Συνεπώς, η απόλυτη διακριτική ικανότητα του DMM είναι  $\approx 0.2 \mu\text{V}$ .



Σχήμα III.8 Δεδομένα μετρήσεων θερμικής τάσης

Επειδή η αντίσταση των δειγμάτων είναι της τάξης των  $5 - 10 \text{ m}\Omega$  και η τυπική τιμή ρεύματος μέτρησης είναι  $1 \text{ A}$ , η τάση στα άκρα του είναι  $V_s \approx 5 - 10 \text{ mV}$ . Κατά συνέπεια, το σχετικό σφάλμα στη μέτρηση της τάσης δείγματος είναι:

$$\frac{\delta V_s}{V_s} \approx \frac{0.2 \mu\text{V}}{5 \text{ mV}} = 4 \cdot 10^{-5}.$$

Δεδομένου, ότι η τιμή της αντίστασης αναφοράς είναι  $R_{sr} \cong 1 \text{ m}\Omega$ , η πτώση τάσης στα άκρα της για  $I = 1 \text{ A}$  είναι  $V_{sr} \cong 1 \text{ mV}$ . Επομένως, η συνεισφορά του δεύτερου όρου δεξιά της σχέσης III-10 εκτιμάται να είναι:

$$\frac{\delta V_{sr}}{V_{sr}} \approx \frac{0.2 \mu\text{V}}{1 \text{ mV}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Για την εκτίμηση της συνεισφοράς του τρίτου όρου της σχέσης III-10 τίθεται ζήτημα προσδιορισμού της σταθερότητας της αντίστασης αναφοράς. Καθώς ένας κύκλος ανόπτησης – ψύξης – μέτρησης διαρκεί συνήθως  $10 - 40 \text{ min}$  και η ολοκλήρωση μιας σειράς επαναλήψεων μπορεί να απαιτήσει αρκετές ώρες, μια σημαντική παράμετρος που εισέρχεται είναι η εξάρτηση της αντίστασης από τυχόν μεταβολές της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Επειδή ο κατασκευαστής δεν δίνει τα σχετικά δεδομένα, πραγματοποιήθηκε ένα ειδικό πείραμα με χρήση οργάνων υψηλής ακρίβειας, συγκεκριμένα ενός νανοβολτόμετρου<sup>6</sup> και μιας πηγής ρεύματος<sup>7</sup>. Για να δημιουργηθούν συνθήκες, όπου υπεισέρχεται αλλαγή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου, ο αντιστάτης θερμάνθηκε με την βοήθεια ενός heat gun κατά  $\Delta T = 15 \text{ K}$  και στην συνέχεια αφέθηκε να ψυχθεί μέχρι την αρχική θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι μετρήσεις λήφθηκαν τόσο κατά την θέρμανση, όσο και κατά την ψύξη του αντιστάτη. Για το προσδιορισμό της μεταβολής της αντίστασης συναρτήσεως της θερμοκρασίας επιλέχτηκε μια σειρά δεδομένων από την καμπύλη ψύξης διάρκειας 2 ωρών, όπου η θερμοκρασία μειωνόταν γραμμικά με το χρόνο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ρεύμα  $100 \text{ mA}$ . Για την μέτρηση της θερμοκρασίας

<sup>6</sup> Νανοβολτόμετρο: Keithley 2182A

<sup>7</sup> Πηγή ρεύματος: Keithley 6220,  $I_{\max} = \pm 100 \text{ mA}$

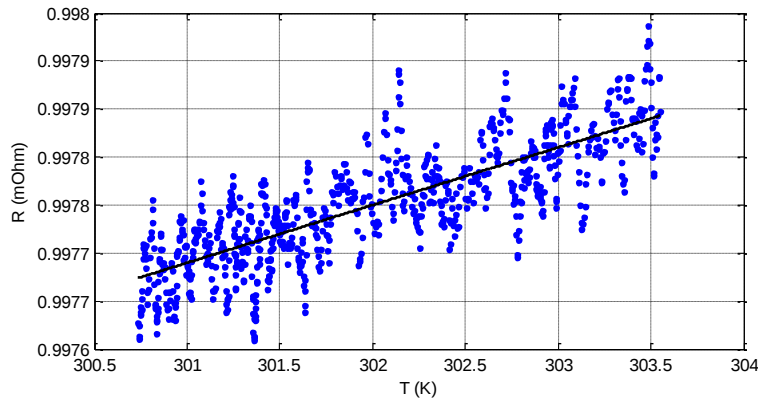
χρησιμοποιήθηκε ένα θερμόμετρο διόδου πυριτίου<sup>8</sup>, το οποίου τοποθετήθηκε πάνω στον αντιστάτη. Στο Σχήμα III.9 φαίνεται η γραφική παράσταση της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από την ανάλυση των δεδομένων προέκυψε ότι:

$$R(T) = R_{300} + A(T - 300K) = R_{300}[1 + \alpha(T - 300K)] \quad \text{III-11}$$

Όπου  $R_{300} = 0.99770 \pm 0.00003 \text{ m}\Omega$  η αντίσταση στην θερμοκρασία  $T = 300 \text{ K}$ ,

$A = 6.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}\Omega/\text{K}$  ο ρυθμός μεταβολής της αντίστασης,

$\alpha = A/R_{300} = 6.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .



Σχήμα III.9 Αντίσταση του shunt resistor συναρτήσει της θερμοκρασίας μετρημένη με το «πρότυπο» ηλεκτρικό σύστημα

Από τον ρυθμό της μεταβολής της αντίστασης που προσδιορίστηκε παραπάνω και θεωρώντας, ότι η πιθανή αλλαγή θερμοκρασίας περιβάλλοντος μπορεί να φτάσει  $\Delta T = 5 \text{ K}$ , προκύπτει ότι:

$$\frac{\delta R_{sr}}{R_{sr}} = \frac{A \cdot \Delta T}{R_{sr}} \cong \frac{3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\Omega}{1 \text{ m}\Omega} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών συμπεραίνεται, ότι η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρικού συστήματος για τη μέτρηση σχετικών μεταβολών της αντίστασης του δείγματος είναι  $4 \cdot 10^{-4}$  (ή 0.04 %) και καλύπτει αρκετά καλά την απαίτηση ως προς την μέτρηση της παραμένουσας αντίστασης, καθώς οι μεταβολές της για το συγκεκριμένο κράμα είναι της τάξης του 1%, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις στην παρούσα εργασία.

## 1.6 Αυτόματος έλεγχος της αντίστασης / θερμοκρασίας του δείγματος

Προκειμένου η θερμοκρασία του δείγματος να διατηρείται σταθερή, ο έλεγχος της τιμής του ρεύματος το οποίο διαρρέει το δείγμα πραγματοποιείται με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Στο πρόγραμμα ελέγχου του τροφοδοτικού έχει γραφτεί κατάλληλη ρουτίνα η οποία δέχεται σαν είσοδο από τον χρήστη την επιθυμητή αντίσταση του δείγματος και κατά συνέπεια της θερμοκρασίας του και υπολογίζει την τιμή του ρεύματος το οποίο πρέπει να δώσει το τροφοδοτικό. Αρχικά επιλέγεται ένα μικρό ρεύμα εκκίνησης και στην συνέχεια ανά τακτά χρονικά διαστήματα υπολογίζεται η αντίσταση του δείγματος από την τάση στα άκρα του και το ρεύμα που το διαρρέει. Η τάση στα άκρα του δείγματος μετριέται με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού πολύμετρου συνδεδεμένου με τον Η/Υ. Από τη διαφορά της τιμής της αντίστασης

<sup>8</sup> Si Diode Sensor, Si - 410NN

που μετρήθηκε με την επιθυμητή, η ρουτίνα υπολογίζει μια νέα τιμή για το ρεύμα και στέλνει αντίστοιχη εντολή προς το τροφοδοτικό. Η ρουτίνα δέχεται επίσης σαν είσοδο την διάρκεια της θέρμανσης του δείγματος. Μετά την πάροδο του προκαθορισμένου χρόνου η ρουτίνα στέλνει εντολή στο τροφοδοτικό να δίνει ένα μικρό ρεύμα (0.1 A). Να σημειωθεί, ότι το ρεύμα δεν μηδενίζεται με σκοπό να είναι δυνατή η καταγραφή της μεταβολής της αντίστασης του δείγματος κατά την διάρκεια της ψύξης του.

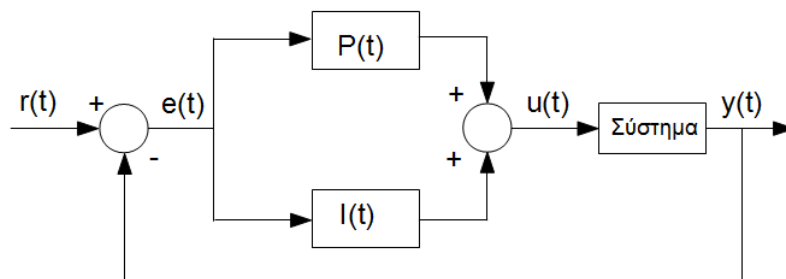
Με σκοπό την βελτίωση της απόκρισης και της ευστάθειας του συστήματος θέρμανσης ενεργοποιήθηκε ένας ελεγκτής PI<sup>9</sup> (proportional-integral controller) στο πρόγραμμα ελέγχου του ρεύματος θέρμανσης.

Γενικά ένας ελεγκτής είναι ένα κλειστό σύστημα αυτόματου ελέγχου με ανατροφοδότηση, η βασική λειτουργία του οποίου είναι να διατηρεί την έξοδο του συστήματος σε επιθυμητή τιμή ανεξαρτήτως διαφόρων διαταραχών που μπορούν να προκύψουν κατά τη διαδικασία.

Η ιδανική μορφή εξόδου ενός ελεγκτή PI περιγράφεται από την σχέση III-12:

$$u(t) = k_p e(t) + \frac{k_p}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau \quad \text{III-12}$$

όπου ο πρώτος όρος δεξιά είναι το αναλογικό μέρος της εξόδου ( $P(t)$ ), ενώ ο δεύτερος το ολοκληρωτικό μέρος ( $I(t)$ ),  $e(t) = y(t) - r(t)$  είναι το σφάλμα μεταξύ της επιθυμητής συμπεριφοράς του προτύπου  $r(t)$  και της πραγματικής συμπεριφοράς  $y(t)$  του δοθέντος συστήματος (στην περίπτωση μας διαφορά μεταξύ επιθυμητής και πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος). Οι σταθερές  $k_p$  (proportional gain) και  $T_i$  (integral time) είναι παράμετροι ελέγχου ενίσχυσης και χρόνου αντίστοιχα, οι οποίοι συσχετίζονται με την ισχύ και το χρόνο που προσφέρονται στο σύστημα ώστε να δώσει την επιθυμητή έξοδο (θερμοκρασία). Με την κατάλληλη επιλογή τιμών των παραμέτρων αυτών μπορεί να ελαχιστοποιηθεί η υπερανύψωση (overshoot) του σήματος εξόδου από το επιθυμητό σημείο λειτουργίας, ο βαθμός των ταλαντώσεων του συστήματος, καθώς και ο χρόνος ο οποίος απαιτείται ώστε το σύστημα να εξάγει την επιθυμητή έξοδο. Το διάγραμμα ενός συστήματος με ελεγκτή PI φαίνεται στο Σχήμα III.10.



Σχήμα III.10 Σχηματική απεικόνιση συστήματος με ελεγκτή PI.

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων  $k_p$  και  $T_i$  εφαρμόστηκε η μέθοδος Ziegler-Nichols (21). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων του συστήματος, όπως τη κρίσιμη ενίσχυση  $k_c$  και τη κρίσιμη περίοδο  $T_c$ . Η κρίσιμη ενίσχυση

<sup>9</sup> Ο ελεγκτής PI είναι μια υποπερίπτωση ενός PID ελεγκτή (proportional-integral-derivative controller), όπου δεν χρησιμοποιείται όρος διαφορίσης του σφάλματος καθώς η δράση του είναι πολύ ευαίσθητη στο θόρυβο της μέτρησης.

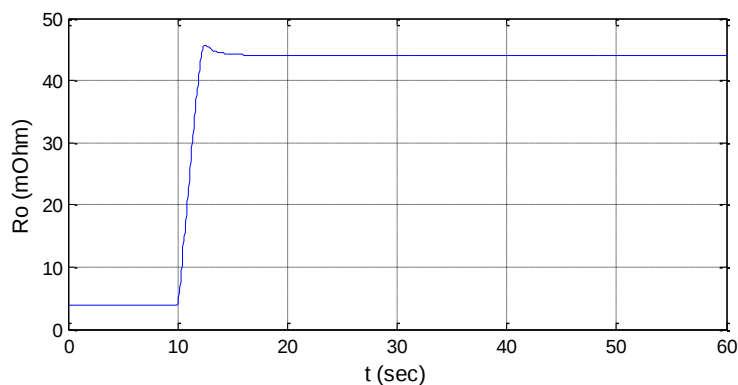
ορίζεται ως η τιμή της ενίσχυσης ενός ελεγκτή P η οποία προκαλεί ταλάντωση σταθερού πλάτους. Η περίοδος η οποία αντιστοιχεί στην ταλάντωση αυτή ορίζεται ως κρίσιμη περίοδος. Σύμφωνα με τους κανόνες βαθμονόμησης Ziegler-Nichols οι τιμές των παραμέτρων  $k_p$  και  $T_i$  για PI ελεγκτή υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$k_p = 0.4k_c, \quad T_i = 0.8T_c.$$

Για το ηλεκτρικό σύστημα της παρούσας πειραματικής διάταξης προέκυψαν οι παρακάτω τιμές των παραμέτρων αυτών:

$$k_p = 7, \quad T_i = 1.2.$$

Στο Σχήμα III.11 φαίνεται απόκριση του συστήματος με τον ελεγκτή PI. Για  $t = 10 \text{ sec}$  ξεκινάει η τροφοδοσία του δείγματος με το ρεύμα θέρμανσης. Σαν συνέπεια η αντίσταση του δείγματος αυξάνεται και έπειτα από περίπου 5 sec και μια μικρή υπερανύψωση σταθεροποιείται στην επιθυμητή τιμή.



Σχήμα III.11 Απόκριση του συστήματος με τον ελεγκτή PI.

## 2. Παρασκευή Δειγμάτων

### Αρχικά Υλικά

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούν μερικές πληροφορίες σχετικά με τα αρχικά υλικά (καθαρός σίδηρος Fe και κράμα Fe 5.8%Cr) από τα οποία παρασκευάστηκαν τα δείγματα. Τα υλικά αυτά παραδόθηκαν στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στα πλαίσια της συνεργασίας του με την European Fusion Development Agreement και έχουν παρασκευαστεί στην Ecole Nationale Supérieure des Mines, Γαλλία, με ελεγχόμενες συνθήκες ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη καθαρότητα (22) των υλικών.

Για την παρασκευή του κράματος Fe 5.8%Cr ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκε υψηλής καθαρότητας σίδηρος. Το κράμα παρασκευάστηκε με την μέθοδο επαγωγικής τήξης σε ατμόσφαιρα καθαρού αργού (Ar). Η διαδικασία τήξης επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρι την τελική ομοιογένεια του διαλύματος. Ακολούθησε η μορφοποίηση του υλικού σε κυλινδρικές ράβδους διαμέτρου 11 mm.

Έπειτα από ψυχρή κατεργασία πραγματοποιήθηκε ανόπτηση του υλικού σε  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  διάρκειας 1 ώρας σε ατμόσφαιρα καθαρού Ar με σκοπό την ανακρυστάλλωσή του. Στον Πίνακα 2 δίνονται πληροφορίες σχετικά με την σκληρότητα των υλικών και το μέγεθος των κρυσταλλιτών έπειτα από την θερμική κατεργασία.

Πίνακας 2: Σκληρότητα και μέγεθος των κρυσταλλιτών.

| Υλικό           | Ελάχιστη σκληρότητα (HV) | Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (μm) | Ελάχιστο και μέγιστο μέγεθος των κρυσταλλιτών (μm) |
|-----------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Fe</b>       | 75                       | 183                            | 4 / 650                                            |
| <b>Fe 5% Cr</b> | 80                       | 68                             | 2 / 170                                            |

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η πυκνότητα των εξαρμόσεων στο υλικό είναι  $1.2 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ . Επίσης, δεν έχει παρατηρηθεί δεύτερη φάση, παρά μόνο ελάχιστες προσμίξεις, ο αριθμός των οποίων δεν υπερβαίνει 5 ppm<sup>10</sup>. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης η οποία αφορά την χημική σύσταση των υλικών αναφέρονται στο Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Χημική σύσταση των υλικών.

| Υλικό           | C<br>wt ppm | S<br>wt ppm | O<br>wt ppm | N<br>wt ppm | P<br>wt ppm | Cr<br>ppm/ wt % |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| <b>Fe</b>       | 3           | 2           | 5           | 2           | < 5         | < 2 ppm         |
| <b>Fe 5% Cr</b> | 3           | 3           | 4           | 3           | < 5         | 5.40 wt %       |

<sup>10</sup> ppm = parts per million

### Μορφοποίηση δειγμάτων

Με την χρήση ενός διαμαντοτροχού ακριβείας η κυλινδρική ράβδος του αρχικού υλικού τεμαχίστηκε σε δισκία πάχους 0.5 mm. Στην συνέχεια από τα δισκία αφαιρέθηκε συμμετρικά μια ποσότητα υλικού ώστε να προκύψουν λωρίδες εύρους 6 mm. Κατά την ρύθμιση του πάχους του δισκίου το οποίο πρόκειται να κοπεί πρέπει να συνυπολογίζεται και το πάχος του δίσκου κοπής, καθώς το υλικό το οποίο αντιστοιχεί σε αυτό κονιορτοποιείται κατά την διαδικασία της κοπής.

Από τα τμήματα του υλικού που προέκυψαν μετά την κοπή κατασκευάστηκαν λεπτά ελάσματα (sheets) πάχους 50 – 60 μm με τη διαδικασία ψυχρής έλασης (cold rolling). Κατά την έλαση το τεμάχιο υφίσταται πλαστική παραμόρφωση διερχόμενο μέσα από το άνοιγμα μεταξύ δύο αντίθετα περιστρεφόμενων ράουλων (roll gap). Το μέγεθος το οποίο χαρακτηρίζει μια ψυχρή παραμόρφωση ονομάζεται ποσοστό παραμόρφωσης και ορίζεται ως (23):

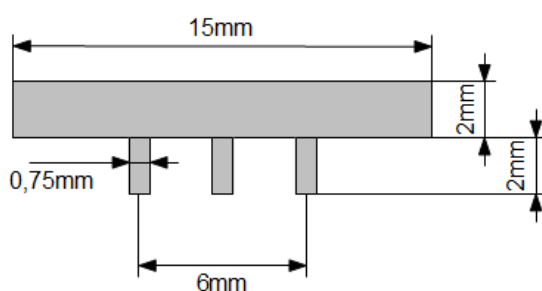
$$\% = \frac{S_i - S_f}{S_i} 100 \quad \text{III-13}$$

όπου  $S_i$  και  $S_f$  αρχική και τελική διατομή του δείγματος. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η έλαση πραγματοποιήθηκε χωρίς ενδιάμεση ανόπτηση και το ποσοστό παραμόρφωσης το οποίο προέκυψε ήταν της τάξης του 90 %.

Οι δυνάμεις οι οποίες ασκούνται πάνω στο υλικό κατά την διαδικασία ψυχρής έλασης είναι το ακτινικό φορτίο έλασης (rolling load) και η τριβή η οποία αντιτίθεται στη ροή του υλικού. Αποτέλεσμα της έλασης είναι προφανώς η παραγωγή αντίστοιχου προϊόντος με μικρότερη διατομή και μεγαλύτερο μήκος.

### Γεωμετρία και διαστάσεις των δειγμάτων

Η τελική κοπή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο μηχανουργείο του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» με ηλεκτροδιάβρωση (Spark Erosion). Η γεωμετρία και οι διαστάσεις των δειγμάτων φαίνονται στο Σχήμα III.12. Το δείγμα αποτελείται από μια λωρίδα μήκους 15 mm και πλάτους 2 mm, στο ένα άκρο της οποίας υπάρχουν τρεις εξωχές. Το δείγμα διαρρέεται από ρεύμα κατά μήκος της λωρίδας ενώ οι ακριανές εξωχές χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της τάσης. Ο γεωμετρικός παράγοντας για την μέτρηση της ειδικής αντίστασης είναι  $d/3$ , όπου  $d$  είναι το πάχος του δείγματος, οι συνηθισμένες τιμές του οποίου βρίσκονται μεταξύ 45 – 55 μm.



Σχήμα III.12. Γεωμετρία και διαστάσεις των δειγμάτων

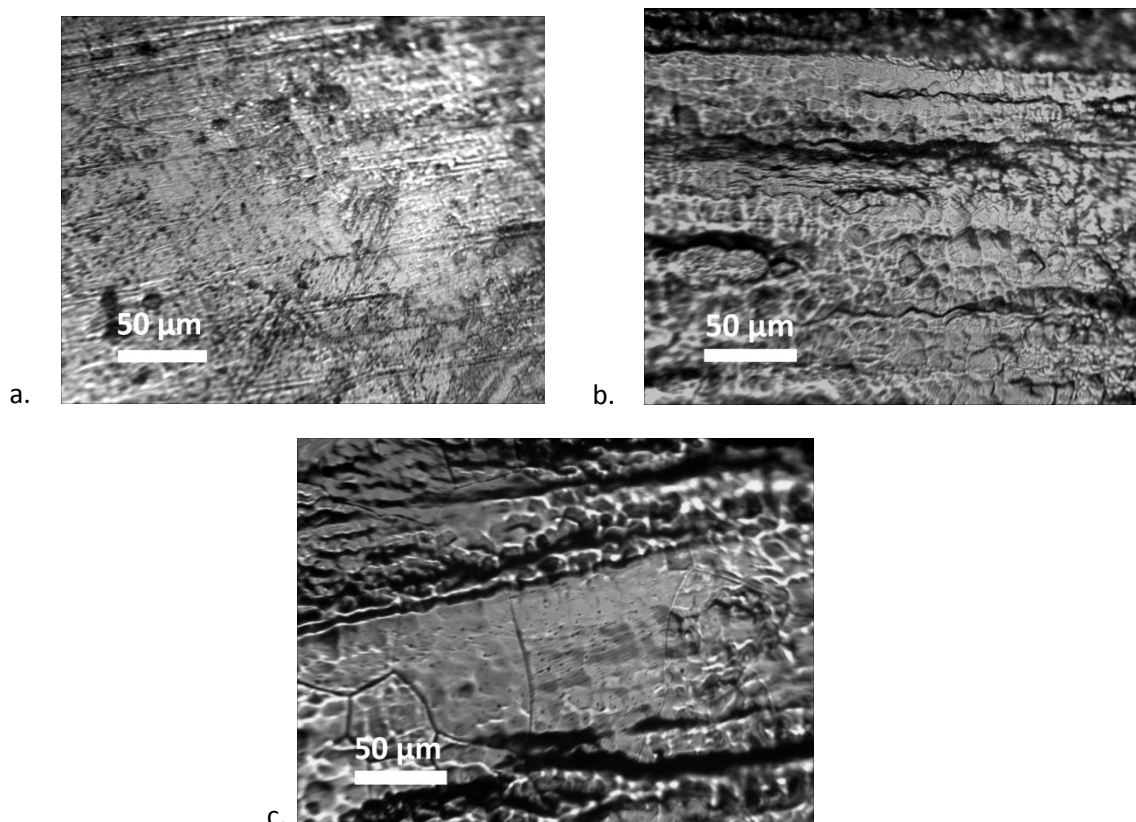
### Χημικός καθαρισμός

Μετά την κοπή των δειγμάτων ακολούθησε η διαδικασία χημικού καθαρισμού με υδατικό διάλυμα οξέων. Ο σκοπός του χημικού καθαρισμού είναι η αφαίρεση διάφορων επικαθίσεων στην επιφάνεια των δειγμάτων. Για την παρασκευή του υδατικού διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν 10% νιτρικού οξέως  $\text{HNO}_3$  περιεκτικότητας 65 % και 2% υδροφθορίου  $\text{HF}$

περιεκτικότητας 40%. Διάρκεια χημικής αντίδρασης ορίστηκε σε 15 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία 50 °C. Μετά το χημικό καθαρισμό σημειώθηκε μείωση του πάχους των δειγμάτων κατά 10 – 15 %. Στο Σχήμα III.13.b απεικονίζεται ένα τμήμα της επιφάνειας όπως προκύπτει μετά τη χημική επεξεργασία.

### *Ανόπτηση*

Η ανόπτηση (annealing) είναι μια θερμική διεργασία η οποία περιλαμβάνει θέρμανση του υλικού σε μια καθορισμένη θερμοκρασία, παραμονή για ορισμένο χρόνο και στην συνέχεια αργή ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την διάρκεια της ανόπτησης αποκαθίστανται οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού οι οποίες είχαν αλλάξει με την ψυχρή κατεργασία (recovery annealing) και επιτυγχάνεται η διεργασία της ανακρυστάλλωσης (recrystallization).



Σχήμα III.13. Μικροδομή της επιφάνειας ενός δείγματος μετά από: α) ψυχρή έλαση, β) χημικό καθαρισμό, γ) ανόπτηση για ανακρυστάλλωση.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανόπτηση διάρκειας 24 ωρών σε θερμοκρασία 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 4 °C/min με σκοπό την ανακρυστάλλωση του υλικού και αποκατάσταση των διαφόρων ιδιοτήτων του, οι αλλαγές των οποίων προκλήθηκαν κατά την ψυχρή έλαση. Για την διεξαγωγή της διεργασίας τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σκαφίδιο από οξείδιο του αλουμινίου<sup>11</sup> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) μέσα σε σωλήνα χαλαζία, ο οποίος συνδέθηκε με μια αντλία κενού χωρίς χρήση λαδιού, ώστε η διεργασία της ανόπτησης να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες υψηλού κενού (10<sup>-7</sup> mbar). Μετά τη διαδικασία της ανόπτησης τα δείγματα εξετάστηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο και διαπιστώθηκε εκτεταμένη ανακρυστάλλωση. Στο Σχήμα III.13.c απεικονίζεται ένα τμήμα της επιφάνειας ενός δείγματος όπου φαίνονται καθαρά οι διεπιφάνειες

<sup>11</sup> Το υλικό αυτό επιλέχθηκε γιατί έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία τήξεως (2072°C) και επί πλέον είναι αδρανές στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανόπτηση των δειγμάτων.

μεταξύ των κρυσταλλιτών (grain boundaries). Οι κρυσταλλίτες είχαν μέγεθος 50 – 100  $\mu\text{m}$ , το οποίο είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος κρυσταλλίτη στο αρχικό υλικό (βλ. Πίνακα 2).

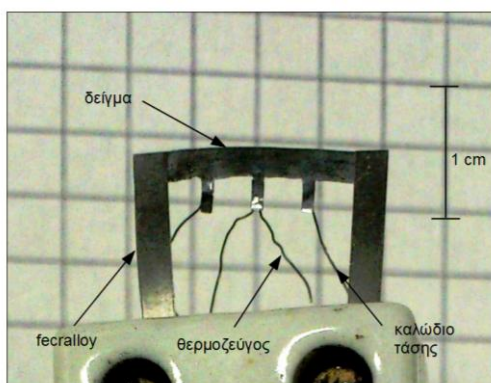
#### Δημιουργία επαφών

Όπως έχει προαναφερθεί στην υποενότητα 1.4 του παρόντος κεφαλαίου η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο «τεσσάρων επαφών» (Σχήμα III.6). Για το σκοπό αυτό, μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής και την κοπή του δείγματος, συγκολλήθηκαν σύρματα Fe διαμέτρου 130  $\mu\text{m}$  στις ειδικές εξοχές για την μέτρηση της τάσης καθώς και λωρίδες από FECRALLOY στα άκρα του για τροφοδότηση του ηλεκτρικού ρεύματος. Οι λωρίδες FECRALLOY συνεισφέρουν επίσης και στην θέρμανση του δείγματος λόγω της υψηλής τους ωμικής αντίστασης.

Η διαδικασία συγκόλλησης πραγματοποιείται με τη μέθοδο η οποία είναι γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως spot welding (24). Τα δύο τμήματα που πρόκειται να συγκολληθούν συγκρατούνται από δύο χάλκινα ηλεκτροδία. Ηλεκτρικό ρεύμα μεγάλης έντασης ( $\sim 10 - 20\text{ A}$ ) διοχετεύεται μέσω των ηλεκτροδίων και προκαλεί τοπική θέρμανση και τήξη στο σημείο επαφής των προς συγκόλληση τμημάτων λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης στο σημείο αυτό.

Εκτός από τα σύρματα Fe και τις λωρίδες FECRALLOY, με την μέθοδο του spot welding συγκολλήθηκε επίσης ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε ορισμένες δοκιμαστικές μετρήσεις για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Το θερμοζεύγος κατασκευάστηκε με ηλεκτροσυγκόλληση τόξου (arc welding). Στην διαδικασία αυτή η θερμότητα για την τήξη και συγκόλληση των υλικών παράγεται από ηλεκτρικό τόξο. Οι συγκολλήσεις και στις δύο περιπτώσεις είναι αυτογενείς επειδή η κόλληση είναι το ίδιο το υλικό.

Το δείγμα και τα καλώδια αναρτάται στον δειγματοφορέα μέσω μιας κλέμας με τους αγωγούς ρεύματος για την τροφοδότηση του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα III.14.



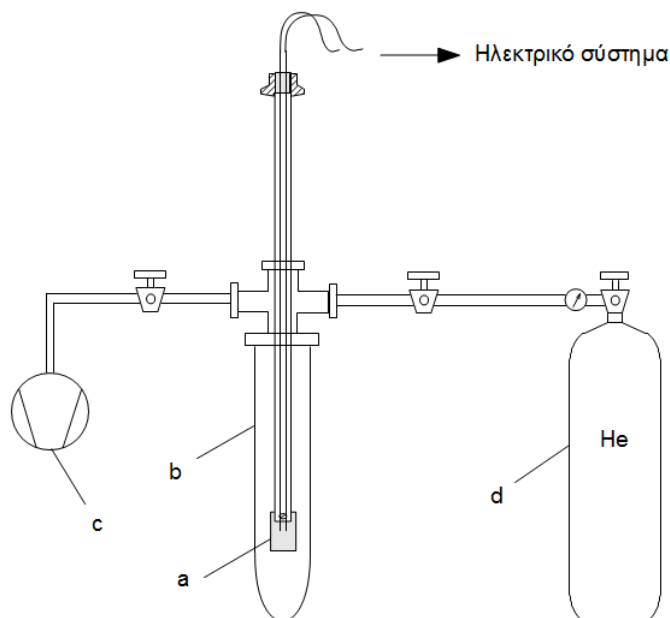
Σχήμα III.14 Δείγμα με τις συνδέσεις τροφοδοσίας ρεύματος, μέτρησης τάσης και θερμοστοιχείου.

### 3. Δοκιμαστικές μετρήσεις

#### 3.1 Δοκιμαστικές μετρήσεις για τη λειτουργία της διάταξης

Μετά την ολοκλήρωση της σχεδίασης και της κατασκευής της πειραματικής διάταξης πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμαστικών μετρήσεων οι οποίες αφορούσαν τόσο την ανόπτηση του δείγματος και την εκτίμηση του ρεύματος θέρμανσης, όσο και τον έλεγχο της διάταξης από πλευράς μηχανικής και ηλεκτρικής αντοχής.

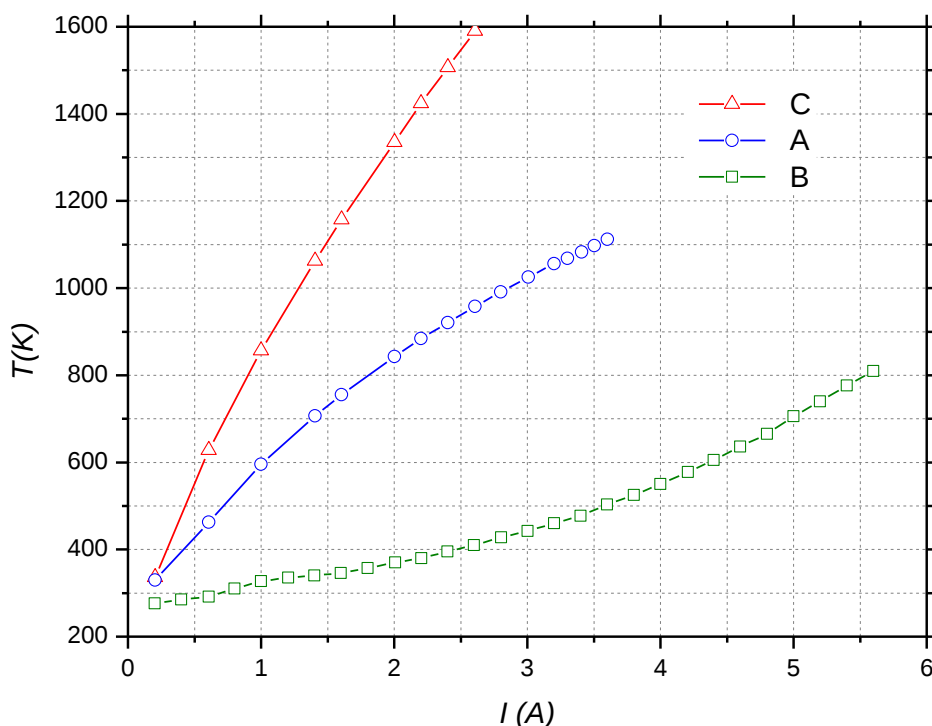
Αρχικά πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα το οποίο αφορούσε την ανόπτηση του δείγματος υπό συνθήκες κενού<sup>12</sup>, με σκοπό να προσδιοριστεί πειραματικά το ελάχιστο ρεύμα το οποίο απαιτείται για την ανόπτηση του δείγματος στην περιοχή 300 – 1200 K. Ο κύριος μηχανισμός απώλειας στις συνθήκες αυτές οφείλεται στην ακτινοβολία. Η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο πείραμα φαίνεται στο Σχήμα III.15. Για να πραγματοποιείται η ανόπτηση υπό συνθήκες κενού, ο δειγματοφορέας (a) τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα χαλαζία (b), ο οποίος συνδέθηκε με μια αντλία κενού (c), με την χρήση της οποίας αντλήθηκε ο ατμοσφαιρικός αέρας από τον σωλήνα.



Σχήμα III.15 Πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση δοκιμαστικών μετρήσεων.

Για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος κατά την διαδικασία ανόπτησης χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοζεύγος τύπου K, το οποίο κολλήθηκε πάνω στο δείγμα με την μέθοδο συγκόλλησης όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2. Με αυτή τη διάταξη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασίας του δείγματος συναρτήσει του ρεύματος θέρμανσης. Αυξάνοντας σταδιακά το ρεύμα το οποίο διαρρέει το δείγμα και αφήνοντας το σύστημα να ισορροπήσει (σε περίπου 1 – 2 min) καταγραφόταν η τάση στα άκρα του θερμοστοιχείου, από τις τιμές της οποίας προσδιορίστηκαν στην συνέχεια οι αντίστοιχες τιμές της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αναφέρονται στο Σχήμα III.16 (καμπύλη Α). Από το διάγραμμα φαίνεται, ότι για την ανόπτηση του δείγματος για παράδειγμα σε  $T = 1000$  K υπό συνθήκες κενού απαιτείται ρεύμα έντασης σχεδόν 3 A. Υπό αυτές τις συνθήκες το δείγμα είναι ερυθρωπορωμένο, όπως φαίνεται στο Σχήμα III.17.

<sup>12</sup> Η συνήθης τιμή της πίεσης στην διάρκεια των μετρήσεων ήταν  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar



Σχήμα III.16 Θερμοκρασία του δείγματος συναρτήσει του ρεύματος θέρμανσης σύμφωνα με προσεγγιστικό υπολογισμό (C) , κατά την διάρκεια των μετρήσεων στο κενό (A) και σε αέριο ηλίου (B).

Επίσης, βάσει των τιμών της αντίστασης του δείγματος η οποία μετρήθηκε παράλληλα με την καταγραφή της θερμοκρασίας υπολογίστηκε προσεγγιστικά το ρεύμα θέρμανσης από τη σχέση III-5, για την εξαγωγή της οποίας θεωρήθηκε, ότι οι απώλειες της θερμότητας οφείλονται μόνο στην ακτινοβολία (βλ. υποενότητα 1.3):

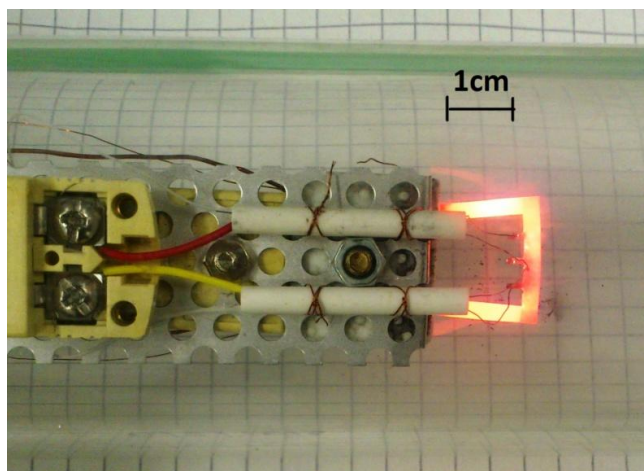
$$T = \left( \frac{I^2 \rho}{\varepsilon \sigma w^2 d} \right)^{1/4}.$$

Στο υπολογισμό αυτό η τιμή του συντελεστή εκπομπής  $\varepsilon$  θεωρήθηκε ίση με 0.1 (25) λόγω έλλειψης δεδομένων για στο συγκεκριμένο κράμα. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στον καθαρό σίδηρο σε  $T = 800$  K.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο κενό με τις τιμές του ρεύματος οι οποίες προέκυψαν από τον παραπάνω υπολογισμό (καμπύλη C, Σχήμα III.16), φαίνεται ότι η διαφορά των δύο καμπύλων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, η απαίτηση ως προς το ρεύμα υπό πραγματικές συνθήκες κενού σε  $T = 1000$  K είναι διπλάσια σε σχέση με την προσεγγιστική τιμή που υπολογίστηκε. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός, ότι στις πραγματικές συνθήκες ανόπτησης του δείγματος στο κενό οι απώλειες θερμότητας δεν οφείλονται μόνο στην ακτινοβολία, αλλά ένα σημαντικό ποσοστό της θερμότητας μεταφέρεται από το δείγμα προς τα καλώδια κατά τη διαδικασία της ανόπτησης, με αποτέλεσμα, η θερμοκρασία του δείγματος να είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή που θα είχε το δείγμα σε ιδανικές συνθήκες ανόπτησης.

Στο σημείο αυτό να αναφερθεί επίσης, ότι στην υποενότητα 1.3 (Κεφ. III) είχε προηγηθεί ένας προσεγγιστικός υπολογισμός που αφορούσε την εκτίμηση του ρεύματος θέρμανσης για την περίπτωση καθαρού σιδήρου. Οι τιμές του ρεύματος οι οποίες προέκυψαν από αυτό τον

υπολογισμό απέχουν προφανώς από τις πειραματικές τιμές του ρεύματος, όμως η προσέγγιση αυτή έδωσε σωστό αποτέλεσμα ως προς την εκτίμηση της τάξης μεγέθους του ρεύματος που απαιτείται για την ανόπτηση του δείγματος.

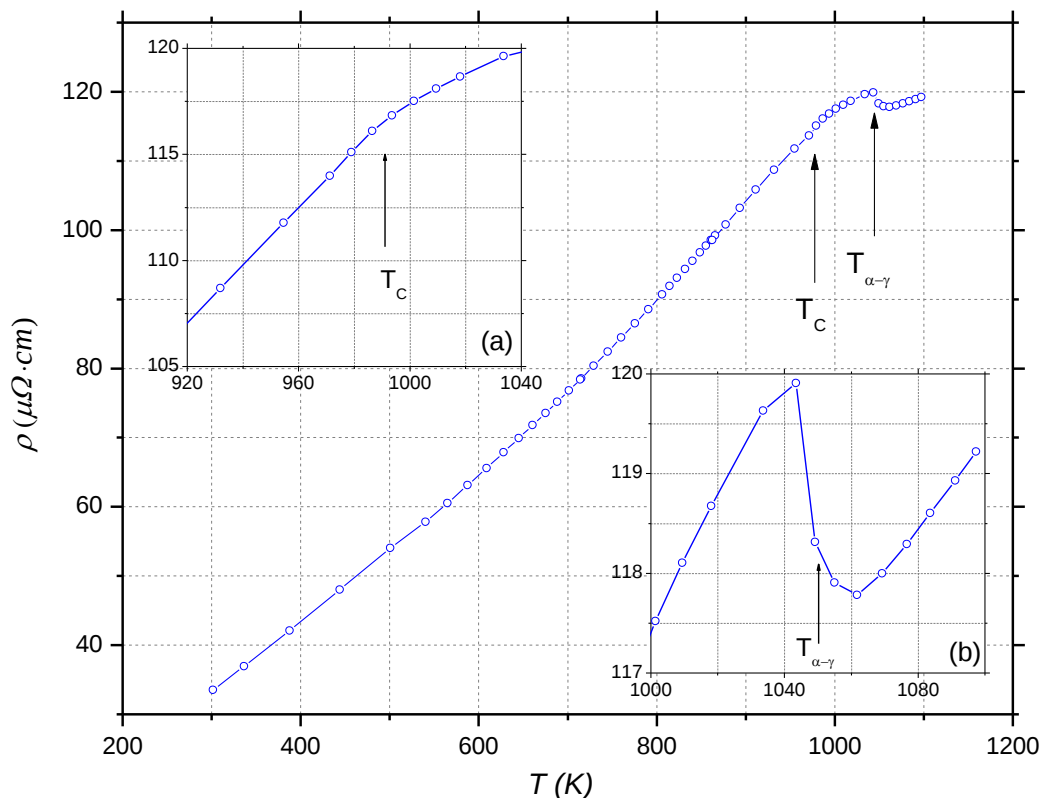


Σχήμα III.17 Δείγμα Fe-5.8%Cr κατά την διάρκεια της θέρμανσης σε  $T \cong 1000\text{ K}$ .

Καθώς η πειραματική διάταξη έχει κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε η θέρμανση του δείγματος και η μέτρηση της αντίστασής του να πραγματοποιούνται εντός δοχείου υγρού ηλίου, πραγματοποιήθηκαν ανάλογες μετρήσεις με αυτές στο κενό και σε αέριο ήλιο με σκοπό να προσεγγιστεί ακόμα περισσότερο η πραγματική τιμή του ρεύματος θέρμανσης και να ελεγχτεί η συμπεριφορά του συστήματος στις συνθήκες αυτές. Για την εκτέλεση του συγκεκριμένου πειράματος ο σωλήνας με το δείγμα συνδέθηκε με μια φιάλη αερίου ηλίου (Σχήμα III.15,d), από την οποία μεταφέρθηκε το αέριο στο σωλήνα. Η πίεση αερίου στο σωλήνα κατά την εκτέλεση μετρήσεων ήταν 1 bar. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων αναφέρονται ως καμπύλη C στο Σχήμα III.16, από την οποία φαίνεται, ότι η απαίτηση ως προς το ρεύμα αυξάνεται ακόμα περισσότερο και σε ορισμένο εύρος θερμοκρασιών τετραπλασιάζεται σε σχέση με αυτή κατά την ανόπτηση υπό συνθήκες κενού (καμπύλη A). Η αύξηση του ρεύματος συσχετίζεται προφανώς με επιπλέον απώλειες θερμότητας, οι οποίες στην περίπτωση αυτή οφείλονται σε συναγωγή, δηλαδή σε μεταφορά θερμότητας από το δείγμα προς το αέριο.

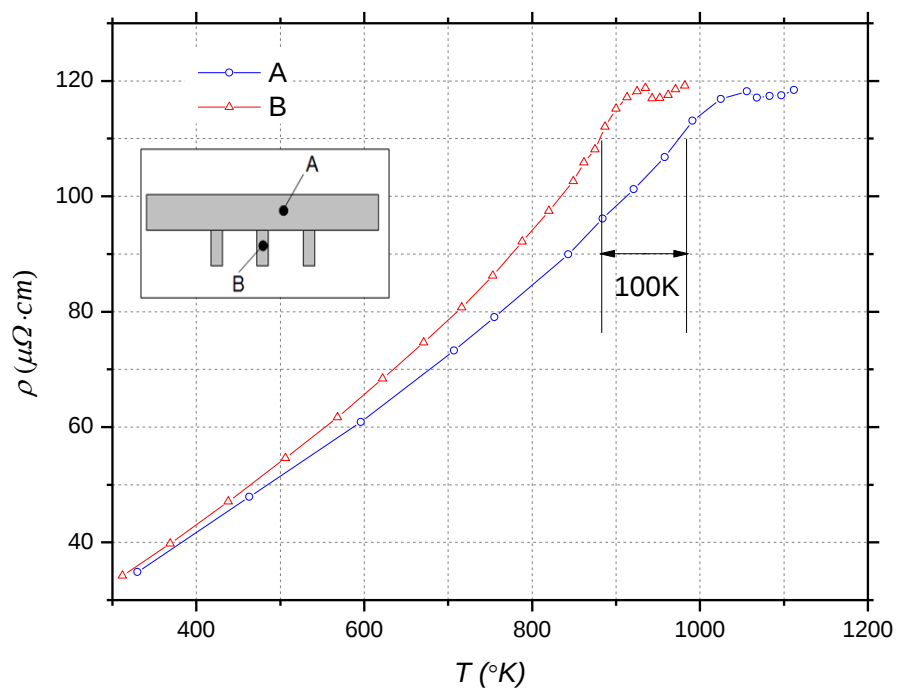
### 3.2 Η ηλεκτρική αντίσταση του κράματος Fe 5.8%Cr στην περιοχή $T = 300 - 1100\text{ K}$ .

Κατά τη διαδικασία ανόπτησης του δείγματος στο κενό πραγματοποιήθηκε παράλληλη καταγραφή της τάσης στα άκρα του δείγματος και προσδιορίστηκε η ειδική αντίσταση του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα III.18. Η μορφή της καμπύλης παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτήν του καθαρού σιδήρου (26). Στην περιοχή  $300 - 600\text{ K}$  η ειδική αντίσταση του κράματος αυξάνεται γραμμικά με τη θερμοκρασία, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες ακολουθεί μη γραμμική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, γύρω στους  $985\text{ K}$  ( $T_c$ ) παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας η οποία μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση από τη σιδηρομαγνητική στην παραμαγνητική φάση του κράματος (Σχήμα III.18, a). Επίσης σε  $T = 1050\text{ K}$  παρατηρείται μια μικρή κορυφή η οποία μπορεί να αποδοθεί στη μετάβαση  $\alpha - \gamma$  (Σχήμα III.18, b). Να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση του κράματος Fe - Cr οι θερμοκρασίες  $T_c$  και  $T_{\alpha-\gamma}$  είναι μετατοπισμένες προς χαμηλότερες τιμές σε σχέση με αυτές για τον καθαρό σίδηρο.



Σχήμα III.18 Ειδική αντίσταση δείγματος Fe 5.8%Cr συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στα ένθετα απεικονίζεται η ειδική αντίσταση στην περιοχή της θερμοκρασίας Curie (a) και της  $\alpha$ - $\gamma$  μετάβασης (b).

Η απόκλιση της τιμής της θερμοκρασίας Curie ( $T_C$ ) και της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρήθηκε η μετάβαση  $\alpha - \gamma$  από τις τιμές της βιβλιογραφίας για το κράμα Fe 5.8%Cr (Σχήμα II.6): 1030 K και 1120 K αντίστοιχα, οφείλεται προφανώς στη μην ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας με το συγκεκριμένο θερμοζεύγος. Αυτό συνέβαινε πιθανότατα γιατί το πάχος του δείγματος ήταν μικρότερο από αυτό της διαμέτρου των καλωδίων του θερμοζεύγους (πάχος του δείγματος: 50  $\mu\text{m}$ , διάμετρος θερμοζεύγους: 150  $\mu\text{m}$ ). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα το θερμοζεύγος να βρίσκεται εκτός θερμικής ισορροπίας με το δείγμα. Η παραπάνω υπόθεση μπορεί να συνδεθεί επίσης με μια πειραματική παρατήρηση, η οποία αφορούσε τη μέτρηση της αντίστασης του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας με τοποθέτηση του θερμοστοιχείου σε διαφορετικά σημεία πάνω στο δείγμα. Στο Σχήμα III.19 φαίνεται η ειδική αντίσταση του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπου η κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε διαφορετική θέση του θερμοστοιχείου πάνω στο δείγμα. Από το διάγραμμα φαίνεται, ότι η διαφορά της θερμοκρασίας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος και σε υψηλές θερμοκρασίες φτάνει σύμφωνα με τις μετρήσεις μέχρι τα 100 K. Οι θέσεις του θερμοστοιχείου, για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις σημειώθηκαν στο ένθετο πάνω στο Σχήμα III.19. Να προστεθεί επίσης, ότι η μειωμένη τιμή της θερμοκρασίας στο σημείο B οφείλεται σε κάποιο βαθμό και στο γεγονός, ότι το τμήμα αυτό δεν διαρρέεται από ρεύμα και επομένως δεν θερμαίνεται μέσω του φαινομένου Joule, αλλά λόγω μεταφοράς θερμότητας από το υπόλοιπο δείγμα, με αποτέλεσμα η κατανομή της θερμοκρασίας στο δείγμα δεν είναι ομοιόμορφη.



Σχήμα III.19 Ειδική αντίσταση του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές θέσεις του θερμοστοιχείου πάνω στο δείγμα.

## IV. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Μελέτη της κινητικής της τάξης μικρής εμβέλειας στο κράμα Fe 5.8%Cr.

#### 1. Μετρήσεις σε καθαρό σίδηρο

Πριν προβούμε στη μελέτη της κινητικής της τάξης μικρής εμβέλειας στο κράμα Fe – Cr πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σε δείγμα καθαρού σιδήρου με σκοπό να βεβαιωθούμε ότι οι αναμενόμενες μεταβολές στην παραμένουσα αντίσταση δεν οφείλονται στις τυχόν προσμίξεις του σιδήρου, αλλά στις ιδιότητες του κράματος.

Το δείγμα του καθαρού σιδήρου παρασκευάστηκε όπως αναφέρεται στην ενότητα 2 του κεφαλαίου III με μόνη διαφοροποίηση ότι πραγματοποιήθηκε επιπλέον χημικός καθαρισμός (βλ. ενότητα 2, κεφ. III) του δείγματος πριν την εκτέλεση των μετρήσεων, καθώς μετά τη διαδικασία της ανόπτησης είχε περάσει αρκετό χρονικό διάστημα.

Αρχικά μετρήθηκε η αντίσταση του δείγματος καθαρού σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα σε θερμοκρασία υγρού ήλιου με σκοπό να προσδιοριστεί ο λόγος RRR (Residual Resistance Ratio), ο οποίος ορίζεται ως:

$$RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{0K}} \approx \frac{\rho_{300K}}{\rho_{4.2K}} = \frac{R_{300K}}{R_{4.2K}}, \quad \text{IV-1}$$

όπου  $R_{300K}$  και  $R_{4.2K}$  η αντίσταση του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου και υγρού ήλιου αντίστοιχα. Ο λόγος αυτός χρησιμοποιείται στα καθαρά μέταλλα και η τιμή του εξαρτάται από το ποσοστό των προσμίξεων και άλλων κρυσταλλογραφικών ατελειών. Αποτελεί, δηλαδή, μια ένδειξη της καθαρότητας και γενικά της ποιότητας του υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο καθαρότερο είναι το υλικό.

Οι συνηθισμένες τιμές του λόγου RRR για το Fe κυμαίνονται μεταξύ 200 και 300 (27), (28)) και στην περίπτωση πολύ καθαρού μετάλλου<sup>13</sup> φτάνουν τη τιμή 440 (29). Η μέγιστη τιμή που έχει βρεθεί είναι 5000 έπειτα από ειδική προετοιμασία του δείγματος (30). Για το συγκεκριμένο καθαρό Fe (βλ. ενότητα 2, κεφ. III), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και αποτελεί το μητρικό υλικό για την παρασκευή των κραμάτων Fe – Cr, η μέγιστη τιμή του λόγου RRR που έχει μετρηθεί είναι 200.

Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν προέκυψε ότι:

$$RRR \approx \frac{R_{300K}}{R_{4.2K}} = \frac{8.825 \pm 0.008 \text{ m}\Omega}{0.1647 \pm 0.0003 \text{ m}\Omega} = 53.$$

Η τιμή αυτή είναι σχετικά χαμηλή για το δεδομένο υλικό. Η μειωμένη τιμή του λόγου RRR οφείλεται στην αυξημένη τιμή της παραμένουσας αντίστασης. Συγκεκριμένα, η ειδική αντίσταση του δείγματος σε θερμοκρασία  $T = 4.2 \text{ K}$  βρέθηκε ίση με  $\rho = 0.21 \pm 0.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  και οφείλεται πιθανόν στις ατέλειες οι οποίες προέκυψαν κατά τη χημική επεξεργασία του δείγματος και στις εξαρμώσεις λόγω της μηχανικής καταπόνησής του κατά την τοποθέτηση στο δειγματοφόρο. Με σκοπό να μειωθεί το ποσοστό αυτών των ατελειών πραγματοποιήθηκε μια ακολουθία ισόθερμων ανοπτήσεων σε θερμοκρασία 1040 K. Μετά από την ολοκλήρωση κάθε ανόπτησης ακολουθεί η γρήγορη ψύξη του δείγματος και η μέτρηση της αντίστασης σε θερμοκρασία υγρού ήλιου,  $T = 4.2 \text{ K}$ . Παρατηρήθηκε μονότονη μείωση της παραμένουσας αντίστασης και τελικά η ισορρόπησης της σε μια σταθερή τιμή μετά από συνολική ανόπτηση διάρκειας τριών ωρών όπως

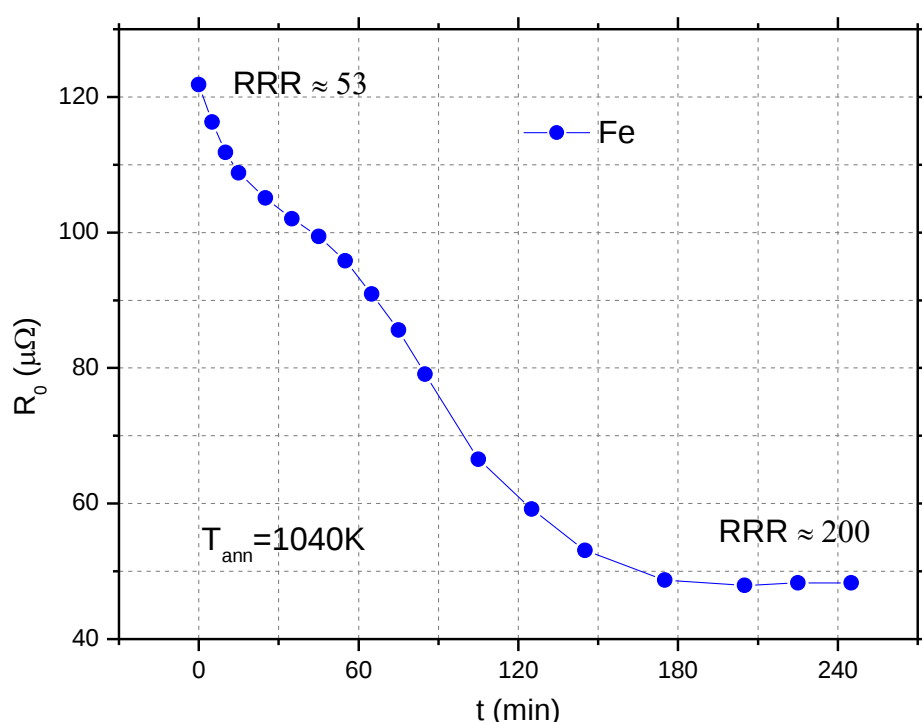
---

<sup>13</sup> Καθαρότητα: 99.99%

φαίνεται στο Σχήμα IV.1. Στο σημείο αυτό προσδιορίστηκε εκ νέου ο λόγος RRR και διαπιστώθηκε αρκετά βελτιωμένη τιμή του:

$$RRR = \frac{R_{300K}}{R_{4.2K}} = \frac{9.599 \pm 0.009 \text{ m}\Omega}{0.0478 \pm 0.0002 \text{ m}\Omega} \approx 200.$$

Συγκρίνοντας τις τιμές της αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου ( $R_{300K}$ ) πριν και μετά τη διαδικασία των θερμάνσεων, παρατηρήθηκε μια αύξηση της αντίστασης του δείγματος. Η αύξηση αυτή συνδέεται με τη μείωση του πάχους που προέκυψε κατά τη διαδικασία των θερμάνσεων και οφείλεται πιθανόν στην εξαχνωση ενός επιφανειακού στρώματος το οποίο δημιουργήθηκε κατά τη χημική επεξεργασία του δείγματος και πιθανών περιείχε αυξημένη συγκέντρωση ξένων προσμίξεων, στις οποίες οφείλεται και η αυξημένη παραμένουσα αντίσταση που μετρήθηκε αρχικά. Παρόμοια φαινόμενα, τα οποία αφορούν μόλυνση της επιφάνειας ενός δείγματος από ξένα άτομα, αναφέρονται στην εργασία των S. Takaki και H. Kimura (30).

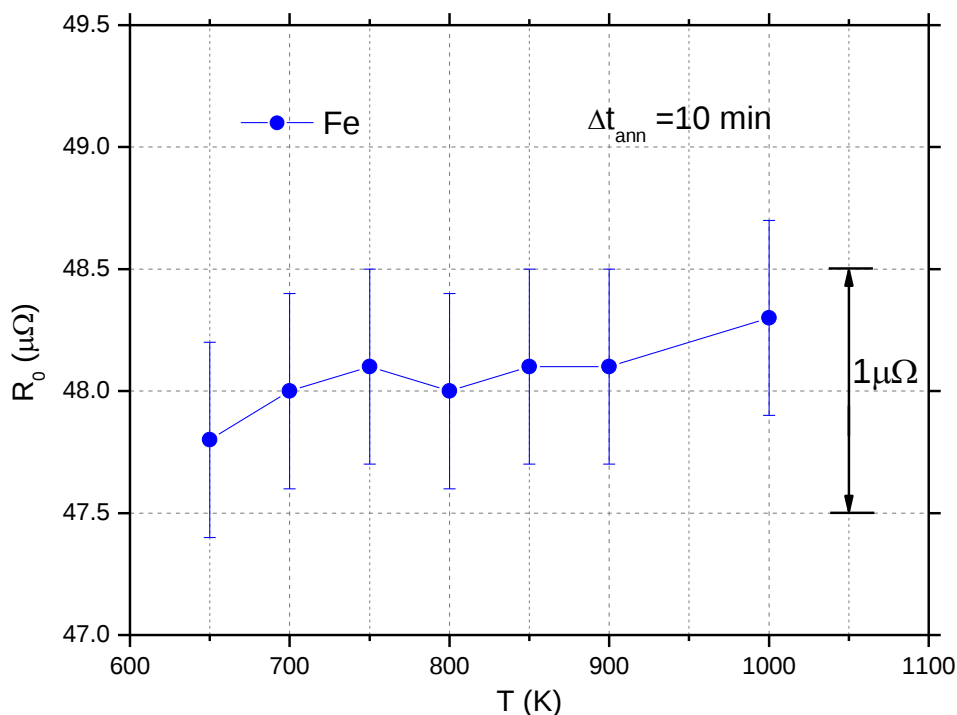


Σχήμα IV.1 Παραμένουσα ηλεκτρική αντίσταση δείγματος καθαρού Fe, μετρούμενη σε  $T=4.2$  K μετά από ανόπτηση σε  $T=1040$  K για χρόνο  $t=0-240$  min.

Θεωρώντας ότι έχει μειωθεί το ποσοστό των ατελειών του υλικού και οι όποιες μηχανικές βλάβες είχαν προκληθεί κατά την τοποθέτηση του δείγματος στο δειγματοφορέα, πραγματοποιήθηκαν στην συνέχεια ισόχρονες ανοπτήσεις του δείγματος διάρκειας 10 min στην περιοχή θερμοκρασιών 650 K – 1000 K. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, τα οποία αναφέρονται στο Σχήμα IV.2, έδειξαν ότι οι μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης ήταν πλέον στα όρια της διακριτικής ικανότητας του μετρητικού συστήματος. Μπορεί να θεωρηθεί ότι κάποια αύξηση που πιθανόν γίνεται αισθητή σε  $T = 1000$  K μπορεί να οφείλεται στην παγίδευση μικρού αριθμού κενών ή κίνηση τυχόν προσμίξεων.

Επομένως, βάσει των αποτελεσμάτων τα οποία αναφέρονται στο Σχήμα IV.2 προκύπτει ότι κατά τη διαδικασία των ανοπτήσεων του δείγματος σε θερμοκρασίες έως 1000 K και επίσης

κατά την απότομη ψύξη του σε υγρό ήλιο δεν μεταβάλλεται το ποσοστό ξένων προσμίξεων και δεν προκαλείται επιπλέον μηχανική καταπόνηση στο δείγμα λόγω συστολής – διαστολής κατά την εκτέλεση των διαδικασιών γρήγορης θέρμανσης – ψύξης σε τέτοιο βαθμό ώστε να προξενήσει μετρήσιμες μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης.



Σχήμα IV.2 Μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης έπειτα από ισόχρονες ανοπτήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγμα καθαρού σιδήρου.

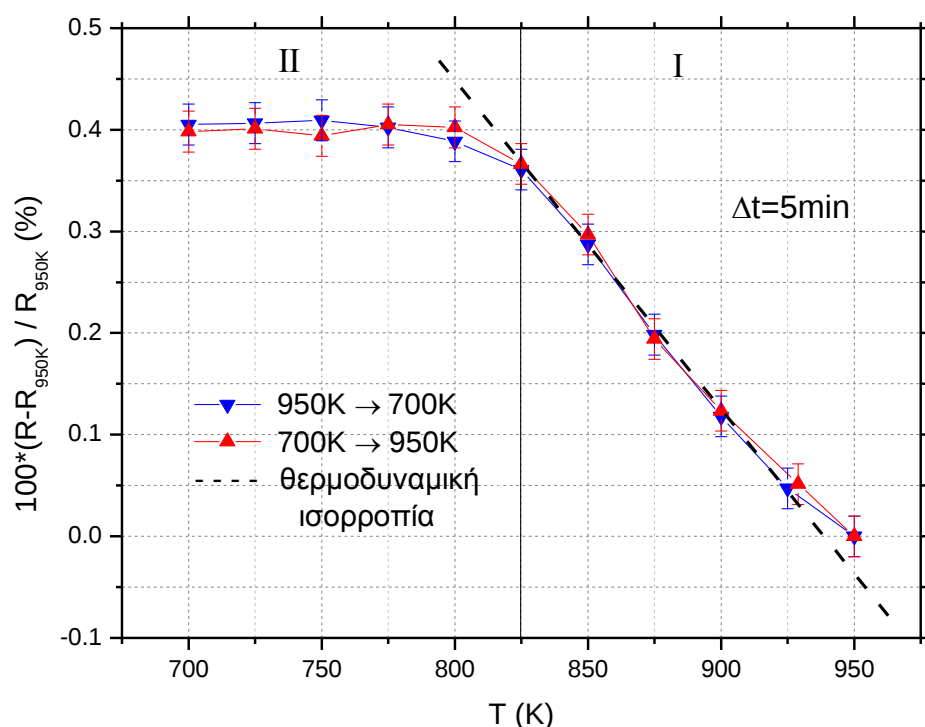
## 2. Ισόχρονες ανοπτήσεις στο κράμα Fe 5.8%Cr.

Με σκοπό την παρατήρηση των φαινομένων τάξης στο κράμα Fe – Cr και τη μελέτη της θερμοκρασιακής και χρονικής τους εξάρτησης πραγματοποιήθηκε αρχικά μια σειρά από ισόχρονες ανοπτήσεις. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει ανοπτήσεις του δείγματος για σταθερό χρόνο  $\Delta t = 10 \text{ min}$  σε διάφορες θερμοκρασίες. Μετά από την ολοκλήρωση κάθε θέρμανσης ακολουθεί γρήγορη ψύξη του δείγματος και μέτρηση της αντίστασης σε θερμοκρασία  $T = 4.2 \text{ K}$ .

Πριν την πραγματοποίηση ισόχρονων ανοπτήσεων το δείγμα θερμάνθηκε για 40 min σε θερμοκρασία  $T = 950 \text{ K}$ , η οποία είναι η υψηλότερη θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων. Η ανοπτήση σε  $T = 950 \text{ K}$  συνεχίστηκε έως ότου η τιμή της παραμένουσας αντίστασης να ισορροπήσει σε μια σταθερή τιμή και να μη μεταβάλλεται πλέον έπειτα από διαδοχικές ανοπτήσεις στην ίδια θερμοκρασία. Η υψηλότερη θερμοκρασία επιλέχθηκε έπειτα από πολλές πειραματικές δοκιμές όπου διαπιστώθηκε ότι η ανοπτήση σε θερμοκρασίες  $T > 1000 \text{ K}$  προκαλεί δραστική μείωση της παραμένουσας αντίστασης έπειτα από διαδοχικές ανοπτήσεις, χωρίς να υπάρχει ένδειξη για εξισορρόπηση σε κάποια σταθερή τιμή. Για το λόγο αυτό η μελέτη των φαινομένων τάξης μικρής εμβέλειας περιορίστηκε σε ανοπτήσεις στην περιοχή θερμοκρασιών από 700 έως 950 K. Για να δοθεί ερμηνεία της μείωσης της

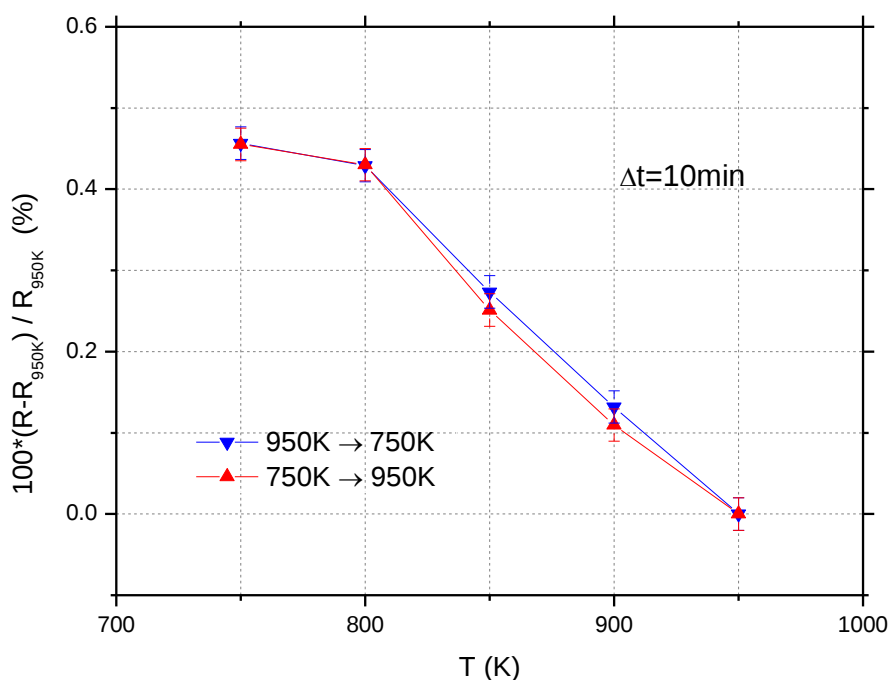
παραμένουσας αντίστασης, η οποία παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες  $T > 1000\text{K}$  απαιτούνται περισσότερες μετρήσεις από όσες έχουν πραγματοποιηθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Στο Σχήμα IV.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων της παραμένουσας αντίστασης του κράματος έπειτα από ισόχρονες ανοπτήσεις διάρκειας 5 min για εύρος θερμοκρασιών 700 K – 950 K, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν ξεκινώντας από τη θερμοκρασία  $T = 950\text{ K}$  με βήμα  $\Delta T = 25\text{ K}$  έως  $T = 700\text{ K}$  και αντίστροφα. Οι μεταβολές που μετρήθηκαν είναι επαναλήψιμες κατά την αύξηση και μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Σχήμα IV.3) η παραμένουσα αντίσταση μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης στη περιοχή θερμοκρασιών 825 K – 950 K, ενώ στην περιοχή 700 K – 800 K δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή.



Σχήμα IV.3 Μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης του κράματος Fe 5.8%Cr κατά την διάρκεια ισόχρονων ανοπτήσεων ( $\Delta t = 5\text{ min}$ ,  $\Delta T = 25\text{ K}$ ).

Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε αυξάνοντας το χρόνο παραμονής στην εκάστοτε θερμοκρασία ανόπτησης σε  $\Delta t = 10\text{ min}$ , ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του χρόνου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 750 K – 950 K, ξεκινώντας από τη θερμοκρασία  $T = 950\text{ K}$  με βήμα  $\Delta T = 50\text{ K}$  και αντίστροφα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα IV.4 οι μετρήσεις αυτές απεικόνισαν παρόμοια φαινόμενα με το προηγούμενο πείραμα: η παραμένουσα αντίσταση μειώνεται γραμμικά όπως και πριν με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης, με μόνη διαφορά ότι η περιοχή αυτή επεκτείνεται τώρα μέχρι τη θερμοκρασία  $T = 800\text{ K}$ . Επίσης, οι μεταβολές που μετρήθηκαν είναι πάλι επαναλήψιμες τόσο κατά την αύξηση όσο και κατά τη μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης.



Σχήμα IV.4 Μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης του κράματος Fe 5.8%Cr κατά την διάρκεια ισόχρονων θερμάνσεων ( $\Delta t=10 \text{ min}$ ,  $\Delta T=50 \text{ K}$ ).

Οι μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης οι οποίες παρατηρήθηκαν κατά την εκτέλεση των παραπάνω πειραμάτων μπορούν να οφείλονται μόνο σε ανακατανομή των ατόμων του Cr στο κράμα. Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήξαμε παίρνοντας υπ' όψη μας τα εξής:

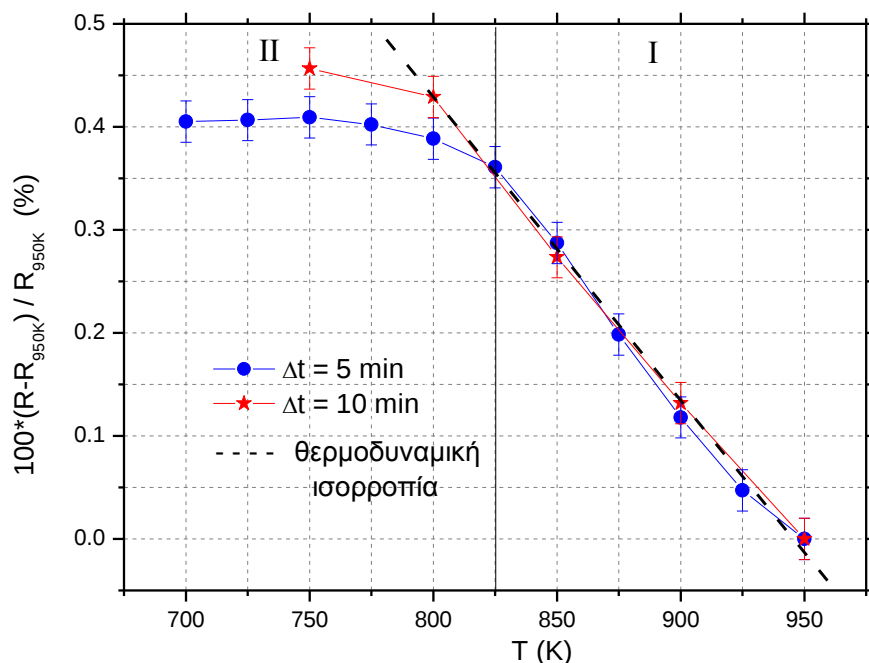
- 1) Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δείγμα καθαρού σιδήρου έδειξαν ότι κατά τη διαδικασία των ανοπτήσεων δεν εισέρχονται ξένες προσμίξεις στο δείγμα, ούτε προκαλείται επιπλέον μηχανική καταπόνηση.
- 2) Η μέτρηση της αντίστασης του δείγματος πραγματοποιείται πάντα σε θερμοκρασία  $T = 4.2 \text{ K}$  με αποτέλεσμα από τις μετρήσεις της αντίστασης να αποκλείονται οι μεταβολές οι οποίες οφείλονται σε θερμικές ταλαντώσεις ατόμων.

Επομένως, με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα και σε συμφωνία με τα στοιχεία θεωρίας για την ηλεκτρική αντίσταση των κραμάτων τα οποία αναφέρονται στην υποενότητα 4.2 του Κεφαλαίου II, οι παρατηρούμενες μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης συσχετίζονται με αλλαγές στη διάταξη των ατόμων Cr, δηλαδή σε αλλαγές στην παράμετρο τάξης του συστήματος.

Η αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα πραγματοποιείται μέσω διάχυσης, η οποία είναι μια θερμοδιεγερόμενη διαδικασία. Επομένως, τα αποτελέσματα τα οποία αναφέρονται στα Σχήμα IV.3 και Σχήμα IV.4 μπορούν να ερμηνευτούν χωρίζοντάς τα σε δύο περιοχές, I και II. Στην περιοχή II, δηλαδή στις χαμηλές θερμοκρασίες, δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στην παραμένουσα αντίσταση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην περιορισμένη ευκινησία των ατόμων. Ο χρόνος εφησυχασμού του συστήματος στην περιοχή αυτή είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τη διάρκεια της ανόπτησης. Η κατάσταση τάξης η οποία έχει κατακρατηθεί κατά τη διάρκεια της ψύξης στην περιοχή αυτή είναι μετασταθής. Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες της περιοχής I τα άτομα έχουν πολύ μεγαλύτερη κινητικότητα και μπορούν ταχύτατα να αναδιατάσσονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η κατάσταση τάξης του κράματος να αλλάζει σε χρόνο μικρότερο από τον χρόνο ανόπτησης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τις δύο σειρές μετρήσεων οι οποίες αφορούν διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης φαίνεται ότι, η μετάβαση από την περιοχή I στην II πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία για μεγαλύτερο χρόνο παραμονής σε θερμοκρασία ανόπτησης. Για καλύτερη σύγκριση τα αποτελέσματα των μετρήσεων έχουν σχεδιαστεί στο ίδιο γράφημα στο Σχήμα IV.5, όπου φαίνεται ότι στην περιοχή I οι δύο καμπύλες ταυτίζονται, ενώ στην περιοχή II παρουσιάζουν διαφορά, η οποία οφείλεται στην περιορισμένη κινητική. Στη θερμοκρασία  $T = 800$  K το σύστημα μετά από 5 λεπτά ανόπτησης βρίσκεται σε μετασταθή κατάσταση ενώ τα 10 λεπτά ανόπτησης αρκούν ώστε να προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας. Άρα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για  $T = 800$  K ο χρόνος εφησυχασμού του συστήματος είναι μεταξύ 5 – 10 min. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο χρόνος εφησυχασμού του συστήματος αυξάνεται, με αποτέλεσμα το κράμα στις θερμοκρασίες αυτές να παραμένει σε μια μετασταθή κατάσταση. Λεπτομερείς μετρήσεις του χρόνου εφησυχασμού για διαφορετικές θερμοκρασίες περιγράφονται στην ενότητα 3.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στην περιοχή I των Σχημάτων Σχήμα IV.3 και Σχήμα IV.4 το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας καθώς ο χρόνος εφησυχασμού στην περιοχή αυτή είναι μικρότερος ή τουλάχιστον ίσος σε σχέση με τη διάρκεια της παραμονής σε θερμοκρασία ανόπτησης. Κατά συνέπεια και η παραμένουσα αντίσταση η οποία μετρήθηκε σε αυτήν την περιοχή απεικονίζει καταστάσεις τάξης του κράματος σε ισορροπία. Η μεταβολή αυτής της «αντίστασης ισορροπίας» με τη θερμοκρασία είναι σχεδόν γραμμική και απεικονίζεται με τη διακεκομμένη γραμμή στο Σχήμα IV.5. Καθώς για ένα οποιοδήποτε σύστημα η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και αύξηση της αταξίας, είναι φανερό ότι για το συγκεκριμένο κράμα η αύξηση της αταξίας (ή, ισοδύναμα, μείωση της τάξης) έχει σαν συνέπεια τη μείωση της παραμένουσας αντίστασης. Αυτή η ασυνήθιστη συμπεριφορά κατατάσσει το συγκεκριμένο σύστημα στην κατηγορία των κραμάτων γνωστών στη βιβλιογραφία ως κράματα τύπου *K-state*.

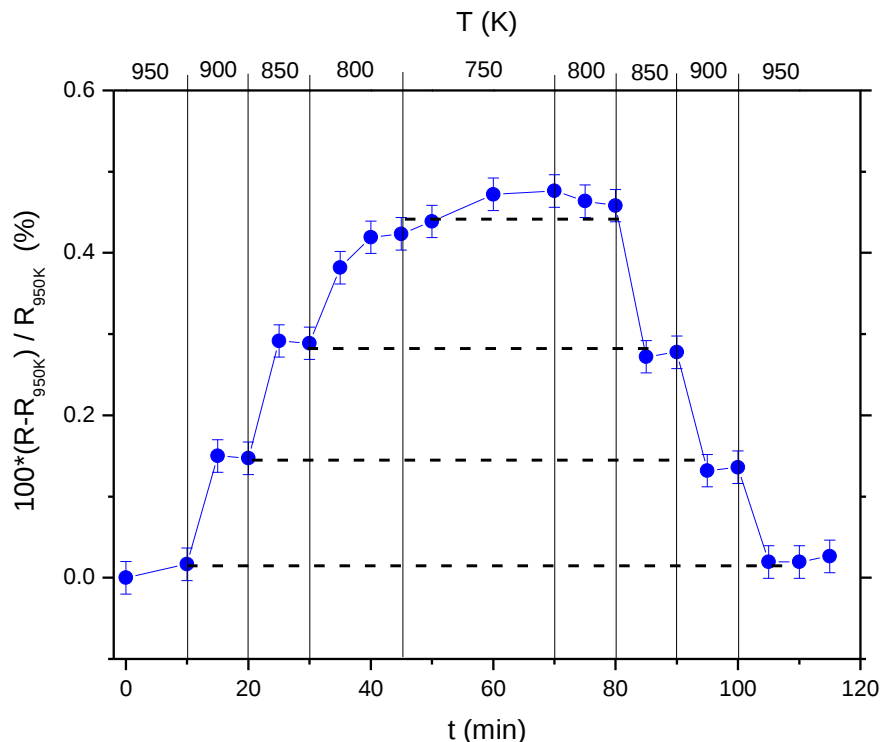


Σχήμα IV.5 Μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης του κράματος Fe 5.8%Cr με δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε θερμοκρασία ανόπτησης.

### 3. Ισόθερμες ανοπτήσεις στο κράμα Fe 5.8%Cr .

Καθώς η αλλαγή της θερμοκρασίας ανοπτησης επιφέρει αλλαγή στη μικροδομή του συστήματος, ωθώντας το σύστημα προς νέα διατεταγμένη κατάσταση σε ισορροπία, η οποία εκφράζεται ως μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης, ένας τρόπος να μελετηθεί η κινητική της τάξης είναι η πραγματοποίηση ισόθερμων διαδικασιών μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει επαναλαμβανόμενες ανοπτήσεις του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία. Μετά από την ολοκλήρωση κάθε θέρμανσης ακολουθεί γρήγορη ψύξη του δείγματος και μέτρηση της αντίστασης σε θερμοκρασία  $T = 4.2$  K. Ο χρόνος ανοπτησης προσαρμόζεται ανάλογα με τις μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης. Η διαδικασία συνεχίζεται ώσπου η αντίσταση να ισορροπήσει σε μια σταθερή τιμή, η οποία αποτελεί μια ένδειξη ότι το σύστημα έχει προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας.



Σχήμα IV.6 Μια σειρά ισόθερμων ανοπτήσεων. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τις καταστάσεις ισορροπίας κατά την αύξηση και τη μείωση της θερμοκρασίας ανοπτησης.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά ισόθερμων ανοπτήσεων ξεκινώντας από τη θερμοκρασία  $T = 950$  K με βήμα  $\Delta T = 50$  K έως τη θερμοκρασία  $T = 750$  K και αντίστροφα. Ο κύριος σκοπός αυτών των μετρήσεων ήταν η μέτρηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης του συστήματος. Στο Σχήμα IV.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, από τα οποία φαίνεται ότι καθώς έχει επιτευχθεί μια σταθερή τιμή της αντίστασης έπειτα από επαναλαμβανόμενες ανοπτήσεις, μια μεταβολή σε θερμοκρασία ωθεί το σύστημα προς νέα κατάσταση τάξης στην ισορροπία. Βέβαια, για τη διάρκεια ανοπτησης η οποία είχε επιλεγεί στο συγκεκριμένο πείραμα ( $\Delta t = 10$  min), αρκούσαν 1 με 2 επαναλήψεις για να ισορροπήσει η παραμένουσα αντίσταση σε μια σταθερή τιμή. Οι διακεκομμένες γραμμές στο διάγραμμα δείχνουν τις καταστάσεις ισορροπίας για κάθε θερμοκρασία ανοπτησης οι οποίες εκφράζονται ως ισορροπημένες τιμές αντίστασης. Μια μικρή απόκλιση παρουσιάζεται στο διάγραμμα στη θερμοκρασία  $T = 800$  K και οφείλεται στο γεγονός ότι στη θερμοκρασία αυτή

λόγο της περιορισμένης κινητικότητας των ατόμων απαιτούνται περισσότερες ανοπτήσεις από όσες έχουν πραγματοποιηθεί στο συγκεκριμένο πείραμα.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι, για να μελετηθεί αποτελεσματικά η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης, απαιτούνται οι εξής αλλαγές στη διαδικασία μέτρησης:

- 1) η μεταβολή της θερμοκρασίας μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στο προηγούμενο δοκιμαστικό πείραμα,
- 2) οι πρώτες ανοπτήσεις για κάθε θερμοκρασία να έχουν μικρότερη διάρκεια με σκοπό να ληφθούν περισσότερα σημεία που να δείχνουν τη μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης προτού το σύστημα προσεγγίσει την κατάσταση ισορροπίας.

Έτσι, πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες διαδικασίες ανόπτησης στις θερμοκρασίες  $T = 850\text{ K}$ ,  $825\text{ K}$ ,  $800\text{ K}$ ,  $775\text{ K}$  ξεκινώντας όμως κάθε φορά από την κατάσταση ισορροπίας σε  $T = 950\text{ K}$  (κατάσταση αναφοράς). Στο Σχήμα IV.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικών μεταβολών της παραμένουσας αντίστασης συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης για τις τέσσερις θερμοκρασίες ξεχωριστά, ενώ το Σχήμα IV.8 για λόγους σύγκρισης συγκεντρώνει τα αποτελέσματα των μεταβολών αυτών στο ίδιο διάγραμμα, δείχνοντας στο ένθετο τις μεταβολές για τα πρώτα 12 λεπτά θέρμανσης. Και για τις τέσσερις θερμοκρασίες θέρμανσης η παραμένουσα αντίσταση αρχικά αυξάνεται γρήγορα ενώ με την πάροδο του χρόνου θέρμανσης ο ρυθμός αύξησής της μειώνεται μέχρι την τελική ισορρόπησης της σε μια σταθερή τιμή. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η μείωση της θερμοκρασίας θέρμανσης οδηγεί στην αύξηση του χρόνου αποκατάστασης που απαιτείται για να ισορροπήσει το σύστημα.

Οι ισόθερμες καμπύλες του Σχήμα IV.8 μπορούν να περιγραφούν από ένα απλό μηχανισμό αποκατάστασης με χρόνο εφησυχασμού  $\tau$  σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{d\rho(T,t)}{dt} = -\frac{\rho(T,t) - \rho_{eq}(T)}{\tau} \quad \text{IV-2}$$

Η εξίσωση IV-2 περιγράφει την επαναφορά ενός συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία  $T$ , η οποία περιγράφεται με μια αντίσταση ισορροπίας  $\rho_{eq}(T)$ . Η λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι:

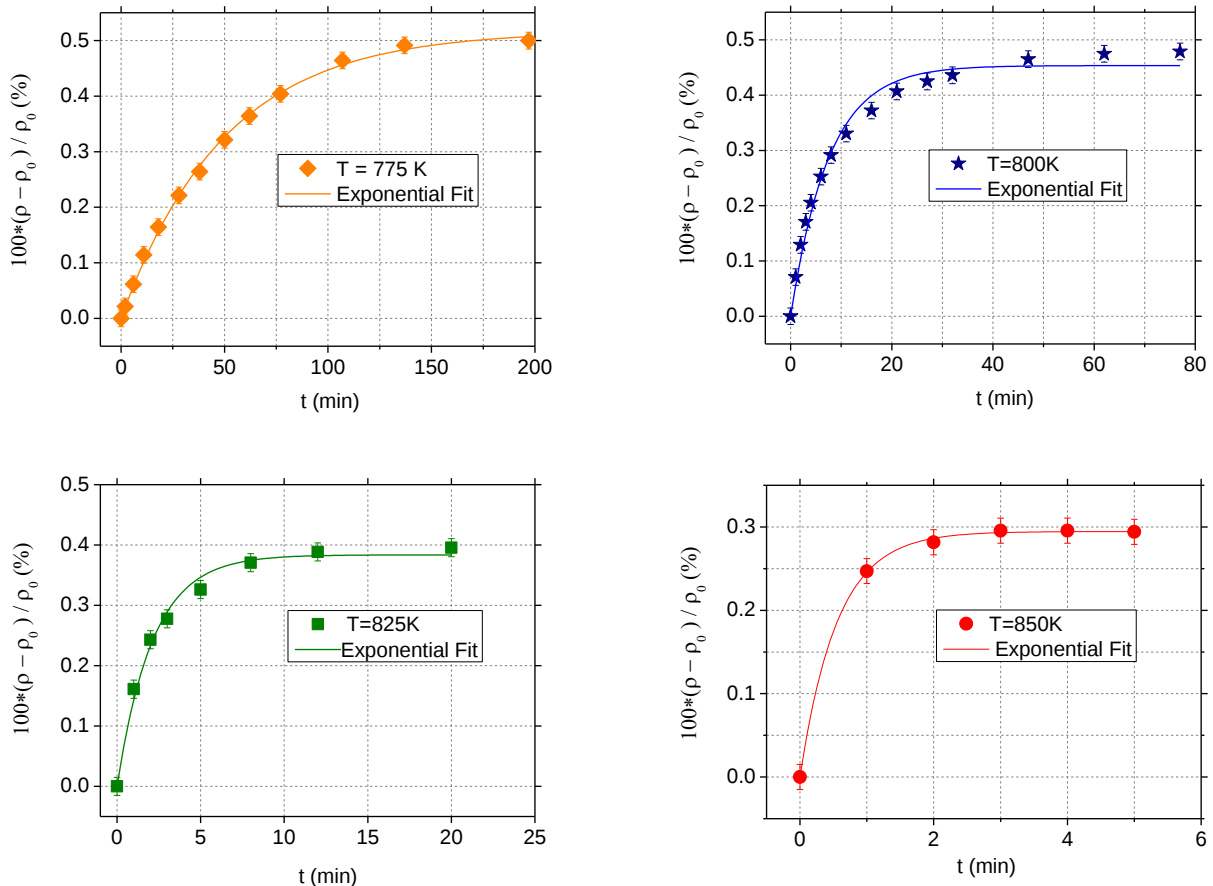
$$\Delta\rho(T,t) = \Delta\rho_0(1 - \exp(-t/\tau)) \quad \text{IV-3}$$

όπου  $\Delta\rho(T,t) = \rho(T,t) - \rho_0$ ,  $\Delta\rho_0 = \rho_{eq}(T) - \rho_0$  και  $\rho_0 = \rho_{eq}(950\text{ K})$  η αντίσταση στην κατάσταση αναφοράς των 950K. Η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων βάσει της εξίσωσης IV-3, η οποία στο Σχήμα IV.8 απεικονίζεται με συνεχείς καμπύλες, πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων στο λογισμικό Origin 8.5. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο πιο πάνω απλός μηχανισμός αποκατάστασης περιγράφει αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αναφέρονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Χρόνοι αποκατάστασης και μεταβολή της αντίστασης ισορροπίας για διάφορες θερμοκρασίες ανόπτησης.

| T (K)      | $\tau$ (min)    | $\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}$ (%) |
|------------|-----------------|-----------------------------------|
| <b>775</b> | $51.1 \pm 1.8$  | $0.52 \pm 0.01$                   |
| <b>800</b> | $8.6 \pm 0.7$   | $0.45 \pm 0.1$                    |
| <b>825</b> | $2.2 \pm 0.2$   | $0.38 \pm 0.02$                   |
| <b>850</b> | $0.56 \pm 0.02$ | $0.294 \pm 0.010$                 |
| <b>950</b> | -               | 0                                 |

Όπως φαίνεται στο Σχήμα IV.8 και από τις τιμές του Πίνακα 4 η παραμένουσα αντίσταση ισορροπίας μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης του κράματος. Η συμπεριφορά αυτή της παραμένουσας αντίστασης συσχετίζεται με το γεγονός, όπως έχει εξηγηθεί και στην υποενότητα 4.2, ότι το συγκεκριμένο κράμα ανήκει στην κατηγορία κραμάτων τύπου K-state, δηλαδή η μείωση της παραμένουσας αντίστασης συσχετίζεται με την μείωση της τάξης στο κράμα.



Σχήμα IV.7 Μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης του κράματος Fe 5.8%Cr κατά τη διάρκεια ισόθερμων ανοπτήσεων σε θερμοκρασίες  $T = 850 \text{ K}$ ,  $825 \text{ K}$ ,  $800 \text{ K}$ ,  $775 \text{ K}$ .

Όσον αφορά τον χρόνο αποκατάστασης,  $\tau$ , οι τιμές του Πίνακα 4 δείχνουν ότι το  $\tau$  αυξάνεται εκθετικά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Όπως ειπώθηκε πιο πάνω, αυτό οφείλεται σε περιορισμένη κινητικότητα των ατόμων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σύμφωνα να τον Y. Frenkel η μετακίνηση των ατόμων από μια πλεγματική θέση σε μια άλλη σε ένα στερεό πραγματοποιείται μέσω των πλεγματικών κενών. Ο μέσος χρόνος  $\tau$  μεταξύ ατομικών μετακινήσεων είναι αντιστρόφως ανάλογος της πιθανότητας ένα άτομο να μετακινηθεί από την πλεγματική θέση στη θέση του πλεγματικού κενού. Λόγω του στατιστικού χαρακτήρα αυτής της θερμοδιεγερόμενης διαδικασίας, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του  $\tau$  περιγράφεται από την ακόλουθη εκθετική συνάρτηση:

$$\tau = \frac{1}{P_m} = \tau_0 \exp(E_m/kT) \quad \text{IV-4}$$

όπου  $k$  η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία ανόπτησης και  $E_m$  η ενέργεια μετανάστευσης (migration energy) ενός πλεγματικού κενού, η οποία ισοδυναμεί με φράγμα

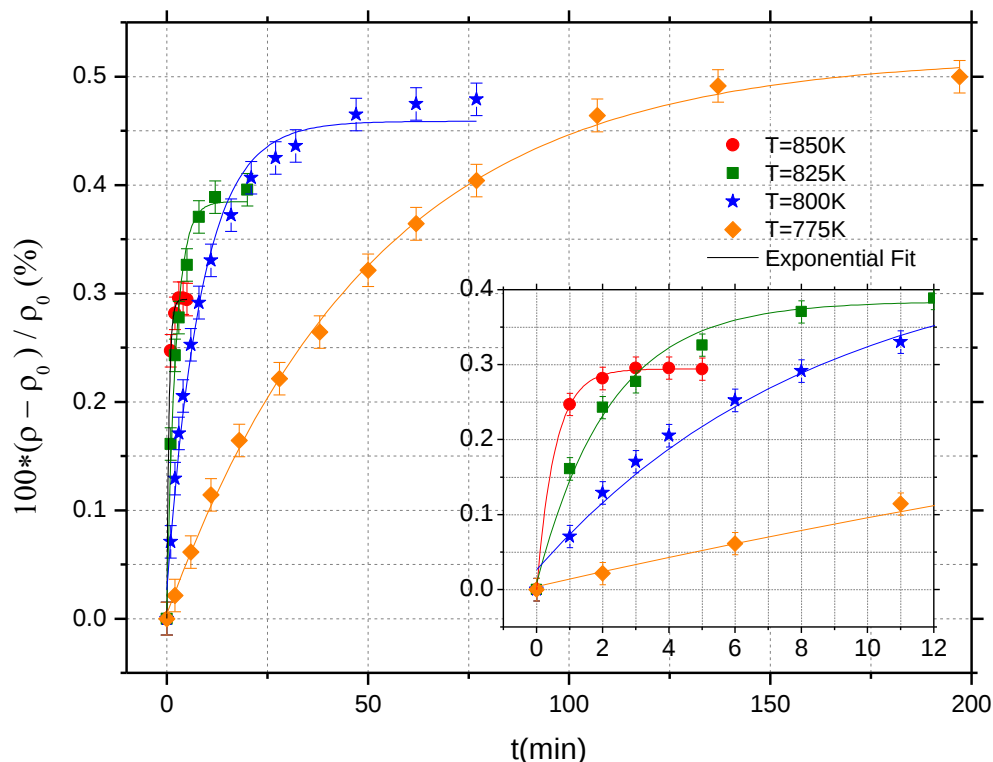
δυναμικού το οποίο πρέπει να υπερβεί το άτομο για να μεταβεί στη διπλανή θέση και να ξεκινήσει η διάχυση. Η ενέργεια  $E_m$  εξαρτάται από το πόσο ισχυρές είναι οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος. Η προεκθετική σταθερά  $\tau_0$  αντιστοιχεί στην περίοδο ταλάντωσης των ατόμων στη μέγιστη συχνότητα του ακουστικού κλάδου και είναι της τάξης  $10^{-13} \text{ sec}$ . Η ενέργεια μετακίνησης ενός κενού όμως δεν ισούται με την ενέργεια μετακίνησης ενός ατόμου, καθώς ένα κενό έχει πάντα στη γειτονική του θέση ένα άτομο ενώ το αντίστροφο δεν ισχύει. Επομένως, για να μετακινηθεί ένα άτομο απαιτείται επιπλέον χρόνος για τη δημιουργία κενού σε μια γειτονική θέση του ατόμου, ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος της πιθανότητας να δημιουργηθεί ένα πλεγματοκένό ( $P_f$ ) σε μια γειτονική θέση ενός ατόμου και ισούται στην ουσία με τη συγκέντρωση των πλεγματοκένων ( $c_v$ ):

$$c_v = P_f = \exp(-E_f/kT) \quad \text{IV-5}$$

όπου  $E_f$  ενέργεια σχηματισμού ενός πλεγματοκένου. Τελικά, η συνολική μετακίνηση εκφράζεται από τον συντελεστή διάχυσης:

$$D = \frac{1}{6} l^2 \frac{c_v}{\tau} = \frac{1}{6} \frac{l^2}{\tau_0} \exp[-(E_f + E_m)/kT] \quad \text{IV-6}$$

όπου  $l$  η απόσταση μεταξύ διαδοχικών θέσεων ενός ατόμου. Όπως φαίνεται από τη σχέση IV-6, η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης ισοδυναμεί με το άθροισμα της ενέργειας σχηματισμού ενός απλού πλεγματοκένου και της ενέργειας μετακίνησής του στο πλέγμα ή αντίστοιχα ενέργειας μετακίνησης ενός ατόμου του πλέγματος μέσω του κενού αυτού.

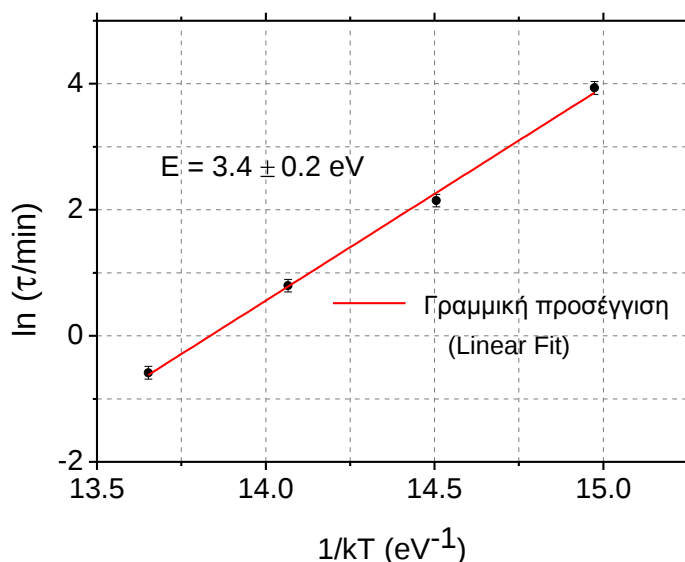


Σχήμα IV.8 Μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης του κράματος Fe 5.8Cr κατά τη διάρκεια ισόθερμων ανοπτήσεων.

Επειδή, όπως έχει ήδη συζητηθεί παραπάνω, οι μεταβολές της αντίστασης οι οποίες παρατηρήθηκαν στο πείραμα οφείλονται σε αναδιάταξη των ατόμων στις θέσεις του πλέγματος η οποία προκαλείται από διάχυση των ατόμων, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι ο χρόνος αποκατάστασης που μετρήθηκε θα είναι αντιστρόφως ανάλογος του συντελεστή διάχυσης και κατ' επέκταση θα ακολουθεί μια σχέση Arrhenius:

$$\tau \propto D^{-1} \propto \tau_0 \exp(E/kT) \quad \text{IV-7}$$

όπου  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης που συνδέεται με τη διάχυση.



Σχήμα IV.9 Ενέργεια διάχυσης ατόμων Cr στο σύστημα Fe 5.8%Cr.

Στο Σχήμα IV.9 παρουσιάζονται οι χρόνοι αποκατάστασης οι οποίοι αναφέρονται στον Πίνακα 4 σαν συνάρτηση του  $1/kT$ . Όπως φαίνεται από το σχήμα οι χρόνοι υπακούουν σε μια σχέση τύπου Arrhenius. Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε από το Σχήμα IV.9 με γραμμική παρεμβολή βρέθηκε ίση με  $E = 3.4 \pm 0.2$  eV. Η τιμή αυτή είναι συγκρίσιμη με τις ενέργειες διάχυσης των ατόμων σιδήρου και χρωμίου στην  $\alpha$ -φάση του σιδήρου, οι οποίες είναι  $3.00 \pm 0.05$  eV και  $3.14 \pm 0.07$  eV, αντίστοιχα (31). Όπως φαίνεται και από τις τιμές η πλησιέστερη τιμή στην τιμή της ενέργειας που υπολογίσαμε είναι αυτή του χρωμίου. Αυτό συσχετίζεται με το γεγονός, ότι οι αλλαγές στη διάταξη των ατόμων στο κράμα, οι οποίες παρατηρήθηκαν ως μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης, οφείλονται στη μετακίνηση των ατόμων του χρωμίου. Επομένως, συσχετίζουμε την ενέργεια την οποία προσδιορίσαμε με την ενέργεια διάχυσης των ατόμων του χρωμίου.

#### 4. Σχέση παραμένουσας αντίστασης και παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας στην κατάσταση ισορροπίας.

Εκτός από τη χρονική εξάρτηση και την κινητική της τάξης μικρής εμβέλειας, οι οποίες μελετήθηκαν πιο πάνω, μπορεί να εξεταστεί επίσης πως μεταβάλλεται η παραμένουσα αντίσταση με τη μεταβολή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας στην κατάσταση ισορροπίας. Το ζήτημα αυτό αποτελεί και το σκοπό αυτής της ενότητας. Η διερεύνηση αυτής της μεταβολής μπορεί να γίνει συνδυάζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα της μεταβολής της παραμένουσας αντίστασης ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας απόπτωσης με θεωρητικούς υπολογισμούς που αφορούν τη θερμοκρασιακή μεταβολή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας.

Στο Σχήμα IV.10 σχεδιάστηκαν βάσει των τιμών του Πίνακα 2 οι σχετικές μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η παραμένουσα αντίσταση ισορροπίας μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή υπολογίστηκε με γραμμική παρεμβολή, η οποία απεικονίζεται στο διάγραμμα με μια ευθεία, και βρέθηκε ίση με:

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = -(2.97 \pm 0.03) * 10^{-3} (\% K^{-1}) \quad \text{IV-8}$$

Σύμφωνα με τη σχέση II-62 η οποία αναφέρεται στη θεωρία στο Κεφάλαιο II, η μεταβολή του  $\Delta \rho/\rho$  είναι ανάλογη της μεταβολής της παραμέτρου τάξης. Θα προσπαθήσουμε εδώ να κάνουμε μια εκτίμηση της σταθεράς αναλογίας. Για τον υπολογισμό της μεταβολής της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας από τη θερμοκρασία ( $d\alpha/dT$ ) βασιστήκαμε στους θεωρητικούς υπολογισμούς των Bonny et al. (32). Οι συγγραφείς αυτοί υπολόγισαν την παράμετρο τάξης μικρής εμβέλειας χρησιμοποιώντας τις ατομικές προσομοιώσεις για το κράμα Fe – Cr και εφαρμόζοντας τις τεχνικές υπολογιστικής θερμοδυναμικής.

Παρόλο που στην έκφραση II-62 του Κεφαλαίου II υπεισέρχεται άθροισμα ως προς όλες τις παραμέτρους τάξης, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι μόνο η συνεισφορά των πρώτων και δεύτερων γειτόνων είναι σημαντική στον υπολογισμό της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας. Επομένως, η παράμετρος τάξης μικρής εμβέλειας θα είναι η μέση τιμή των παραμέτρων για τους πρώτους και δεύτερους γείτονες ( $\alpha_1, \alpha_2$ ), η οποία για το κράμα bcc δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\bar{\alpha}_{1,2} = \frac{8\alpha_1 + 6\alpha_2}{14} \quad \text{IV-9}$$

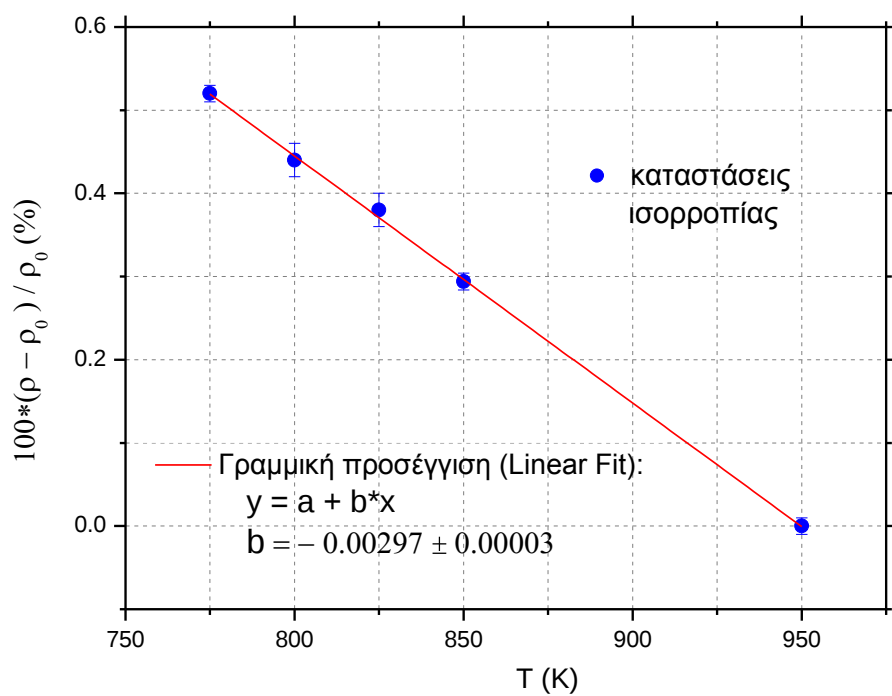
Οι τιμές της παραμέτρου τάξης οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστεί η μεταβολή  $d\alpha/dT$  φαίνονται στο Σχήμα IV.11. Προσεγγίζοντας τα δεδομένα του σχήματος με γραμμική παρεμβολή προέκυψε ότι:

$$\frac{d\bar{\alpha}}{dT} = (3.68 \pm 0.02) * 10^{-5} K^{-1} \quad \text{IV-10}$$

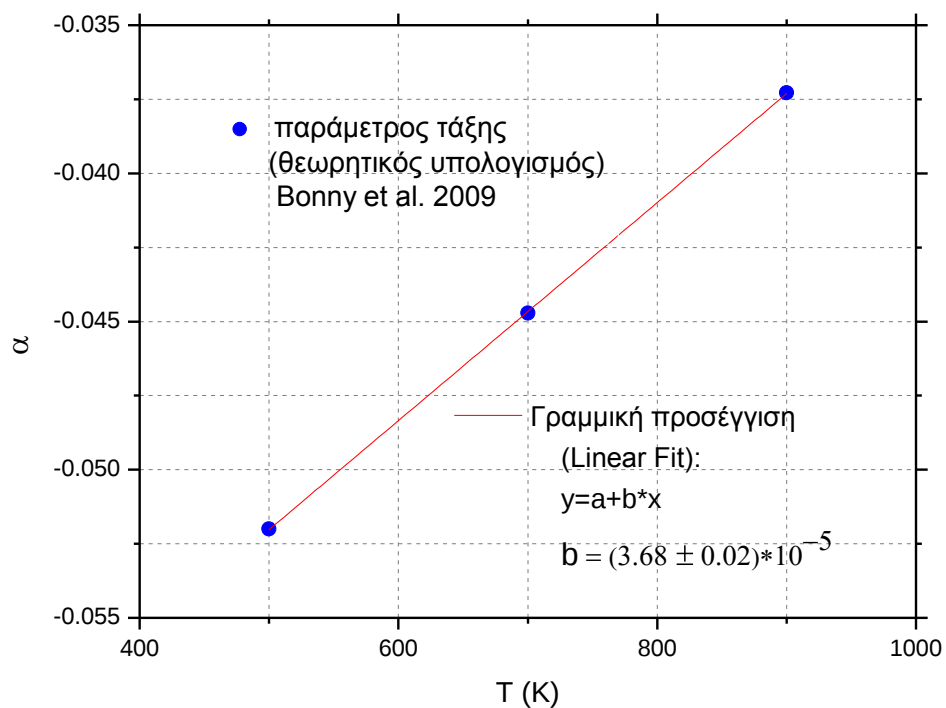
Συνδυάζοντας τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτει ότι η σχέση που συνδέει τη σχετική μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης ισορροπίας με την παράμετρο τάξης μικρής εμβέλειας είναι η ακόλουθη:

$$\frac{d}{d\bar{\alpha}} \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = -81 \pm 1 (\%) \quad \text{IV-11}$$

Με βάση αυτήν την τιμή μπορούμε να αντιστοιχίσουμε μεταβολές που παρατηρήθηκαν στην παραμένουσα αντίσταση με μεταβολές της παραμέτρου τάξης. Στα πειράματά μας παρατηρήσαμε συνολικά μια αλλαγή 0.5% της παραμένουσας αντίστασης για  $\Delta T = 175K$ . Βάση των παραπάνω υπολογισμών η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στη μεταβολή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας  $\Delta \alpha = 0.0062$ .



Σχήμα IV.10 Μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας θέρμανσης του κράματος Fe 5.8%Cr



Σχήμα IV.11 Παράμετρος τάξης μικρής εμβέλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το κράμα Fe 5.8%Cr σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς (32).



## V. ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η χρονική και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της τάξης μικρής εμβέλειας στο κράμα Fe 5.8%Cr στην περιοχή θερμοκρασιών 700 – 950 K.

Η μελέτη των μεταβολών της τάξης μικρής εμβέλειας πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης, καθώς παρέχουν μεγάλη ευαισθησία στην παρατήρηση μεταβολών στη μικροδομή του κράματος. Για τον λόγο αυτό στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε μια ειδική πειραματική διάταξη για τη μελέτη των φαινομένων τάξης μικρής εμβέλειας. Η συσκευή μέτρησης κατασκευάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε η ανόπτηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία, η γρήγορη ψύξη του από τη θερμοκρασία αυτή και η μέτρηση της παραμένουσας αντίστασης, τα οποία απαιτούνται για την παρατήρηση μεταβολών λόγω αλλαγής στην κατάσταση τάξης, πραγματοποιούνται εντός δοχείου υγρού ηλίου. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε αυξημένη επαναληψιμότητα των μετρήσεων και ελαχιστοποιήθηκαν ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση ενός κύκλου ανόπτησης – ταχείας ψύξης – μέτρησης της παραμένουσας αντίστασης, όπως επίσης και οι επεμβάσεις στο δείγμα μεταξύ των διαδικασιών αυτών.

Η ανόπτηση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ωμικής αυτό-θέρμανσης (self heating) του δείγματος. Η πειραματική διάταξη παρέχει τη δυνατότητα ανόπτησης του δείγματος τουλάχιστον μέχρι τη θερμοκρασία  $T = 1200$  K. Για τη βέλτιστη απόκριση και την ευστάθεια του συστήματος θέρμανσης ενεργοποιήθηκε ένας αλγόριθμος ελέγχου τύπου PI (Proportional-Integral) στο πρόγραμμα ελέγχου του ρεύματος θέρμανσης. Ελέγχοντας την τιμή του ρεύματος το οποίο διαρρέει το δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, επιτεύχθηκε σταθερότητα της θερμοκρασίας του δείγματος κατά την ανόπτηση σε επίπεδο καλύτερο του 1%.

Μετά την ολοκλήρωση κάθε ανόπτησης ακολουθεί η γρήγορη ψύξη του δείγματος (quenching) με σκοπό να κατακρατηθεί η διάταξη των ατόμων η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ανόπτησης. Η απότομη ψύξη επιτυγχάνεται με τη διακοπή της παροχής του ρεύματος θέρμανσης με αποτέλεσμα, το δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ύψος  $\approx 15$  cm πάνω από την επιφάνεια του υγρού ηλίου, να ψύχεται στους ατμούς του. Ο ρυθμός ψύξης που επιτεύχθηκε με την πειραματική διαδικασία και την πειραματική διάταξη ήταν  $1000 \text{ Ksec}^{-1}$  και έδωσε τη δυνατότητα να καταγραφούν οι διατάξεις των ατόμων ακόμα και σε θερμοκρασία  $T = 1000$  K. Στη συνέχεια το δείγμα εμβαπτίζεται στο υγρό ήλιο και πραγματοποιείται η μέτρηση της παραμένουσας αντίστασης.

Ο προσδιορισμός της παραμένουσας ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος στη θερμοκρασία του υγρού ηλίου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο «τεσσάρων επαφών», καθώς με την τεχνική αυτή αποφεύγεται ο συνυπολογισμός της αντίστασης επαφής κατά τη μέτρηση διαφοράς δυναμικού. Η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρικού συστήματος μέτρησης της αντίστασης είναι της τάξης του 0.04% και καλύπτει αρκετά καλά τις απαιτήσεις των συγκεκριμένων πειραμάτων, καθώς οι μεταβολές για το συγκεκριμένο κράμα είναι της τάξης του 1%.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αναφοράς σε δείγμα καθαρού σιδήρου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, κατά τη διαδικασία των ανοπτήσεων του δείγματος σε θερμοκρασίες έως 1000 K, όπως επίσης, κατά την απότομη ψύξη του στο υγρό ήλιο, δεν μεταβάλλεται το ποσοστό ξένων προσμίξεων και δεν προκαλείται επιπλέον μηχανική καταπόνηση στο δείγμα λόγω συστολής – διαστολής κατά την εκτέλεση των διαδικασιών γρήγορης θέρμανσης – ψύξης σε τέτοιο βαθμό, ώστε να προξενήσει μετρήσιμες μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης. Δηλαδή, με τις μετρήσεις αυτές επιβεβαιώθηκε ότι οι αναμενόμενες μεταβολές στην παραμένουσα αντίσταση μπορούν να αποδοθούν κατά κύριο λόγο στις μεταβολές στην τάξη μικρής εμβέλειας του κράματος.

Η μελέτη των μεταβολών της τάξης μικρής εμβέλειας στο κράμα Fe – Cr πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ισόχρονων και ισόθερμων ανοπτήσεων. Οι πρώτες έδωσαν τη δυνατότητα να παρατηρηθεί η θερμοκρασιακή εξέλιξη του συστήματος μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας, οι δεύτερες – τις μεταβολές των φαινομένων τάξης συναρτήσει του χρόνου. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν τα εξής.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα κατά τις ισόχρονες ανοπτήσεις παρατηρήθηκε μείωση της παραμένουσας αντίστασης με τη θερμοκρασία η οποία συσχετίζεται με τη μείωση της τάξης μικρής εμβέλειας που παρουσιάζει το κράμα. Το γεγονός αυτό κατατάσσει το κράμα Fe 5.8%Cr στην κατηγορία κραμάτων τύπου K-state. Για χρόνο θέρμανσης μεγαλύτερο ή ίσο του χρόνου αποκατάστασης οι μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση από τη θερμοκρασία ανόπτησης. Στην περίπτωση αυτή η τιμή της παραμένουσας αντίστασης απεικονίζει την κατάσταση τάξης σε ισορροπία, η οποία έχει επιτευχθεί κατά τη διάρκεια της ανόπτησης.

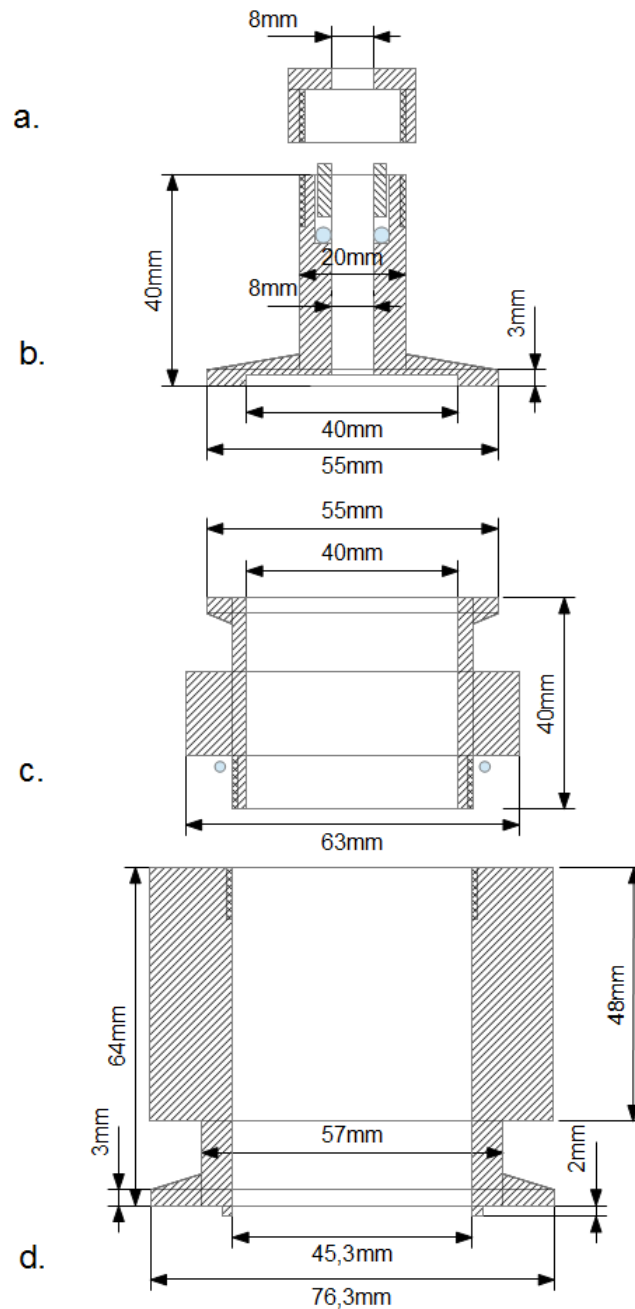
Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα για τη μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας θέρμανσης και θεωρητικούς υπολογισμούς οι οποίοι αφορούν τη θερμοκρασιακή μεταβολή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας, υπολογίστηκε πως μεταβάλλεται η παραμένουσα αντίσταση με τη μεταβολή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας στην κατάσταση ισορροπίας. Οι υπολογισμοί έδειξαν, ότι η σχετική μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης  $\Delta\rho/\rho_0$  ανά μονάδα μεταβολής της παραμέτρου τάξης  $\Delta\alpha$  είναι:  $\frac{d}{d\alpha} \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -81 \pm 1 (\%)$ . Συνεπώς, μια αλλαγή της παραμένουσας αντίστασης  $\Delta\rho = 0.5\%$ , η οποία αποτελεί τη συνολικά παρατηρούμενη μεταβολή της παραμένουσας αντίστασης για μεταβολή της θερμοκρασίας  $\Delta T = 175 K$ , αντιστοιχεί στην αλλαγή της παραμέτρου τάξης μικρής εμβέλειας  $\Delta\alpha = 0.0062$ .

Η κινητική της τάξης μικρής εμβέλειας μελετήθηκε πραγματοποιώντας ισόθερμες ανοπτήσεις στις θερμοκρασίες  $T = 850 K, 825 K, 800 K, 775 K$ . Η ανάλυση έδειξε, ότι οι διαδικασίες αυτές περιγράφονται από απλή εκθετική συνάρτηση και ο χρόνος αποκατάστασης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λόγω της περιορισμένης ευκινησίας των ατόμων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Προέκυψε επίσης, ότι οι χρόνοι αποκατάστασης υπάκουσαν εξίσωση τύπου Arrhenius, βάση της οποίας προσδιορίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία βρέθηκε ίση με  $E = 3.4 \pm 0.2 eV$ . Καθώς οι αλλαγές στην τάξη μικρής εμβέλειας οφείλονται στην αναδιάταξη των ατόμων στο πλέγμα, η ενέργεια ενεργοποίησης συσχετίζεται με την ενέργεια η οποία απαιτείται για τη διάχυση των ατόμων στο κράμα. Η τιμή της ενέργειας η οποία προσδιορίστηκε είναι συγκρίσιμη με τις ενέργειες διάχυσης των ατόμων σιδήρου και χρωμίου στην α-φάση του σιδήρου,  $3.00 \pm 0.05$  και  $3.14 \pm 0.07 eV$  αντίστοιχα (31), με πλησιέστερη αυτή του χρωμίου, όπου και αποδίδεται. Αυτό συσχετίζεται με το γεγονός, ότι οι αλλαγές στη διάταξη των ατόμων στο κράμα, οι οποίες παρατηρήθηκαν ως μεταβολές της παραμένουσας αντίστασης, οφείλονται στη μετακίνηση των ατόμων χρωμίου.

Τέλος, να σημειωθεί ότι, τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελούν την πρώτη λεπτομερή μελέτη της κινητικής της τάξης η οποία έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα σε κράμα του Fe – Cr.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.1

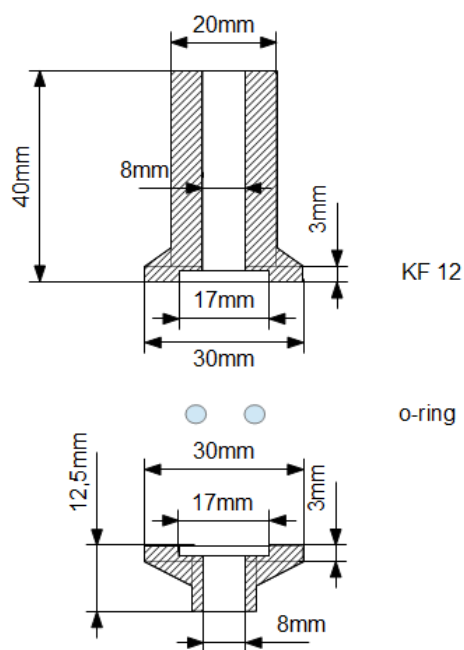
Σχέδιο εξαρτημάτων για προσαρμογή της ράβδου με δειγματοφορέα στο δοχείο υγρού ηλίου 30 λίτρων



Τα εξαρτήματα *c* και *d* τοποθετήθηκαν στο δοχείο, ενώ τα *a* και *b* πάνω στον σωλήνα. Στο εξάρτημα *d* προσαρμόστηκαν 2 βαλβίδες ασφαλείας, ένα πιεσόμετρο για την παρακολούθηση της πίεσης του αερίου εντός του δοχείου και μια έξοδος για τη συλλογή του αερίου ηλίου και την επιστροφή του προς το σύστημα συμπίεσης. Τα εξαρτήματα *b* και *c* συνδέθηκαν μέσω KF Clamp και O-Ring. Το εξάρτημα *a* επιτρέπει την κατακόρυφη μετακίνηση του σωλήνα και την τοποθέτηση του δειγματοφορέα στο επιθυμητό ύψος σε σχέση με την επιφάνεια του υγρού ηλίου.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.2

Σχέδιο εξαρτημάτων που προσαρμόστηκαν στο πάνω άκρο της ράβδου για τη διεξαγωγή καλωδίων



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **L.Malerba.** Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, Τόμ. 382, 112-125.
2. **I.Mirebeau.** First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy. *Physical review letters*. 1984, Τόμ. 53, 687.
3. **M.Hennion.** Chemical SRO effects in ferromagnetic Fe alloys in relation to electronic band structure. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1983, Τόμ. 13, 2351.
4. **P.Olsson, I.Abrikosov, J.Wallenius.** Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe-Cr alloys. *Physical Review B*. 2006, Τόμ. 73, 104416.
5. **Rossiter, Paul L.** *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. s.l. : Cambridge University Press, 1991.
6. **Mand, F.** *Statistical Physics*. New York : Wiley, 1989.
7. **M.Cowley, J.** An Approximate Theory of Order in Alloys. *Physical Review*. 1950, Τόμ. 77, 669-675.
8. **J.M.Ziman.** *Principles of the Theory of Solids* . s.l. : Cambridge University Press , 1979.
9. **R.A.Swalin.** *Thermodynamics of solids*. New York : J. Wiley, 1972.
10. **V., Itkin.** Cr-Fe (Chromium-Iron). Phase Diagrams Bin. Iron Alloys. 1993, Τόμ. 102–29.
11. **W.Pfeiler.** Investigation of short-range order by electrical resistivity measurement. *Acta Metallurgica*. 1987, Τόμ. 36, 2417-2434.
12. **Drude, P.** Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*. 1900, Τόμ. 306, 566-613.
13. **J.J.Sukurai.** *Modern quantum mechanics*. s.l. : Addison-Wesley Pub. Co., 1994.
14. **Nordheim, Lothar.** Zur Elektronentheorie der Metalle. I. *Annalen der Physik*. 1931, Τόμ. 9, 607-640.
15. **Johansson, C.H.,Linde,J.O.** Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems. *Annalen der Physik*. 1936, Τόμ. 417, 1-48.
16. **P. L.Rossiter, P.Wells.** The dependence of electrical resistivity on short-range order. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1971, Τόμ. 4, 354.
17. **W.Wagner.** Dependence of electrical resistivity on the degree of short range order in a nickel–copper alloy. *Philosophical Magazine Part B*. 1981, Τόμ. 43, 345-355.
18. **D.Koedderitzsch.** Electronic and transport properties of disordered transition-metal alloys. *physica status solidi (b)*. 2011, Τόμ. 248, 2248-2265.
19. **H.Thomas.** Über Widerstandslegierungen. *Zeitschrift für Physik*. 1951, Τόμ. 129, 219-132.
20. **Low Voltage and Low Resistance Measurements.** s.l. : KEITHLEY INSTRUMENTS, INC.
21. **J.G. ZIEGLER, N. B. NICHOLS.** Optimum Settings for Automatic Controllers. 1942.
22. **COZE, J. LE.** FINAL REPORT ON MODEL ALLOY PREPARATION. EFDA, 2007.
23. **Γ.Αντωνόπουλος.** *Μέταλλα και άλλα υλικά*. s.l. : University studio press.
24. **MESSLER, ROBERT W.** *PRINCIPLES OF WELDING*. s.l. : Wiley, 1999.
25. **Smithells Metals Reference Book.** 1992.
26. **R.V.COLVIN, S.ARAJS.** Electrical Resistivity of High Purity Iron from 300 to 1300 K. *phys. stat. sol.* 1964, Τόμ. 6.

27. **L. Berger, A.R. De Vroomen.** Influence of the Internal Field on the Residual Resistance of Very Pure Iron. *Journal of Applied Physics*. 1965, Τόμ. 36, 2777-2779.
28. **G.R.Taylor.** Resistivity of Iron as a Function of Temperature and Magnetisation. *Physical Review*. 1967, Τόμ. 165, 2.
29. **Lide, David R.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. s.l. : CRC Press, 90th Edition 2009.
30. **Kimura, H. και Takaki, S.** CONTAMINATION OF HIGH PURITY IRON. *Scripta METALLURGICA*. 1976, Τόμ. 10, 701-704.
31. **Lee.** Diffusion of Chromium in  $\alpha$ -Iron. *Materials Transactions*. 1990, Τόμ. 31, 255-261.
32. **G.Bonny.** The influence of short range order on the thermodynamics of Fe–Cr alloys. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009, Τόμ. 17, 025006.
33. **Visioli, Antonio.** *Practical PID Control*. s.l. : Springer-Verlag, 2006.
34. **Smith, William.** *Foundation of materials science and engineering*.
35. **Jeffus, Larry F.** *Welding: Principles and Applications*. 2002.
36. **Mandl, F.** *Statistical Physics*. New York : Wiley, 1989.