

7. ČESKO-SLOVENSKÁ STUDENTSKÁ VĚDECKÁ
KONFERENCE VE FYZICE

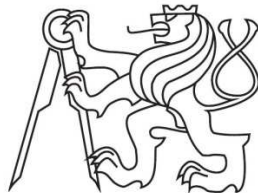


**STUDIUM MARTENSITICKÉ TRANSFORMACE
POMOCÍ RŮZNÝCH FYZIKÁLNÍCH METOD**

Bc. Petr Veřtát

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra inženýrství pevných látek

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra inženýrství pevných látek



Studium martensitické transformace pomocí různých fyzikálních metod

Bc. Petr Veřtát

Praha, 2016

Tato práce pro účely 7. Česko-Slovenské studentské vědecké konference ve fyzice vychází z původního textu výzkumného úkolu P. Veřtát: „*Studium martensitické transformace pomocí různých fyzikálních metod*“ (vedoucí úkolu: Ing., Mgr. Oleg Heczko, Dr., konzultant: Ing. Jan Drahokoupil, Ph.D., pedagogický garant: prof. Ing. Stanislav Vratislav, CSc.) úspěšně obhájeného dne 16. 2. 2016.

Konferenční abstrakt:

Práce nastiňuje problematiku jevu magnetické tvarové paměti a martensitické fázové transformace. Popisuje možnosti studia této transformace zejména pomocí měření střídavé magnetické susceptibility, rezistivity a dilatace. Zabývá se vývojem těchto metod ve spolupráci s FZÚ AV ČR a vyhodnocením provedených měření pro Heuslerovy slitiny Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Al:Ti a Cu-Al-Ni.

Poděkování

Děkuji zejména Ing., Mgr. Olegu Heczkovi, Dr. za vedení práce a za podnětné návrhy, které ji obohatily. Dále děkuji Ing. Janu Drahokoupilovi, Ph.D. za cenné konzultace a Oleksiy Perevertovi, Ph.D. za konzultace a značnou pomoc s experimentálním vybavením laboratoře.

Obsah

Úvod.....	- 4 -
1 Jev magnetické tvarové paměti a martensitická transformace.....	- 5 -
2 Vzorky.....	- 8 -
3 Experimentální uspořádání	- 9 -
3.1 Užité měřicí přístroje	- 9 -
3.2 Měření střídavé magnetické susceptibility.....	- 10 -
3.3 Měření rezistivity	- 13 -
3.4 Dilatační měření	- 16 -
3.5 Ohřev vzorků, teplotní měření	- 21 -
4 Naměřená data a jejich interpretace	- 24 -
4.1 Vzorek Ni–Mn–Ga 331	- 24 -
4.2 Vzorek Ni–Mn–Ga 207	- 28 -
4.3 Vzorek Cu–Al–Ni vz. 1	- 29 -
4.4 Vzorek Co–Ni–Al:Ti 1:1 ozn. 150902	- 30 -
5 Závěr	- 32 -
Reference.....	- 33 -

Úvod

Feromagnetické a ferimagnetické sloučeniny vykazující jev magnetické tvarové paměti se v posledních letech staly objektem vědeckého zájmu z důvodu jejich potenciálních aplikací na poli funkčních materiálů. Ačkoliv zřejmě nejčastěji dnes studovanou látkou tohoto typu je Ni_2MnGa , patřící mezi tzv. Heuslerovy slitiny, existuje mnoho dalších podobných sloučenin, jako například Ni_2MnAl , Co-Ni-Ga , Co-Ni-Al a Fe-Pd .

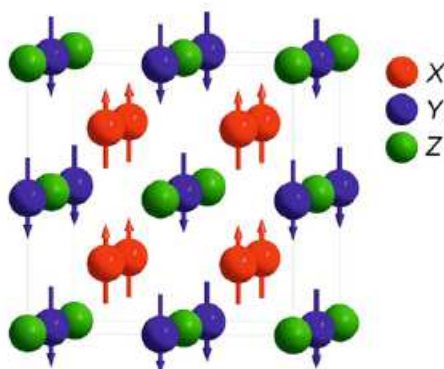
Zmíněný jev magnetické tvarové paměti vzniká v důsledku magnetických vlastností daných látek a specifické fázové martensitické transformace – termoelastického přechodu mezi martensitickou a austenitickou fází látky.

Cílem této práce je teoretické nastínění charakteru martensitické transformace a možnosti jejího zkoumání pomocí měření střídavé magnetické susceptibility, rezistivity a dilatace. Práce popisuje vývoj experimentálních metod k měření zmíněných veličin, problematiku jednotlivých aparatur, uvádí naměřené charakteristiky a vysvětluje jevy pozorované ve zkoumaných vzorcích Heuslerových slitin.

1 Jev magnetické tvarové paměti a martensitická transformace

Jevem magnetické tvarové paměti rozumíme tzv. *obří* magneticky indukované napětí pozorované v Heuslerových slitinách, zejména v Ni–Mn–Ga. Tento jev v sobě zahrnuje dva různé základy: magneticky indukovanou strukturní fázovou transformaci (obvykle tzv. martensitickou transformaci) a magnetismem způsobenou strukturní reorientací v nízkoteplotní fázi látky. [1]

Heuslerovými slitinami nazýváme ternární látky složení X_2YZ charakterizované čtyřmi do sebe vloženými fcc mřížkami. Z hlediska magnetického chování obsahují Heuslerovy slitiny dvě magnetické podmřížky zobrazené na obr. 1, z nichž jedna je tvořena atomy prvku Y tvořícími oktaedr, zatímco druhá je tvořena atomy prvku X na tetraedrálních pozicích. Na základě interakce obou podmřížek bylo pozorováno ferromagnetické a ferrimagnetické chování těchto látek. [2]

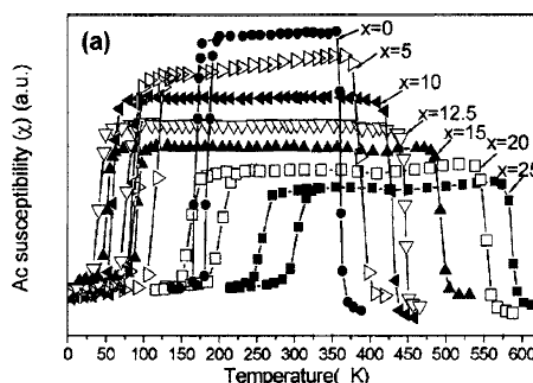


Obr. 1: Dvě magnetické podmřížky Heuslerových slitin [2]

Vlastnosti monokrystalických vzorků Heuslerových slitin vykazujících jev magnetické tvarové paměti silně závisejí na jejich složení, struktuře, chybách krystalové mřížky a historii vzorků – zejména podmínkách během jejich přípravy. Toto může být například demonstrováno měřením střídavé magnetické susceptibility vzorků Mn–Ni–Ga o různém stechiometrickém složení. Na obrázku 2 jsou znázorněna měření ze studie závislosti charakteru magnetického chování vzorků $Mn_{25+x}Ni_{50-x}Ga_{25}$ pro různé hodnoty x . [3]

Martensitickou fázovou transformací nazýváme bezdifuzní strukturní fázovou transformaci projevující se homogenní deformací krystalové mřížky. Tuto transformaci lze vyvolat teplotní změnou či změnou tlaku, podobně jako u tzv. materiálů s tvarovou pamětí, navíc však také magnetickým polem. To je způsobeno rozdílem magnetizací v různých fázích látky.

Vysokoteplotní fázi, obvykle s vyšší symetrií, nazýváme fází austenitickou, nízkoteplotní pak fází martensitickou. O transformaci mluvíme jako o termoelastické, jedná-li se o transformaci vratnou.



Obr. 2: Různý charakter magnetického chování vzorků Mn–Ni–Ga s lišících se stechiometrií na základě měření střídavé magnetické susceptibilitě [3]

Z hlediska Landauovy teorie fázových přechodů se jedná o transformaci prvního druhu – obě fáze dané látky spolu tedy mohou navzájem koexistovat na určitém oboru teplot z důvodu elastických napětí doprovázejících nukleaci a růst martensitické či austenitické fáze. Ve snaze kompenzovat zmíněné napětí v martensitické fázi vznikají různé typy krystalografických domén (variant dvojčat). Dvojčatěním rozumíme vytvoření krystalové mřížky, která je zrcadlovým obrazem mřížky původní, za tzv. hranicí dvojčatění (rovinou oddělující obě dvojčata). Dále může docházet k postupné změně struktury pohybem hranice mezi austenitickou a martensitickou fází látky. Tím dochází k malým polohovým změnám atomů a změně symetrie, atomové uspořádání však zůstává shodné s austenitickou fází. [1]

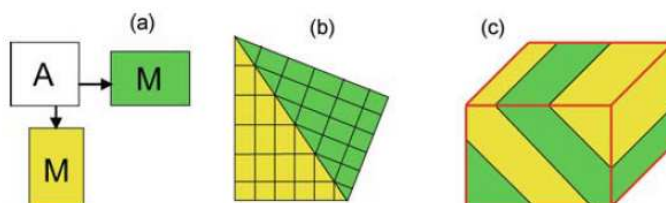
Nejjednodušším typem martensitické transformace je transformace z kubické austenitické fáze do tetragonálního martensitu. Tato vede ke vzniku tří typů dvojčat s různou orientací osy c . Z důvodu velmi si blízkých mřížkových parametrů austenitické i martensitické fáze zůstává objem Bravaisovy buňky přibližně zachován. Distorze krystalové mřížky během transformace vede ke zmíněnému efektu obřího napětí v látce. Jednoduchá martensitická transformace ve dvou dimensích je zobrazena na obr. 3. V praxi se častěji setkáváme se složitější monoklinickou formou martensitu umožňující vznik většímu množství variant dvojčatění.

Martensitickou transformaci je možno detekovat pomocí mnoha experimentálních metod. Obvykle užívanou metodou je diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), při níž můžeme pozorovat pík indikující fázovou transformaci kvůli vyvinutí latentního tepla.

Běžnou metodou pro detekci a charakterizaci martensitické fázové transformace je též měření rezistivity vzorků. V naměřené závislosti očekáváme změnu v důsledku změny ze zdvojitelné martensitické struktury do jednoduché kubické (austenit) – přítomnost hranic dvojčatění zvyšuje elektrickou rezistivitu. Změna struktury tedy vede ke změnám v transportním chování nosičů náboje. [4] Očekávaný skok v hodnotě

rezistivity bývá rovněž často připisován změně hustoty stavů na Fermiho hladině (tzv. *Fermi surface nesting*). [5]

Jelikož se v našem případě jedná o látky feromagnetické, připadá tedy v úvahu i již zmíněné zkoumání jejich magnetických vlastností během fázové transformace. Velmi účelné je měřit magnetickou susceptibilitu daných látek. Během transformace očekáváme znatelný skok v jejích hodnotách způsobených změnou magnetického uspořádání látky, často způsobujícího též strukturní změnu.



Obr. 3: Schematické znázornění jednoduché martensitické transformace z kubického austenitu do tetragonální martensitické fáze. V části (a) pozorujeme dvě různé tetragonální varianty martensitu vzniklé distorsí austenitické základní buňky. Z těchto dvou variant následně vzniká spojením podél hranice dvojčetění zdvojitěná struktura látky (b). Ve 3D se poté vzorek skládá z těchto dvou variant martensitu (c). [1]

Mimo to lze danou metodou pozorovat i fázovou transformaci mezi feromagnetickým a paramagnetickým stavem látky. V tomto případě se jedná o fázovou transformaci druhého druhu. V našem případě lze předpokládat pozorování tzv. Hopkinsonova píku před očekávaným poklesem magnetické susceptibility na nulu v paramagnetické fázi látky. Tento jev je možné vysvětlit teplotní závislostí konstanty magnetokrytalové anizotropie, která není totožná se závislostí magnetizace látky.

Z důvodu změny struktury během martensitické transformace je účelné též zkoumat tuto metodami strukturní rentgenografie či provádět teplotně či na vnějším magnetickém poli závislá dilatační měření.

Ve spolupráci s Fyzikálním ústavem AV ČR bylo pro naše účely přistoupeno k charakterizaci martensitické transformace právě pomocí měření střídavé susceptibility, rezistivity a dilatace vzorků, jak bude popsáno dále.

2 Vzorky

Měření střídavé magnetické susceptibility, rezistivity a dilatace byla prováděna na dvou monokrystalických vzorcích Ni-Mn-Ga pocházejících ze spolupráce s Aalto University v Helsinkách. Stechiometrické složení vzorku 331 bylo $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,2}\text{Ga}_{21,8}$. Složení vzorku 207 bylo blízké $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ s 1-2% dopací železem. Vzorky byly vyrobeny modifikovanou Bridgemanovou metodou, vyříznuty z ingotu rovnoběžně s rovinou (100) a byly opracovány mechanickým leštěním a elektroleštěním.

Pro charakterizaci chování střídavé magnetické susceptibility byl dále vybrán nově připravený polykrystalický vzorek slitiny CoNi-Al:Ti v poměru 1:1 vytvořený metodou SPS (plasmové spékání) a slitiny Cu-Al-Ni.

Pro testování a kalibraci měření rezistivity a dilatace byly užity dva objemové vzorky hliníku.

Rozměry veškerých vzorků uvádí tabulka 1.

	označení vzorku	a [mm]	b [mm]	c [mm]
Ni–Mn–Ga	207	19,61	2,42	0,92
	331	10,37	2,32	0,95
Co–Ni–Al:Ti 1:1	150902	10,00	2,00	2,00
Cu–Al–Ni	vz. 1	10,00	2,00	2,00
Al	1	20,00	2,00	1,50
	2	10,00	2,00	1,50

Tab. 1: Rozměry a označení jednotlivých měřených vzorků

Z důvodu rozdílných rozměrů vzorků nebylo možno provést všechna měření pro veškeré vzorky, neboť bylo (zejména v případě rezistivity) naráženo na limitace zmíněné v kapitolách věnovaných jednotlivým aparaturám.

3 Experimentální uspořádání

Cílem této kapitoly je podat výčet námi užitých měřících přístrojů se shrnutím jejich charakteristik stěžejních pro naše měření. Dále pak kapitola popisuje jednotlivé aparatury pro měření námi zkoumaných veličin a problematiku ohřevu za účelem měření jejich teplotních závislostí.

3.1 Užití měřicí přístroje

Stanford Research SR830 DSP Lock-In Amplifier

Zesilovač typu lock-in je speciálním typem zesilovače umožňujícím rozlišit velmi slabý signál se známým průběhem. Přístroj SR830 díky užití digitálního zpracování signálu (DSP) pro demodulaci disponuje velkou dynamickou rezervou >100 dB (na rozdíl od běžných lock-in zesilovačů s analogovým demodulátorem, kde hodnota činí max. 60 dB), umožňující detekovat střídavý signál o mnoho řádů slabší, než je úroveň šumu. Přístroj disponuje velkou nastavitelnou šířkou užitého pásma (1 mHz až 102,4 kHz) a vysokou teplotní stabilitou (5 ppm/°C). Dovoluje současné zobrazení velikosti a fáze měřeného signálu. [6] Přístroj rovněž disponuje čtyřmi vstupy pro obecné užití a čtyři nastavitelné výstupy poskytujícími napětí od -10,5 V do 10,5 V. To z něho po propojení s počítačem činí mimo jiné vynikající nástroj pro řízení dalších přístrojů a komunikaci s nimi.

Pico Precision PP102 Voltage-Controlled Current Source

Jedná se o precizní napětím ovládaný zdroj proudu užívaný při měření rezistivity. Přístroj disponuje nastavením reakce na ovládací napětí (v našem případě přivedeném přístrojem SR830) v hodnotách 0,01 / 0,1 / 1 / 10 mA/V. Mezi samotnou měřicí sondou a PP102 je vložen předzesilovač PP560 s nízkým šumem.

Andeen-Hagerling AH 2550A Bridge

AH 2550A je ultra-přesný kapacitní můstek firmy Andeen-Hagerling, vyrábějící nejpřesnější kapacitní můstky na světě. Na základě patentovaných digitálních obvodů umožňuje měření s rozlišením 0,8 aF bez nutnosti častých kalibrací a za vysoké teplotní stability. [7] Díky sériovému rozhraní kompatibilnímu s IEEE-1174 standardem nabízí možnost připojení k počítači či dalším přístrojům.

Keithley 195A Digital Multimeter

Jedná se o digitální multimetr pro naše potřeby používaný k určování teploty pomocí Pt odporového teploměru v aparatuře. Rovněž tento přístroj je vybaven sériovým portem pro možnost ovládání a čtení hodnot počítačem.

Laboratorní zdroj Delta ES 030 – 5

Počítačem říditelný proudový a napěťový zdroj (0 – 30 V).

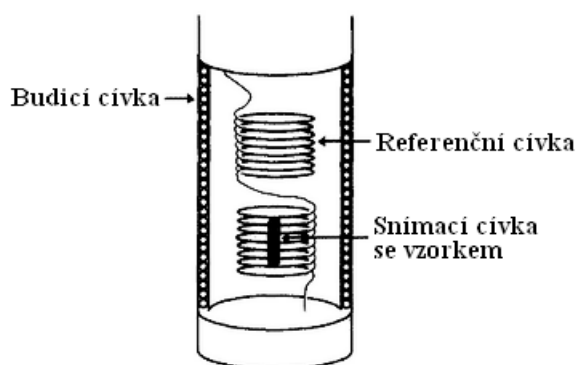
3.2 Měření střídavé magnetické susceptibility

Střídavou magnetickou susceptibilitou χ rozumíme odezvu na magnetizaci materiálu ve střídavém magnetickém poli. Lze ji vyjádřit vztahem

$$\chi = \frac{dM}{dH_{AC}}, \quad (3.1)$$

kde M značí magnetizaci vzorku a H_{AC} je střídavé magnetické pole.

Měření střídavé magnetické susceptibility je uskutečněno aparaturou se soustavou cívek. Schéma běžně užívané aparatury pro měření je zobrazeno obr. 4.



Obr. 4: Běžně užívaná aparatura pro měření střídavé magnetické susceptibility [8]

Hodnota střídavé magnetické susceptibility je určována na základě buzení střídavého pole vnější cívkou a čtení střídavé odezvy snímací cívkou, v níž je umístěn vzorek. Eliminace vlivu střídavého pole ve snímací cívce na měření je docíleno pomocí identické referenční cívky vinuté opačným směrem. Při měření bez vzorku by měla v ideálním případě aparatura dávat nulový signál.

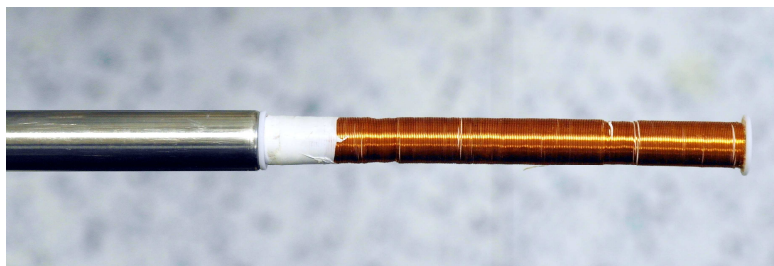
V případě střídavého pole se může magnetizace vzorku zpoždovat za budícím polem, což je detekováno obvody Lock-In zesilovače. Z tohoto důvodu nám měření magnetické susceptibility může poskytnout dvě veličiny: velikost susceptibility χ a fázový posun φ vzhledem k budícímu poli. Alternativně je možné zavést reálnou (χ') a imaginární (χ'') složku střídavé magnetické susceptibility vztahy

$$\begin{aligned}\chi' &= \chi \cos \varphi \\ \chi'' &= \chi \sin \varphi.\end{aligned}\tag{3.2}$$

Reálná složka χ' v takovém případě odpovídá směrnici závislosti $M(H)$, zatímco imaginární složka χ'' indikuje disipativní procesy ve vzorku.

Ve ferromagnetických vzorcích může nenulová imaginární složka střídavé magnetické susceptibility indikovat nevratné posuny doménových stěn ve vzorku či absorpci z důvodu permanentního momentu. Obě hodnoty χ' i χ'' jsou velmi citlivé ke změnám fází zkoumané látky. [9]

Naše konkrétní aparatura byla umístěna, z důvodu jejího určení pro nízkoteplotní měření v kryostatu, na konci ocelové trubky o největším průměru 12,8 mm (obr. 5).



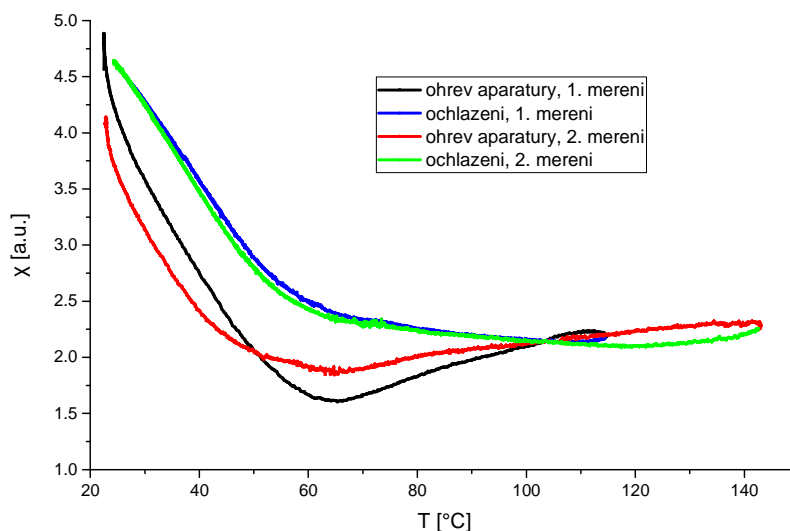
Obr. 5: Vnější pohled na soustavu cívek pro měření AC mag. susceptibility

Měřený vzorek byl pomocí plastového držáčku zasunut do otvoru na konci aparatury. V konci samotné ocelové trubky je umístěn platinový odporový teploměr pro snímání teploty měřícího konce aparatury. Samotné měření bylo plně ovládáno a v reálném čase vyhodnocováno počítačem, hodnota střídavé magnetické susceptibility byla vypočtena automaticky. Pro buzení pole a současné čtení odezvy vzorku bylo užito velmi přesného SR830 DSP Lock-In zesilovače, propojeného s dalšími přístroji užitými pro měření – digitálním multimetrem Keithley 195A pro určení teploty při teplotních měřeních a zdrojem Delta pro ohřev prostoru vzorku (dále v kapitole 3.5)

Pro měření za účelem charakterizace chování střídavé mag. susceptibility během martensitické fázové transformace byla užívána fixní frekvence pole 486 Hz, u níž bylo možné vyloučit interferenci se střídavým polem elektrické sítě. Samotná aparatura se ukázala být velmi citlivou na vnější elektromagnetické pole, z tohoto důvodu byla umístěna dále od počítače a dalších elektrických zařízení. Efektivní hodnota (r.m.s.) magnetického pole budící cívky činila cca 56 A/m.

Před měření konkrétních vzorků byla naměřena odezva samotné aparatury bez vzorku od pokojové teploty do cca 140°C. Výsledek měření ukazuje obr. 6. Nenulový průběh změřených závislostí lze vysvětlit nedokonalým navinutím cívek, kdy se příspěvek snímací a referenční cívky navzájem úplně nevynuluje. Nekonstantní charakter naměřených teplotních závislostí střídavé magnetické susceptibility bez přítomnosti vzorku lze vysvětlit za uvážení teplotní roztažnosti komponent, z nichž je složena užitá měřicí aparatura.

Jak lze pozorovat, hodnoty pro ohřev a následné ochlazení vzorku se mírně liší. Tento jev byl pozorován opakovaně, kdy i pro další měření byl zjištěn stejný obor naměřených hodnot, jak je ukázáno na obrázku 6.



Obr. 6: Teplotní závislost odezvy aparatury bez vloženého vzorku pro dvě provedená měření

Jak bude ukázáno dále, naměřené hodnoty pro prázdnou aparaturu jsou o dva řády menší než naměřené hodnoty susceptibilit pro vzorky Ni-Mn-Ga. Z tohoto důvodu lze považovat naše další měření pro potřeby charakterizace martensitické transformace daného materiálu za dostatečně přesná.

3.3 Měření rezistivity

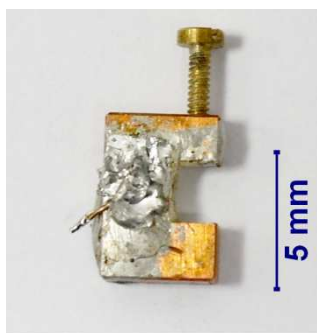
K měření odporů bylo přistoupeno čtyřbodovou metodou. V našem případě se jedná o dobře vodivé vzorky s malým odporem, geometricky dobře definované – většinou ve tvaru kvádříků. Ve vzorcích se nevyskytují vady, které by užití jednoduché čtyřbodové metody znemožňovaly.

Měření probíhala při střídavém proudu vzorkem. Frekvence proudu činila 11 Hz. K ovládní procesu měření a jeho vyhodnocení bylo užito Lock-In zesilovače. Výhodou tohoto postupu je zejména eliminace termoelektrických jevů a dalších jevů ovlivňujících měření stejnosměrná.

Samotná měřicí „sonda“ musela být opět z důvodu určení aparatury zejména pro měření v kryostatu magnetometru umístěna na konci ocelové trubky o vnějším průměru 12,8 mm, který nemohla svými rozměry překročit. Zpočátku bylo uvažováno nad zjednodušením ve formě prostého užití čtyř drátků, které by byly ve vhodných vzdálenostech nakontaktovány ke vzorku nalepenému oboustrannou lepicí páskou k destičce vycházející z konce ocelové tyče. Pro teplotní měření byl na destičce umístěn platinový odporový teploměr. Testovací měření s měděným drátem na místě vzorku ukázalo správné výsledky a trend teplotní závislosti, kontakty byly při testovacím měření k měřenému drátu připájeny.

Pro naše užití se však tato metoda ukázala být nedostačující. K námi měřeným vzorkům Ni-Mn-Ga a dalších sloučenin nebylo možné kontakty připájet. Ani užití několika různých kontaktovacích past se neukázalo býti v daném uspořádání vhodné, neboť při měření teplotních závislostí rezistivity vzorku docházelo ve většině případů k odlepení kontaktu, a to i po dvou dnech schnutí kontaktovací pasty. Hlavním důvodem odlepení byl samotný charakter martensitické transformace jakožto transformace termoelastické – při změně tvaru vzorku při transformaci nevydržela neflexibilní kontaktovací pasta prodloužení či smrštění vzorku o několik procent v konkrétním místě kontaktu.

V rámci pokusu o vylepšení tohoto stavu byly zhotoveny masivnější kontakty z mědi, jak ukazují obr. 7 a 8. Tyto umožnily při užití kontaktní pasty a šroubku zřetelného na obrázku obr. 7 využití větší plochy jako kontaktu, ovšem za cenu horší možnosti přesného definování geometrie ke konkrétnímu výpočtu hodnoty rezistivity vzorku.



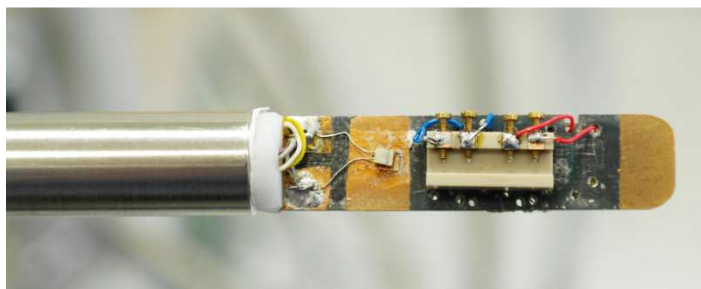
Obr. 7: Masivní proudový kontakt



Obr. 8: Masivní napěťový kontakt

Ačkoliv tato metoda ukázala značné zlepšení, kdy již bylo možné při aplikaci dostatečného množství kontaktovací pasty a jejím důkladném proschnutí měřit charakter průběhu rezistivity při ohřívání vzorku až do cca 80°C a následném ochlazení zpět na pokojovou teplotu, stále docházelo k náhodnému odlepování kontaktů a prakticky nebylo možné měřit teplotní charakteristiky do vyšších teplot bez značného rizika odlepení při následném ochlazování vzorku.

Z tohoto důvodu bylo přistoupeno ke zhotovení zcela nové „sondy“ pro měření rezistivity, zobrazené na obr. 9.



Obr. 9: Aparatura pro měření rezistivity vzorků, vlevo viditelný odporový teploměr

Sonda sestává z plastové kolejničky o vnitřní šířce 3 mm pro vložení vzorku, jako kontaktů je následně užito čtyř šroubků. Vnější šroubky tvoří proudové kontakty, vnitřní napěťové. Střední vzdálenosti mezi šroubky postupně zleva dle obr. 9 jsou 2,70 mm, 4,80 mm a 2,75 mm. Takto sestrojená sonda je tedy vhodná pro měření vzorků o délce cca 10,5 – 30 mm a průřezu max. 3 × 3 mm.

Výhodou tohoto řešení sondy pro získání hodnoty odporu je měření bez užití kontaktní pasty a tím tedy značné zrychlení procesu přípravy měření. Z důvodu eliminace možného poškrábání vzorku byla na konce šroubků nanесena cínová špička.

Během měření se toto řešení ukázalo být pro naše účely zcela dostačujícím. Při správném utažení šroubků vytvořil cín na jejich konci dostatečně dobrý kontakt. Tento kontakt byl udržen i během transformací při ohřevu a následném ochlazení vzorku. Výhodou vytvořeného řešení je, že pro výpočet konkrétní hodnoty rezistivity se jedná o geometricky relativně dobře definovaný problém.

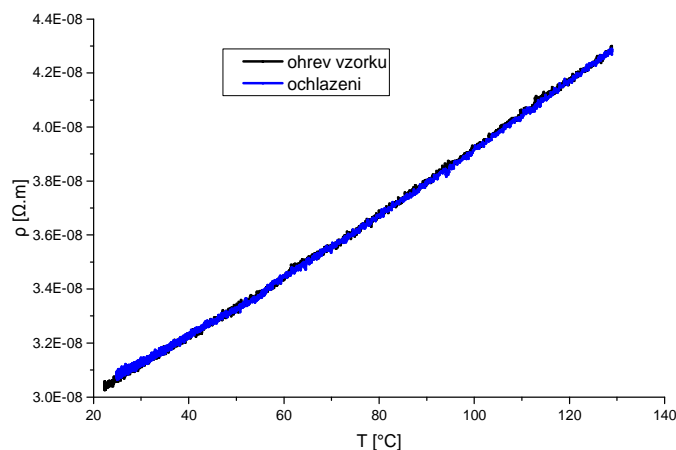
V prvním přiblížení lze na základě popsané metody hodnotu rezistivity ρ vzorku o průřezu S při změření odporu R určit jako

$$\rho = \frac{RS}{l}, \quad (3.3)$$

kde l značí vzdálenost hrotů napěťových kontaktů, v našem případě zmíněných 4,8 mm.

Aparatura byla otestována při měření rezistivity objemového vzorku hliníku o rozměrech 20 × 2 × 1,5 mm. Naměřená teplotní závislost rezistivity vzorku je

zobrazena na obr. 10. Závislost dobře odpovídá předpokládanému lineárnímu trendu, lze tedy předpokládat dostatečnou přesnost teplotního měření. Metodou lineární regrese na základě fitované závislosti byla extrapolována hodnota rezistivity pro pokojovou teplotu 20°C $\rho = 2,99 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, dobře odpovídající tabulkové hodnotě $2,65 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [10]. Stanoven byl rovněž lineární koeficient teplotní změny rezistivity $k = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ velmi dobře odpovídající tabulkové hodnotě $4,29 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [10]. Měřeno bylo při proudu 10 mA.



Obr. 10: Naměřená teplotní závislost rezistivity hliníkového vzorku

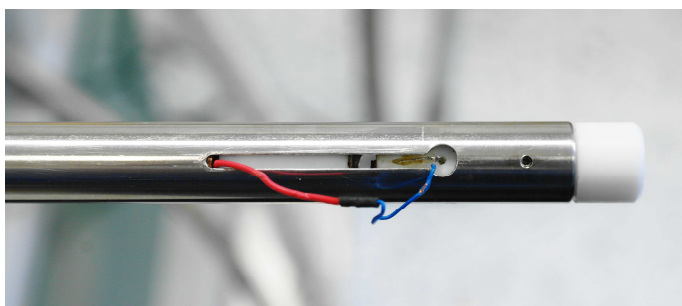
Nevýhodou daného řešení je fixní poloha kontaktů, co se přitlaku na vzorek týče. V úvahu připadá vylepšení sondy pro další užití připevněním pružných částí na konce šroubků. Ačkoliv se současné řešení jeví pro naše potřeby dostačujícím, je třeba počítat s faktem, že těsným utáhnutím šroubků na počátku měření za účelem dobrého kontaktu během celého procesu ohřevu i chlazení vzorku omezujeme možnost změny tvaru vzorku během jeho transformací. Přílišným utažením šroubků rovněž můžeme narušit počáteční stav, kdy se snažíme mít vzorek v námi definovaném stavu (ať už vytvořeném zmagnetováním či vhodným zmáčknutím vzorku). Popsané drobné nedostatky budou předmětem dalšího zdokonalení aparatury v budoucnu.

Z hlediska přístrojového bylo užito SR830 DSP Lock-In zesilovače pro ovládání hodnoty proudu dodávaného zdrojem PP102 do proudových kontaktů měřící sondy. Pro čtení hodnot napětí pomocí SR830 byla měřící sonda připojena přes Pico Precision PP560 předzesilovač s nízkým šumem. Pro měření teploty pomocí platinového odporového teploměru bylo užito Keithley 195A digitálního multimetru. K ohřevu za účelem teplotních měření bylo užito zařízení popsané v kapitole 3.5. Experiment bylo při měření rezistivity možno plně ovládat počítačem a pozorovat aktuálně vykreslovaný graf naměřených hodnot.

3.4 Dilatační měření

3.4.1 Dilatační měření kapacitní metodou

K dilatačnímu měření bylo užito jednoduchého kapacitního snímače. Tento funguje na základě změny kapacity deskového kondenzátoru v důsledku změny vzdálenosti mezi jeho deskami. Pro účely případných měření v magnetometru musel být i tento snímač vměstnatelný do válcové trubky o vnějším průměru 12,8 mm (obr. 11). Z tohoto důvodu mají desky kondenzátoru tvar mezikružší, jejichž středem probíhá osa vzorku. Vzorek je umístěn uprostřed spodního (pravého) dílu (obr. 12), jeho poloha může být měněna pomocí šroubu, vrchní (levý) díl je plný a vzorek se opírá o jeho střední nevodivou část. Při měření ve svislé poloze tlačí na vrchní díl závaží a zajišťuje tak, aby vzdálenost mezi deskami kondenzátoru určovala právě délka vzorku. Jelikož se v našem případě jedná o vzorky elektricky vodivé, nebylo možné užít jednodušší a geometricky lépe definované metody, kdy by byl daný vzorek užít přímo za dielektrikum kondenzátoru.



Obr. 11: Pohled na vnějšek aparatury pro dilatační měření. Uprostřed vidíme mezeru mezi značně vzdálenými deskami kondenzátoru.

Změna kapacity kapacitních snímačů je velmi malá, dosahuje zlomků pikofaradů. Z tohoto důvodu bylo k měření užito velmi přesného kapacitního můstku AH 2550A popsaného v kapitole 3.1. I v tomto případě se jednalo o frekvenční měření s $f = 1000$ Hz za účelem eliminace nevýhod měření se stejnosměrným proudem. Pozornost byla též věnována důkladnému stínění a uzemnění přístrojů za účelem maximální možné eliminace chyb měření.

Chování kondenzátoru, který pro náš experiment považujeme za ideální deskový (se zanedbáním okrajových jevů atd.), bylo ověřeno měřením závislosti kapacity kondenzátoru C na vzdálenosti jeho desek d za konstantní teploty. Závislost je znázorněna graficky na obr. 13. Při zanedbání okrajové nehomogenity elektrického pole platí pro kapacitu deskového kondenzátoru vztah

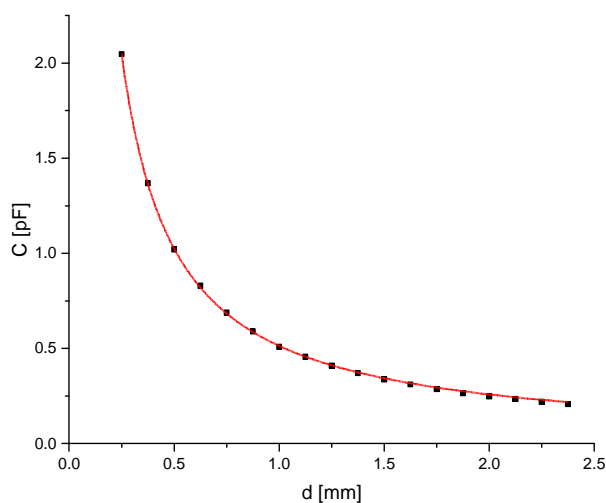
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}, \quad (3.4)$$

kde ε_0 značí permitivitu vakua, ε_r relativní permitivitu dielektrika, S plochu elektrod a d vzdálenost mezi elektrodami.



Obr. 12: Spodní díl dilatometru s viditelně vysunutým vzorkem v jeho středu

Pro naše účely byla závislost $C(d)$ v jednotkách uvedených na grafu fitována reciprokou funkcí $y = 1/(b(x+a))$. Jelikož byl při prvním fitování parametr a velmi blízký nule, což odpovídá předpokládanému chování kondenzátoru při správném určení počáteční polohy, byl pro následné vyhodnocení fixován na hodnotě 0 a určený parametr b činil 1,9536. Fit je na obrázku 13 vyznačen červenou barvou.



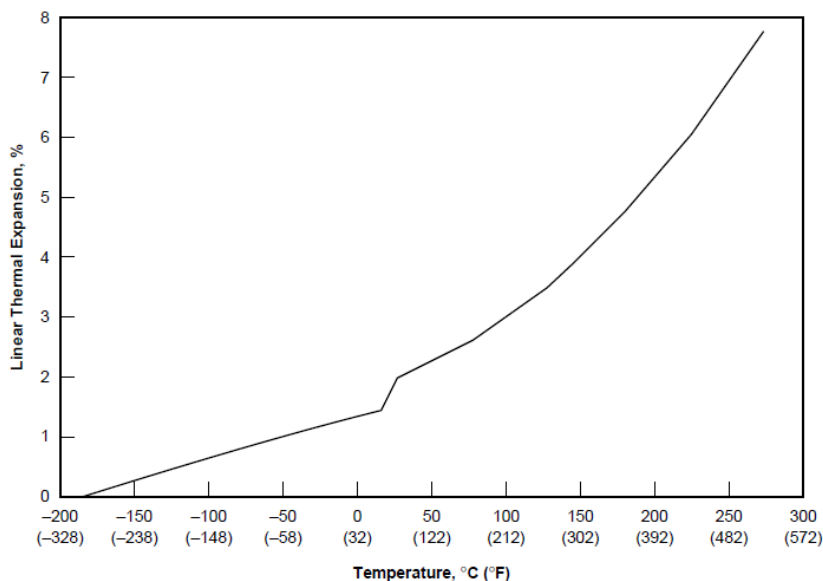
Obr. 13: Závislost kapacity kondenzátoru na vzdálenosti jeho desek, červená čára značí fit předpokládanou závislostí

Chyba metody nejmenších čtverců $R^2 = 0,99985$ značí velmi dobrou shodu naměřených a fitovaných dat. Na základě změření plochy desky kondenzátoru $S \approx 2,1 \text{ cm}^2$ byl teoretický parametr b určen jako $b \approx 2,152$. Tento rozdíl může být způsoben faktem, že kondenzátor v jeho těsném okolí obklopuje vodivá ocelová trubka či jinými vlivy, u nichž z důvodu správného tvaru závislosti a na obrázku 13 a porovnání s měřením rentgenovou diffrakcí, jak bude ukázáno dále, předpokládáme konstantní charakter.

Měření vzdálenosti desek kondenzátoru bylo prováděno pomocí otáčení šroubku, který určuje polohu vzorku ve spodní části aparatury a tím tedy i vzdálenost desek. Pomocí imbusového klíče bylo šroubkem pootočeno vždy o čtvrt závit (na základě změřené stoupavosti závitů toto odpovídá 0,125 mm) a následně byla uvažována střední hodnota kapacity měřené po dobu 15 sekund.

Problematické je však měření na samotném začátku neboť je velmi těžké přesně definovat polohu, od níž budeme uvažovat vzdálenost desek nerovnou nule. Ačkoliv je kapacitní snímač proveden velmi precizně, na takto malé škále (desítky μm) spolu nelícuje dokonale, a sebemenší záchvěv aparatury způsobil při velmi malých d značnou změnu kapacity kondenzátoru či kontakt desek. Z tohoto důvodu mohou být naměřená data v ose d posunuta cca o $\pm 30 \mu\text{m}$. Jelikož však naměřená data dobře odpovídají očekávané závislosti, budeme ji nadále uvažovat za správnou.

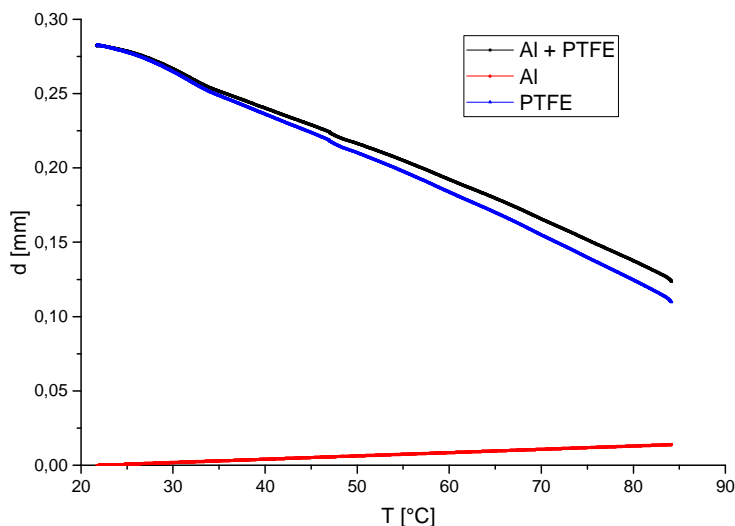
O poznání větším problémem se ukázal být samotný materiál, z něhož je aparatura daná nám k dispozici pro měření dilatace zhotovena. Oba díly, mezi něž je vkládán vzorek, jsou vyrobeny z PTFE (teflon), o jehož teplotní roztažnosti na základě dat výrobce (DuPont) nelze hovořit jako o lineární ani na námi měřeném oboru teplot [11]. Závislost teplotní roztažnosti na teplotě je zobrazena na obr. 14. V závislosti je patrna značná změna v oblasti pokojové teploty. Je nutno uvažovat, že materiál užitý při výrobě naší aparatury, se může od popsání PTFE lišit.



Obr. 14: Závislost teplotní roztažnosti v % změny délky vzorku na teplotě dle výrobce [11]

V rámci testovacího měření byla měřena dilatace objemového vzorku hliníku o rozměrech $10 \times 2 \times 1,5 \text{ mm}$. Na základě tabulkové hodnoty lineárního koeficientu teplotní roztažnosti hliníku $\alpha = 22,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10] jsme se pokusili učinit separaci vlivu samotného vzorku a roztažnosti PTFE na vzdálenost desek kondenzátoru d při měření. Naměřenou závislost včetně separovaného vlivu PTFE ukazuje obr. 15.

Z měření je patrné, že roztažnost PTFE ovlivňuje měření zmenšováním vzdálenosti desek kondenzátoru s teplotou. Předpokládaný skok v oblasti pokojové teploty není u našeho materiálu pozorován, vliv PTFE na měření lze pokládat za lineární s teplotou. Na základě tohoto měření lze dále přistoupit k eliminaci tohoto vlivu při zkoumání materiálů s martensitickou fázovou transformací.



Obr. 15: Závislost vzdálenosti desek kondenzátoru d na teplotě T při ohřevu pro měření objemového vzorku Al. Červeně je vyznačen teoretický vliv samotného vzorku na základě tabelované hodnoty lineárního koeficientu teplotní roztažnosti. Modře je vyznačen vliv samotné aparatury z PTFE na měření.

Problematickým se rovněž ukázalo být přilepení měděných destiček kondenzátoru k PTFE. Během měření vyšlo najevo, že komerčně dostupné lepidlo přestává držet při teplotě cca 95°C. Z tohoto důvodu byla maximální teplota pro měření omezena na cca 80°C.

V rámci případného budoucího vývoje aparatury pro využití ke studiu teplotní závislosti dilatace by bylo vhodné uvažovat o novém zhotovení zmíněných problematických částí z materiálu o nízké teplotní roztažnosti. Výběr materiálu ztěžují požadavky na jeho elektrickou nevodivost, nemagnetické chování a možnost vhodného obrobení materiálu k vytvoření kýžených částí.

I přes zmíněné nedostatky je však principiálně možné teplotní závislost dilatace vzorků aparaturou studovat. Z hlediska zaměření naší práce, kdy nás zajímá především chování během martensitické transformace, kdy očekáváme skokovou změnu parametrů vzorku na malé teplotní oblasti, je aparatura postačující. V dostatečně úzké teplotní oblasti, kdy pozorujeme skok ve změně vzdálenosti desek kondenzátoru, je možné vliv způsobený roztažností materiálu aparatury prakticky zanedbat.

Budoucí užití námi popsané aparatury se předpokládá zejména na v oblasti měření dilatace v důsledku vnějšího magnetického pole za konstantní teploty vzorku.

Pro tento účel měření magnetostrikce za konstantní teploty nehraje teplotní roztažnost materiálů roli a aparaturu lze s vynikající citlivostí používat v současném stavu.

Vzhledem k velmi nízkému šumu použitého kapacitního můstku při našich statických měřeních (nejistota max. do 5 aF) lze při vzdálenosti desek kondenzátoru ≈ 1 mm detekovat změnu vzdálenosti s chybou 10 nm.

3.4.2 Dilatační měření metodou rentgenové difrakce

Mezi další metody zkoumání teplotní dilatace pevných látek patří užití rentgenové difrakce. Pozorujeme-li ve vhodném experimentálním uspořádání difrakci fotonů charakteristického rentgenového záření na krystalografické rovině hkl , jsme na základě známé Braggovy rovnice

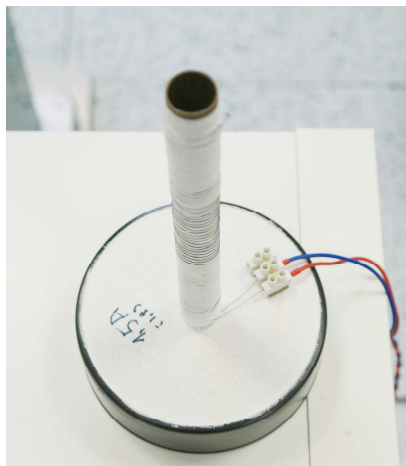
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3.5)$$

kde n značí řád reflexe, λ vlnovou délku užitého záření a θ Braggův úhel, určit mezivinnou vzdálenost d_{hkl} . Na základě hodnot d_{hkl} změřených za různých teplot vzorku jsme následně schopni určit koeficienty teplotní roztažnosti odpovídající zkoumaným krystalografickým směrům v látce.

Výhodou zmíněné metody je její dostatečná přesnost (relativní chyba měření do 5% [12]) a vyloučení vlivů vnějších polí, která mohou ovlivňovat přesnost měření dilatace pomocí kapacitního můstku. Značnou nevýhodou, uvažujeme-li běžné laboratorní uspořádání rentgenového difraktometru bez 2D detektoru, je pak delší doba měření (řádově jednotky až desítky minut pro jednu difrakci) a nemožnost měření kontinuálního. Vzhledem k faktu, že teplotu, při níž dochází k martensitické transformaci, ovlivňuje několik faktorů a není ji tedy možno pro daný experiment zcela přesně předpovědět, není v reálných možnostech měřit rentgenografickou metodou natolik jemně, abychom byli schopni zachytit chování vzorku během transformace a v jejím těsném okolí. V úvahu tedy připadá zejména srovnání mřížkových parametrů zkoumané látky před a po transformaci, případně stanovení koeficientů teplotní roztažnosti na základě širších teplotních úseků (řádově desítky °C) jednotlivých fází.

3.5 Ohřev vzorků, teplotní měření

Za účelem charakterizace martensitické transformace pomocí zmíněných fyzikálních metod byla provedena měření za různých teplot. K ohřevu aparatury se vzorkem bylo užíváno jednoduchého zařízení z měděné trubky s navinutým odporovým drátem, jak ukazuje obr. 16. Do zařízení bylo možno vsunout konec trubek s jednotlivými snímači podobně jako je možné je vsunout do kryostatu. Takto bylo možno dosáhnout pro danou aparaturu teploty až přibližně 150°C. Za účelem eliminace magnetického působení cívky vytvořené drátem byl tento navinut dvojitě – navzájem opačným směrem. I přesto je však nutné počítat s faktem, že magnetické působení takto vzniklých cívek není navzájem zcela kompenzováno a magnetické pole není v celém vnitřním objemu ohřívacího zařízení nulové ani homogenní. Jelikož vzorek byl v dané aparatuře umístěn vždy staticky, je možné problém nehomogenity zanedbat. Samotné ovlivnění měření magnetickým polem cívky však zcela zanedbat nelze, pozorováno bylo ovšem prakticky pouze při měření magnetické susceptibility.

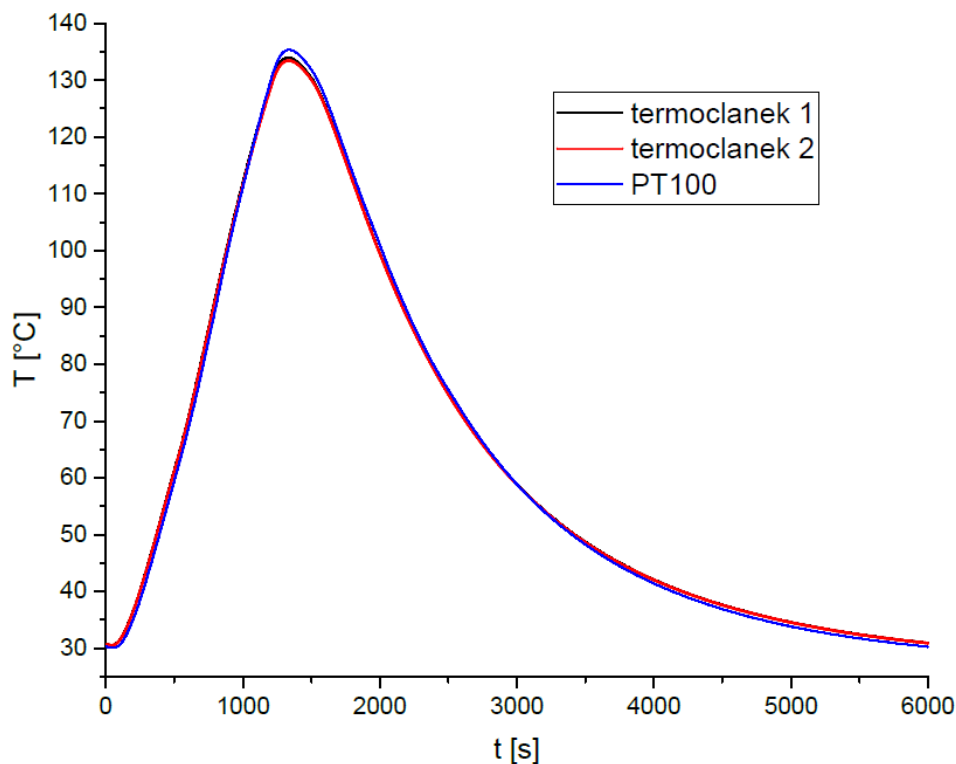


Obr. 16: Zařízení pro ohřev vzorků

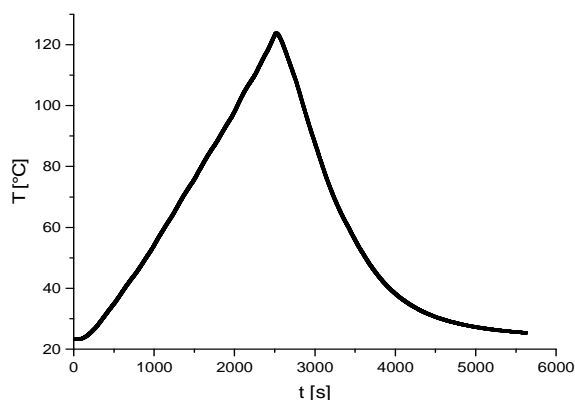
Z důvodu co možná největší eliminace chyby vnesené do měření právě tímto magnetickým polem bylo při teplotním měření upuštěno od spojitého změny proudu tekoucího odporovým drátem. Toto bylo nahrazeno schodovitým průběhem proudu řízeným počítačem v pevně určených intervalech.

Pro každou měřenou veličinu a tedy pro každou jednotlivou aparaturu byl vyvinut vlastní schodovitý průběh proudu, který byl při měření vždy užíván stejně. Pro tento průběh byla nejprve naměřena kalibrační křivka dávající do souvislosti teplotu měřenou vlastním teploměrem aparatury, byl-li přítomen, a teplotu naměřenou dvěma termočlánky přilepenými ke vzorku v aparatuře. Pro naše účely bylo užito vzorku ozn. 331 Ni-Mn-Ga. Pro měření jiných látek by samozřejmě bylo účelné provést novou kalibraci s užitím dané látky. Změny proudu tekoucího odporovým drátem byly pro každé měření automaticky zaznamenávány pro pozdější případné rozpoznání jejich vlivů na měření. Jak se ukázalo, bylo užítí několika skokových změn proudu

zcela dostačující k docílení lineárně vzrůstající teploty vzorku od pokojové teploty do kýžené maximální teploty. Průběhy teplot s časem ukazují obr. 17 - 19. Rovněž bylo dokázáno, že kalibraci provádíme skutečně pro teplotu vzorku, neboť v detailním průběhu teploty termočlánků přilepeným ke vzorkům Ni-Mn-Ga byl pozorován pokles teploty v důsledku latentního tepla při martensitické transformaci.

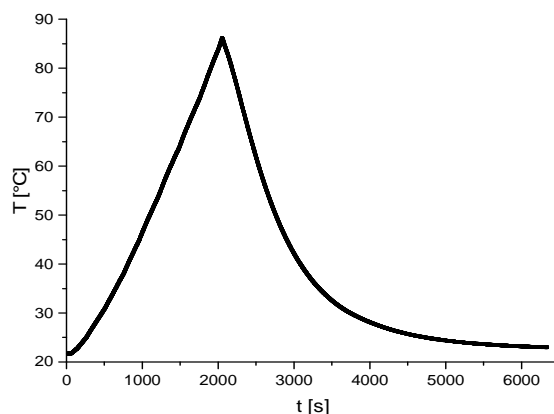


Obr. 17: Porovnání hodnot teploty T naměřených odporovým teploměrem PT100 s hodnotami naměřenými dvěma termočlánky nalepenými na vzorek Ni-Mn-Ga v aparatuře pro měření střídavé magnetické susceptibilitě. Pro hodnoty v maximum činí rozdíl cca $1,5^{\circ}\text{C}$, mimo maximum si hodnoty odpovídají s chybou do $0,5^{\circ}\text{C}$.



Obr. 18: Závislost teploty T na čase t pro měření rezistivity. Řízením teploty pomocí přednastavených změn bylo dosaženo dostatečné linearitě vzrůstu teploty při ohřívání vzorku

Z důvodu klimatizace místnosti, v níž byla umístěna aparatura, na konstantní teplotu, ověření počáteční teploty aparatury při měření vnějším teploměrem a užití zmíněných kalibračních křivek lze tedy teplotu vypočítanou na základě hodnoty vlastního teploměru aparatury, který nemohl samozřejmě být umístěn zcela v místě vzorku, považovat za správnou.



Obr. 19: Závislost teploty T na čase t pro dilatační měření, termočlánek byl přilepen ke vzorku Ni-Mn-Ga

Za mírně problematické lze považovat dilatační měření, neboť v tyči obsahující kapacitní snímač nebyl z prostorových důvodů umístěn vlastní teploměr. I zde však bylo užito zmíněného měření pomocí termočláneků a následně byla uvažována teplota jako funkce času.

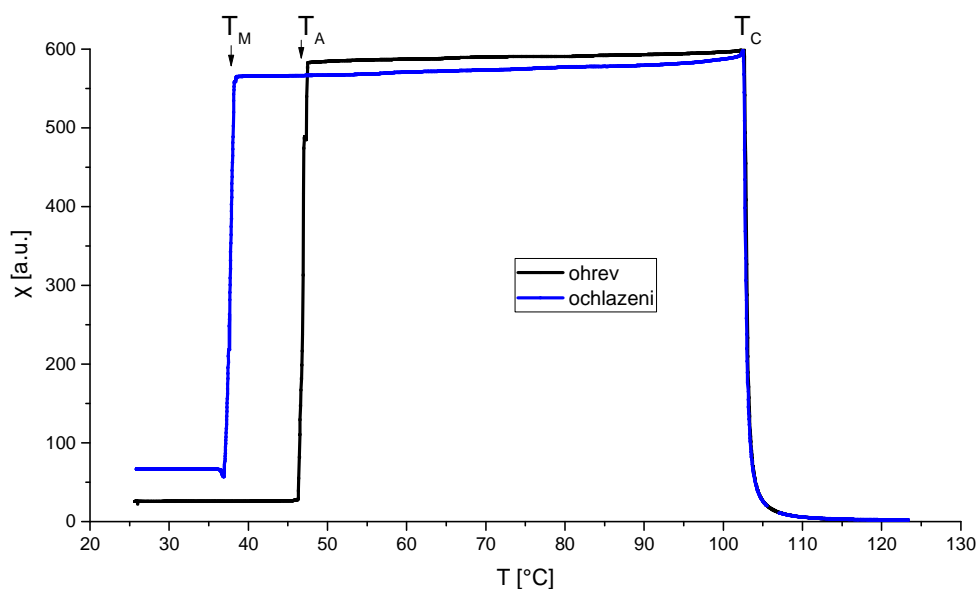
Pro diskusi dále uvedených naměřených charakteristik jednotlivých vzorků je třeba si uvědomit, že se vzorek v námi prováděných měřeních nevyskytuje v rovnovážných stavech, nýbrž ve stavech ustálených nerovnovážných. Ohřev vzorků probíhal ve většině případů rychlostí cca 2°C za minutu. Probíhala-li by měření za pomalejšího vzrůstu teploty či postupně v dostatečně dlouhých krocích pro ustálení rovnovážného stavu, bylo by možno naměřit charakteristiky mírně jiné (zejména např. co se samotné teploty, při níž dochází k martensitické transformaci jednotlivých vzorků týče). Doba samotného měření by se však značně prodloužila oproti i tak již relativně dlouhé době cca 6000 sekund na jedno měření.

4 Naměřená data a jejich interpretace

Kapitola je věnována konkrétnímu popisu měření na jednotlivých vzorcích, výčtu dílčích výsledků a jejich diskusi. Pro zkrácení zápisu bude nadále užito následujícího značení: T_A značí teplotu přechodu z martensitické do austenitické fáze vzorku, T_M značí teplotu přechodu z austenitické do martensitické fáze.

4.1 Vzorek Ni–Mn–Ga 331

Na obrázku 20 je zobrazen graf teplotního vývoje střídavé magnetické susceptibility vzorku Ni-Mn-Ga ozn. 331. Před měřením byl vzorek zorientován mechanickým tlakem ve směru nejdelší hrany vzorku. Detaily závislosti v okolí martensitické fázové transformace jsou zobrazeny na obr. 21.

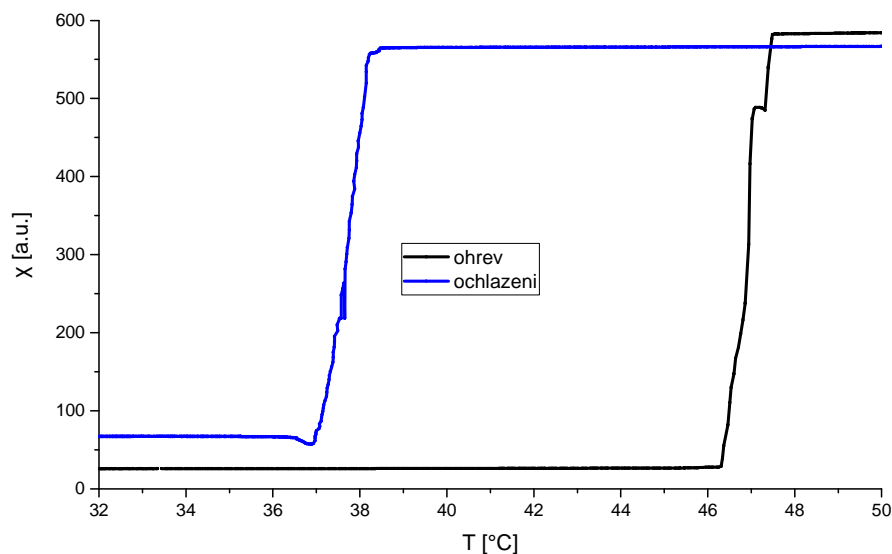


Obr. 20: Teplotní závislost střídavé magnetické susceptibility χ pro vzorek 331

V závislostech pozorujeme typické hysterezní chování fázové transformace. Naměřené hodnoty teplot přechodů činí $T_A = 46,3^\circ\text{C}$, $T_M = 38,3^\circ\text{C}$. Zjevný skok v závislosti je způsoben změnou z velké uniaxiální magnetokrystalické anisotropie v martensitické fázi na takřka zanedbatelnou anisotropii v kubickém austenitu.

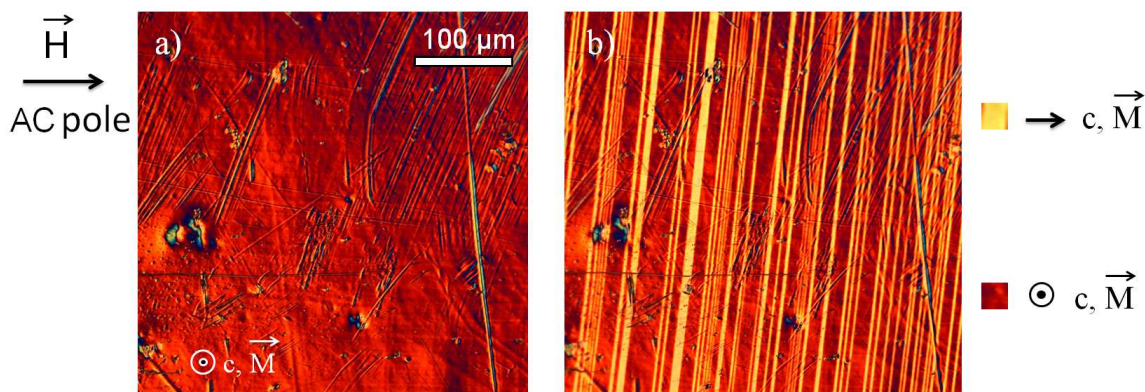
Rozdíl mezi počáteční a konečnou hodnotu střídavé magnetické susceptibility je způsoben faktem, že na počátku se vzorek nachází v dobře definovaném stavu způsobeném tlakem na vzorek tak, že jeho krystalografická c osa byla kolmá ke směru působení střídavého pole. Tato orientace vedla k nízké hodnotě susceptibility. Vyšší hodnota χ zpět v nízkoteplotní oblasti indikuje formaci dvojčatové mikrostruktury skládající se navíc i z variant s c osou podél působícího pole. Tento fakt demonstruje

obr. 22 z optického mikroskopu ukazující různé mikrostruktury před a po ohřátí vzorku.



Obr. 21: Detaily průběhů χ v okolí martensitické transformace pro vzorek 331

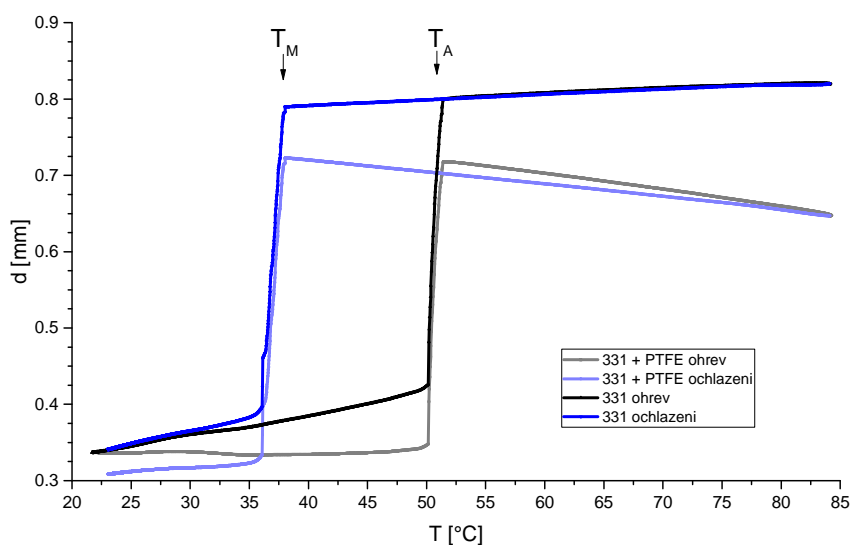
Ke změně závislosti nedochází pro zobrazené transformace zcela skokově, ale na teplotním intervalu cca 2°C, což odpovídá době přibližně 20 sekund. Ve skutečnosti předpokládáme hladké chování závislosti během transformace – jevy pozorované u hodnoty $\chi = 500$ jsou způsobeny nutnou změnou rozsahu Lock-In zesilovače. V případě, že bychom chtěli podniknout celé měření s fixní citlivostí přístroje, nebyli bychom schopni zaznamenat případné malé změny hodnot střídavé magnetické susceptibilitě v martensitické oblasti.



Obr. 22: DIC (Nomarského kontrast) snímek vzorku za pokojové teploty před a po martensitické transformaci. a) Přibližně stav s jednou variantou martensitu dosažený mechanickým tlakem. b) Spontánní nastavení martensitických dvojčat po transformaci. Zobrazeny jsou totožné oblasti vzorku, jak je patrné ze stop na jeho povrchu.

Pro teplotu $T_C = 103^\circ\text{C}$ nastává přechod vzorku z feromagnetického do paramagnetického stavu projevující se postupným poklesem hodnoty χ k nule. Jelikož se jedná o fázový přechod druhého druhu a jelikož v grafu prakticky nepozorujeme teplotní hysterezi naměřeného průběhu, lze tímto dokázat správnost měření teploty vzorku. Před tímto přechodem na grafu pozorujeme mírný Hopkinsonův pík.

Měřena byla rovněž dilatace vzorku. Před započítím měření byl vzorek opět stlačen v podélném směru k docílení definovaného stavu. Naměřená závislost vzdálenosti desek kondenzátoru d kapacitního snímače na teplotě T vzorku je zobrazena na obr. 23.



Obr. 23: Dilatační měření pro vzorek 331 - naměřená závislost vzdálenosti desek d kapacitního snímače na teplotě T . Světle vykreslené závislosti značí přímou naměřenou vzdálenost, tmavě vykreslené závislosti odpovídají vlivu samotného vzorku.

Za účelem stanovení vlivu samotného vzorku byla provedena korekce na naměřené chování PTFE při ohřevu a ochlazení aparatury popsaná v kapitole 3.4.

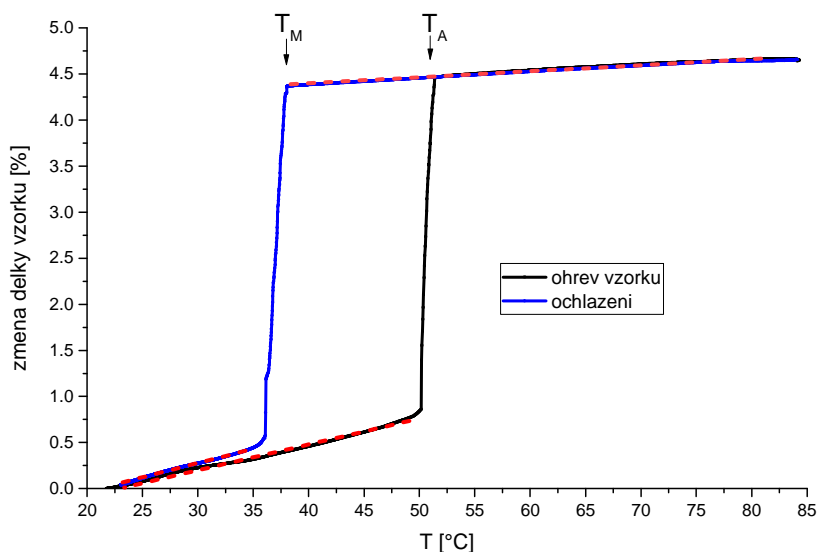
Získaná data potvrzují hysterezní charakter martensitické transformace. Skok indikující transformaci je způsoben změnou struktury z monoklinické do kubické. Naměřená teplota $T_M = 37,8^\circ\text{C}$ dobře odpovídá teplotě $38,1^\circ\text{C}$ získané měřením střídavé magnetické susceptibility. Vyšší hodnotu teploty $T_A = 50,0^\circ\text{C}$ na rozdíl od hodnoty $45,5^\circ\text{C}$ lze zdůvodnit užitím pomalejšího ohřevu vzorku v případě dilatačního měření ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) nežli v případě měření susceptibility ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), či případným stlačením vzorku během přípravy měření.

Na rozdíl od měření susceptibility si v případě dilatačního měření dobře odpovídají hodnoty na počátku a na konci měření, což indikuje shodnou konfiguraci martensitu. Tento fakt je způsoben malým kompresním tlakem na vzorek ($< 1\text{ MPa}$) závažím v dilatometru, díky němuž vzorek při zpětné transformaci do martensitu přešel do stavu s uspořádáním blízkým pouze jedné variantě.

Metodou rentgenové difrakce byla stanovena velikost mřížkového parametru c austenitické fáze při teplotě 60°C $c = 0,5842$ nm. Parametr c tetragonální martensitické buňky odpovídající směru měření dilatace našeho vzorku byl za pokojové teploty 20°C stanoven jako $c = 0,5590$ nm. Odpovídající procentuální nárůst mřížkového parametru činí přibližně 4,3%. Délka vzorku 331 za pokojové teploty činila 10,37 mm. Hodnota odpovídá extrapolací získané hodnotě d pro teplotu 20°C $d = 0,328$ mm. Hodnota d naměřená pro teplotu 60°C je $d = 0,806$ mm. Výsledná hodnota $\Delta d = 0,478$ mm odpovídá procentuální změně 4,45%, což dobře souhlasí s difrakčním měřením.

Lehký rozdíl námi získané hodnoty oproti hodnotě získané rentgenovou difrakcí může být způsoben různým stavem vzorku před započítáním měření. Ačkoliv jsme se jej před započítáním měření snažili stlačením uvést do definovaného stavu jedné varianty martensitu, mohlo dojít k porušení tohoto stavu vlivem manipulace se vzorkem při umístování do aparatury.

Závislost $d(T)$ byla převedena na závislost procentuální změny délky vzorku na teplotě a vykreslena na obr. 24. Vyznačeny byly lineární oblasti grafu, na základě nichž byl pomocí lineární regrese určen lineární teplotní koeficient pro austenitickou fázi $\alpha_A = 6,77 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, martensitickou fázi při ohřevu $\alpha_{M, \text{ohřev}} = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ a martensitickou fázi při ochlazování $\alpha_{M, \text{ochlazování}} = 3,18 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.



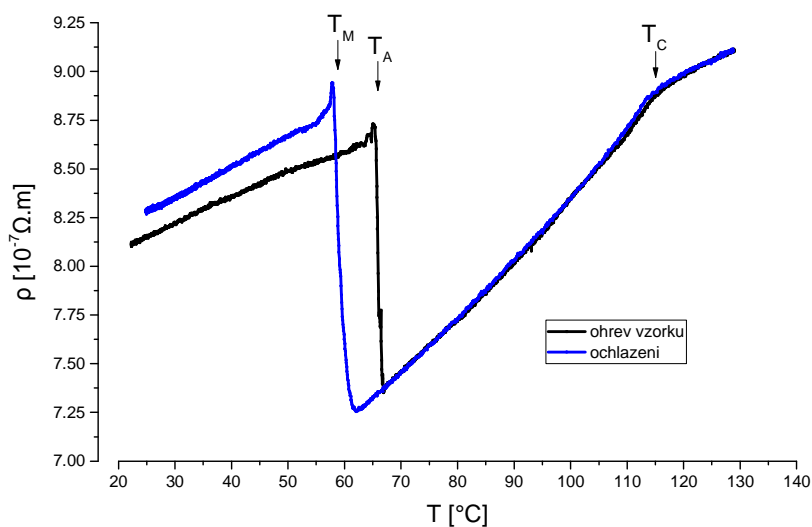
Obr. 24: Procentuální změna délky vzorku v závislosti na teplotě, zvýrazněny jsou oblasti užité při stanovení lineárních koeficientů teplotní roztažnosti Ni-Mn-Ga

Z důvodu menší velikosti vzorku 331 nebylo bohužel možné měřit teplotní závislost rezistivity vzorku.

4.2 Vzorek Ni–Mn–Ga 207

Díky vyhovujícím rozměrům vzorku Ni-Mn-Ga ozn. 207 bylo pro tento provedeno měření teplotní závislosti rezistivity. Vzorek byl před započítím měření stlačen ve směru jeho nejdelší hrany. V důsledku upevnění do aparatury pro měření rezistivity diskutované v kapitole 3.3 je však nutno předpokládat mírnou odchylku od tohoto stavu vlivem utažení šroubků sondy. Naměřená data jsou zobrazena na obrázku 25.

V naměřené závislosti opět pozorujeme hysterezní chování martensitické transformace, detail grafu v oblasti martensitické transformace zobrazuje obrázek 26. Vysvětlení skokového chování závislosti je čtenáři poskytnuto v kapitole 1.

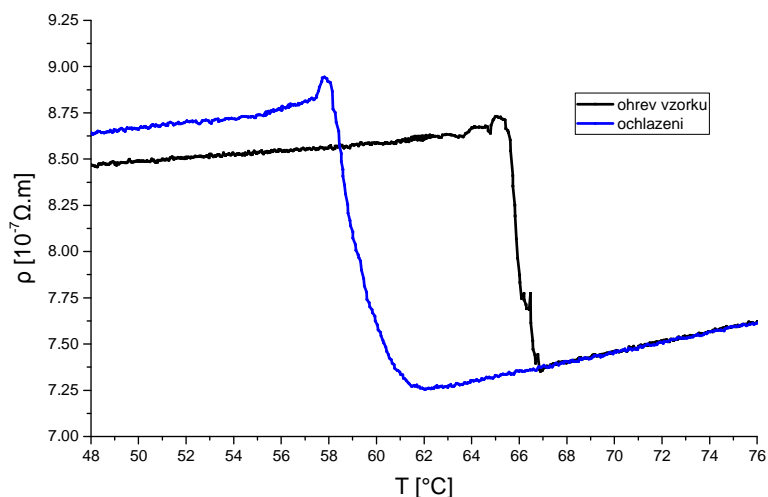


Obr. 25: Teplotní závislost rezistivity ρ vzorku 207

Určeny byly teploty $T_A = 65,5^\circ\text{C}$ a $T_M = 61,0^\circ\text{C}$. Měření tímto dokazuje fakt, že i malá změna složení konkrétního vzorku může značně ovlivnit charakter příslušné martensitické transformace. Opět pozorujeme rozdílné závislosti pro ohřev a ochlazování vzorků v martensitické oblasti svědčící o dvou rozdílných stavech vzorku. V oblasti austenitické pozorujeme dobrou shodu.

Při teplotě cca $114,7^\circ\text{C}$ pozorujeme změnu směrnice závislosti v důsledku přechodu vzorku do paramagnetického stavu. To je způsobeno změnou elektrického odporu v důsledku změny magnetického stavu látky.

Před samotnou transformací z martensitického do austenitického stavu pozorujeme mírný pík v hodnotách rezistivity. Lehkou nespojitost v oblasti poklesu teploty kolem hodnoty 66°C lze připsat vnitřní změně citlivosti měřících přístrojů.



Obr. 26: Detail průběhu závislosti $\rho(T)$ v okolí martensitické transformace vzorku 207

Na základě fitu lineárních oblastí grafu $\rho(T)$ byly pro vzorek 207 stanoveny lineární koeficienty teplotní změny rezistivity α_R jednotlivých fází a extrapolací získané teoretické hodnoty ρ_0 rezistivity pro teplotu 20°C. Výsledky ukazuje tabulka 2.

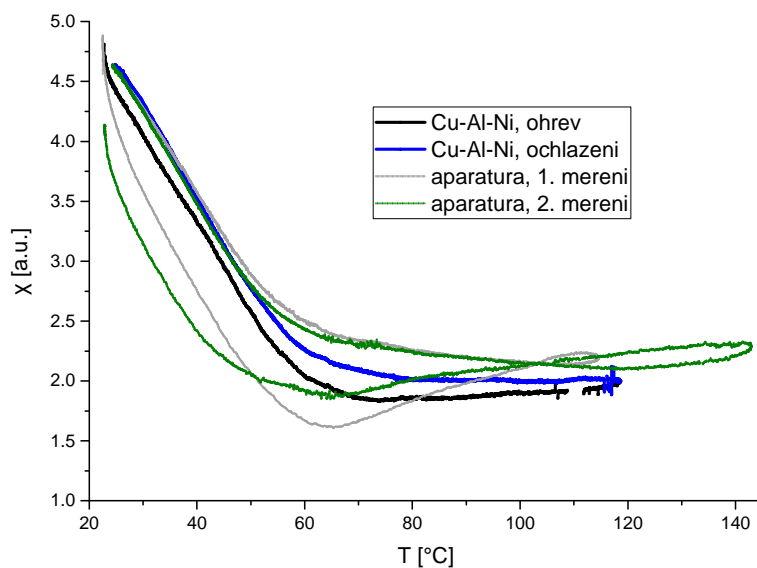
fáze	α_R [K ⁻¹]	ρ_0 (T = 20°C) [Ω.m]
martensit při ohřevu	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$8,10 \cdot 10^{-7}$
martensit při ochlazování	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$8,20 \cdot 10^{-7}$
austenit	$5,73 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^{-7}$

Tab. 2: Vypočítané parametry jednotlivých fází vzorku 207

4.3 Vzorek Cu–Al–Ni vz. 1

Za účelem pokusu o magnetickou charakterizaci materiálu Cu-Al-Ni, u něhož předpokládáme diamagnetismus, bylo přikročeno k měření střídavé susceptibility pro vzorek této látky. Výsledek ve ukazuje obr. 27.

Naměřená závislost zobrazená bez provedení korekce na vliv samotné aparatury velice připomíná naměřené závislosti z obr. 6 pro aparaturu bez vzorku, které byly rovněž vykresleny. Jelikož si naměřené hodnoty dobře odpovídají, lze vyloučit silnější ferromagnetické chování vzorku, u něhož bychom očekávali znatelný efekt. Zajímavý je efekt lehké stabilizace závislosti oproti měření odezvy prázdné aparatury. V úvahu připadá například stabilizace vířivými proudy ve vzorku. V rámci nejistot měření však o transformaci nic říci nelze. Dané měření však dobře slouží k poznání možností naší aparatury a stanovení její přesnosti pro další výzkum.

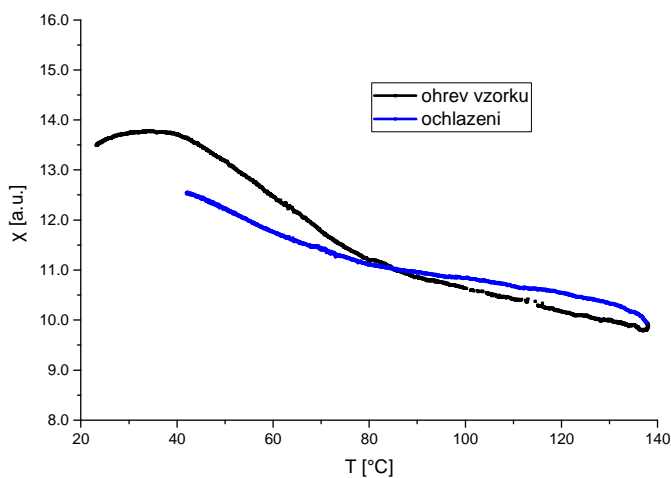


Obr. 27: Naměřená závislost střídavé magnetické susceptibility na teplotě pro Cu-Al-Ni s vykreslenými naměřenými závislostmi pro prázdnou aparaturu

4.4 Vzorek Co–Ni–Al:Ti 1:1 ozn. 150902

Magnetická charakterizace nového vzorku Co-Ni-Al:Ti byla provedena měřením střídavé magnetické susceptibility. Výsledek po odečtení vlivu samotné aparatury z obr. 6 ukazuje obr. 28.

V závislosti vidíme znatelný ferromagnetický efekt. Jedná se však o efekt relativně slabý, srovnáme-li jej například s ferromagnetickým chováním dříve měřených vzorků Ni-Mn-Ga, pro něž jsou hodnoty χ o řád vyšší.



Obr. 28: Závislost $\chi(T)$ pro vzorek Co-Ni-Al:Ti po odečtení vlivu aparatury samotné

Z důvodu faktu, že odečtený vliv přístroje je o pouhého půl řádu menší než naměřená hodnota susceptibility pro vzorek Co-Ni-Al:Ti, nelze v rámci nejistoty měření provést přesnější specifikaci vzorku.

Vzhledem k faktu, že na grafu závislosti nepozorujeme skokovou změnu střídavé magnetické susceptibility, se lze domnívat, že v měřeném teplotním oboru ke skokové martensitické transformaci nedochází. Případně lze uvažovat o dvou fázích látky na základě pozorování dvou přibližně lineárních oblastí během ohřevu i ochlazení vzorku.

5 Závěr

Nastínili jsme problematiku charakteru martensitické fázové transformace materiálů s magnetickou tvarovou pamětí jako specifického fázového přechodu prvního druhu.

Zmínili jsme možnosti studia tohoto přechodu pomocí měření střídavé magnetické susceptibility, rezistivity a dilatace. Popsali jsme provedený vývoj experimentálních metod k určení daných veličin a zmínili charakteristiky jednotlivých aparatur v současném stavu. Rovněž jsme navrhli další možná vylepšení aparatur pro jejich budoucí využití, které bude cíleno zejména na měření v oblasti nízkých teplot.

Ověřili jsme přesnost a správnost našich měření a provedli měření charakteristik martensitické transformace pro vybrané Heuslerovy slitiny – zejména Ni-Mn-Ga a dvě nově vyvinuté látky. Vysvětlili jsme pozorované jevy zejména z hlediska specifické dvojčatové struktury monoklinické martensitické fáze látek a jednoduché kubické struktury fáze austenitické. Ačkoliv všechny tři zmíněné metody zkoumání martensitické fázové transformace popisují obdobný hysterezní charakter závislosti, změny se odehrávají v důsledku rozdílných fyzikálních principů. Provedený vývoj aparatur a provedená měření tedy dobře slouží k popisu jevů, k nimž ve vzorcích během transformace dochází.

Reference

- [1] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch, "Magnetic Shape Memory Phenomena", *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
- [2] T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, "Simple rules for understanding of Heusler compounds", *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, pp.1 – 50, 2011.
- [3] G. D. Liu et al, "Martensitic Transformation and shape memory effect in ferromagnetic shape memory alloy: Mn_2NiGa ", *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 262504, 2005.
- [4] J. Seidel et al, "Domain wall functionality in $BiFeO_3$ ", *Phase Transitions*, vol. 86, pp. 53-66, 2013.
- [5] P. Entel, "Fundamental Aspects of Magnetic Shape Memory Alloys: Insights from Ab Initio and Monte Carlo Studies", *Materials Science Forum*, vol. 635, pp. 3-12, 2009.
- [6] Digital Lock-In Amplifiers, *Webová stránka prodejce*, dostupné online z: <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Catalog/SR810830c.pdf>, [citováno: 22.5.2016].
- [7] Andenn-Hagerling 2550A, *Webová stránka výrobce*, dostupné online z: <http://www.andenn-hagerling.com/ah2550a.htm>, [citováno 22. 5. 2016].
- [8] Magnetic Susceptibility - Theory, dostupné online z: http://mxp.physics.umn.edu/s09/projects/S09_MagneticSusceptibility/theory.htm, [citováno 22.1.2016]
- [9] D. Martien, *Introduction to: AC Susceptibility*, dostupné online z: <http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/ppms/1078-201.pdf>, [citováno 22. 5. 2016].
- [10] D. C. Giancoli, *Physics: Principles with Applications, 4th Edition*, Prentice Hall, 1995.
- [11] Teflon PTFE, Properties Handbook, *Dokumentace výrobce*, dostupné online z: http://www.tjchase.com/ptfe_handbook.pdf, [citováno 22. 5. 2016].
- [12] P. Veřtát, *Stanovení koeficientů teplotní roztažnosti skandátů vzácných zemin pomocí rentgenové difrakce*, bakalářská práce, ČVUT v Praze, 2014.