



1949

Zajmérések fázisátalakulás közben NiFeGaCo alakmemória ötvözetben

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Bolgár Melinda

Témavezető

Dr. Daróczy Lajos

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Debrecen
2018

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2018. június 20.

Bolgár Melinda
Jelölt

Tanúsítom, hogy Bolgár Melinda doktorjelölt 2015-2018 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2018. június 20.

Dr. Daróczi Lajos
Témavezető

Zajmérések fázisátalakulás közben NiFeGaCo alakmemória ötvözetben

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a **Fizika** tudományágban

Írta: **Bolgár Melinda** okleveles vegyészmérnök

Készült a Debreceni Egyetem **Fizikai Tudományok** doktori iskolája
Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programja keretében

Témavezető: **Dr. Daróczi Lajos**

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Erdélyi Zoltán	
tagok:	Dr. Gubicza Jenő	
	Dr. Erdélyi Gábor	

A doktori szigorlat időpontja: 2018. május 16.

Az értekezés bírálói:

Dr.....	
Dr.....	

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.....	
tagok:	Dr.....	
	Dr.....	
	Dr.....	
	Dr.....	

Az értekezés védésének időpontja: 201..

Tartalomjegyzék

Jelölésjegyzék	1
1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi előzmények.....	6
2.1. A fázisátalakulásokról röviden	6
2.2. Alakmemória ötvözetek	7
2.2.1. Martenzites átalakulás.....	8
2.2.2. A martenzites átalakulás termodinamikája	11
2.2.3. A γ -fázisú kiválások szerepe.....	13
2.2.4. Fázisviszonyok NiFeGaCo ötvözetekben	15
2.2.5. Mágneses alakmemória effektus.....	16
2.3. Zajmérések alakmemória ötvözetekben	19
2.3.1. Termikus zaj.....	21
2.3.2. Akusztikus zaj	23
2.3.3. Mágneses zaj	25
3. Kísérleti módszerek és anyagok.....	27
3.1. A hatványkitevők becslése	28
3.2. Differenciális pásztázó kalorimetria.....	29
3.3. Akusztikus emisszió	31
3.4. Mágneses mérések.....	32
3.5. Mikroszkópos vizsgálatok	34
4. Eredmények és értékelésük.....	35
4.1. Mikroszkópos vizsgálatok	35
4.2. Differenciális pásztázó kalorimetriás mérések.....	40
4.3. Akusztikus emisszió	48
4.4. Az aszimmetria kvalitatív leírása	54

4.5. Az aszimmetria kvantitatív leírása	62
4.6. Mágneses mérések.....	66
Összefoglalás	77
Tézispontok.....	81
Summary.....	83
Thesis points	87
Köszönetnyilvánítás.....	89
Publikációs jegyzék	90
Irodalomjegyzék	92

Jelölésjegyzék

10M/14M	modulált martenzit szerkezet, ahol a 10 és a 14 a szuperrács reflexiók számát jelöli
α	amplitúdó kitevő
A1	az alap fcc rácsszerkezet
A _f	ausztenit átalakulás befejező hőmérséklete
A _s	ausztenit átalakulás kezdetének hőmérséklete
AE	akusztikus emisszió
A/M	ausztenit-martenzit átalakulás
at %	atomszázalék
β_{α}	az amplitúdó-kitevők relatív különbsége
β_{ε}	az energia-kitevők relatív különbsége
B2	kétkomponensű köbös szerkezet, a középső atom különbözik a csúcsokban levő atomoktól (pl.: CsCl)
bcc	térben centrált köbös kristályszerkezet
γ	terület-időtartam görbe meredeksége
c _Y	konstans
δ_E	a rugalmas energia akusztikusan detektált hányada
δ_D	a disszipatív energia akusztikusan detektált hányada
D	disszipatív energia
D ^f	fűtés során disszipálódó energia
D ^h	hűtés során disszipálódó energia
DIC	differentiális interferencia kontraszt
DMA	dinamikus mechanikai analízis
DSC	differentiális pásztázó kalorimetria
ΔS	az átalakulást kísérő entrópiaváltozás
ΔU	látens hő
ε	energia kitevő
E	rugalmas energia
E _{AE} ^f	a fűtés során mért akusztikus események energiájának összege
E _{AE} ^h	a hűtés során mért akusztikus események energiájának összege

E_m^f	fűtés során a hatványfüggvény alsó küszöbértéke
E_m^h	hűtés során a hatványfüggvény alsó küszöbértéke
E_r^f	a fűtés során relaxálódott rugalmas energia
E_r^h	a hűtés során relaxálódott rugalmas energia
E_t	teljes rugalmas enegia
EDS	energia-diszperzív spektrométer
fcc	lapon centrált köbös kristályszerkezet
FSMA	mágneses alakmemória ötvözet (ferromagnetic shape memory alloy)
G	szabadentalpia
λ_f	a rugalmas energia fűtés során relaxálódott hányada
λ_h	a rugalmas energia hűtés során relaxálódott hányada
L1 ₀	egy olyan kétkomponensű köbös szerkezet, melyben a kockarács négy oldalsó lapján levő atomok különböznek a csúcsokon és az alsó/felső lapközépen levő atomoktól (pl.: AuCu)
L1 ₂	olyan kétkomponensű köbös szerkezet, melyben a lapközépeken és a csúcsokban eltérő atomok találhatóak (pl.: AuCu ₃)
L2 ₁	3-komponensű X ₂ YZ köbös kristályszerkezet, tipikus Heusler-ötvözetekben
μ	eseményszámok relatív különbsége
M _d	deformáció-indukált martenzites átalakulás maximális hőmérséklete
M _f	martenzit átalakulás befejező hőmérséklete
M _s	martenzit átalakulás kezdetének hőmérséklete
ME	mágneses emisszió
MFIS	mágneses tér által kiváltott deformáció (magnetic field induced strain)
ML	maximum likelihood (legnagyobb valószínűség elve) módszer
M/A	martenzit-ausztenit átalakulás
η	a teljes akusztikus energiák relatív különbsége
N ^f	a fűtés során mért akusztikus eseményszám
N ^h	a hűtés során mért akusztikus eseményszám
Q _f	fűtés során mérhető hőmennyiség a DSC-ben

Q_h	hűtés során mérhető hőmennyiség a DSC-ben
S	entrópia
S_A	az ausztenit fázis entrópiája
S_M	a martenzit fázis entrópiája
SADP	határolt területű diffrakciós kép (selected area diffraction pattern)
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
SMA	alakmemória ötvözet (shape memory alloy)
SME	alakmemória effektus (shape memory effect)
SE	szuperrugalmasság (superelasticity)
T_0	egyensúlyi átalakulási hőmérséklet
T_c	Curie-hőmérséklet
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
ϑ	a teljes akusztikus energiák aránya
ξ	martenzit-hányad
x_{min}	maximum likelihood becslésnél az eloszlásfüggvény alsó küszöbértéke
z, χ	skálaparaméterek

1. Bevezetés

Az alakmemória 1932-es felfedezése után még évtizedek teltek el, mire a kutatók az alakmemória effektus (SME, shape memory effect) valódi jelentőségét felismerték [1]. A Nitinol márka 1962-es megjelenése után azonban robbanásszerűen megnőtt a témával foglalkozó cikkek és szabadalmak száma, és ez a növekedés napjainkig sem lassult le [2]. Mostanra a felhasználások köre kiterjed az űr- és haditechnológiától indulva a légiközlekedésen át egészen az orvosbiológiáig [3-5].

A hagyományos alakmemória ötvözetekben az alakmemória effektust okozó martenzit/ausztenit átalakulást a hőmérséklet változtatásának segítségével váltják ki, ám ennek a módszernek az a hátránya, hogy a hőtehetetlenség miatt viszonylag lassú a válasz a külső vezérlő ingerre. 1996-ban azonban megszületett erre a problémára egy lehetséges megoldás a ferromágneses alakmemória ötvözetek felfedezésével, melynek prototípusa az off-sztöchiometrikus Ni_2MnGa [6]. Ezen anyagokat a külső mágneses tér segítségével lehet „kapcsolni”, így lényegesen nagyobb frekvencián tudnak működni, mint a hagyományos alakmemória ötvözetek [7].

A tényleges felhasználásoknak azonban gátat szab a jelenleg még viszonylag nagy kapcsolási mágneses tér, és az, hogy a Ni_2MnGa nagyon törékeny, így nehéz megmunkálni, valamint hogy alacsony a Curie-hőmérséklete ($T_c < 100^\circ\text{C}$). Ezeknek a hátrányoknak a leküzdésére a kutatók egyéb Heusler-típusú ötvözeteket kezdtek vizsgálni [8-10]. Az alacsonyabb előállítási költség miatt a vas-alapú mágneses alakmemória ötvözetek fejlesztése is előtérbe került [11].

Azért választottam a NiFeGaCo ötvözeteket a doktori munkám alapjául, mert ezen anyagok a Ni_2MnGa -al kapcsolatban felmerülő két problémára is választ nyújthatnak. A Co-tartalom változtatásával az átalakulási hőmérsékletek valamint a Curie-hőmérséklet széles tartományon belül változtatható, lehetővé téve az alkalmazkodást a speciális felhasználásokhoz [12,13]. Az ötvözet nagy szilárdságú és utólagos hőkezeléssel a mechanikai tulajdonságai, különös tekintettel a ciklusszám-tűrésre, tovább javíthatók [14,15]. A lehetséges

alkalmazásokon túl a további motivációt a kutatás elvégzéséhez az adta, hogy bár a martenzites átalakulásokat már régóta ismerjük és kutatjuk, még mindig vannak megválaszolatlan kérdések akár az acélokat akár az alakmemória ötvözeteket tekintjük. Például az átalakulás szakaszos jellege, valamint aszimmetriája tekinthető ilyen problémának. Ezen kérdések megválaszolásához pedig olyan új típusú vizsgálati módszerek is szükségesek, mint a zajmérés.

A zajmérési technikák alkalmazásának alakmemória ötvözetek vizsgálatára évtizedes hagyománya van a Szilárdtest Fizikai Tanszéken [16], így a kutatócsoport munkájába bekapcsolódva adaptáltam a meglevő termikus, akusztikus és mágneses zajmérési technikákat NiFeGaCo ötvözet vizsgálatára. A kutatás során a következő célokat tűztem ki:

- Akusztikus és termikus zaj szimultán mérése $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ egykristály mintákon.
- Az ausztenit-martenzit átalakulás megfigyelése optikai mikroszkópia segítségével.
- A γ -kiválások hatása az átalakulási zaj paraméterekre (különös tekintettel a hatványkitevő változására).
- Az aszimmetria vizsgálata az akusztikus és a termikus mérések alapján.
- Mágneses zaj mérése az ausztenit-martenzit átalakulás során.

Dolgozatom első részében egy szakirodalmi áttekintést fogok adni a dolgozat témáját érintő korábbi elméleti és kísérleti eredményekről. Ezután összefoglalom az alkalmazott kísérleti és számítási módszereket, majd pedig bemutatom és értelmezem az eredményeimet. A dolgozatot egy magyar és egy angol nyelvű összefoglalóval zárom.

2. Irodalmi előzmények

Ebben a fejezetben a doktori kutatásomat megalapozó szakirodalmat fogom röviden áttekinteni. Először sorra veszem az alakmemória ötvözetek tárgyalásának a munkám szempontjából fontos részleteit, az általános leírason túl ahol lehet külön kitérve az általam a disszertáció keretében vizsgált NiFeGaCo ötvözetekre, majd bemutatom a különböző zajcsomagok fizikai eredetét és a zajmérési technikák korábbi alkalmazásait az alakmemória ötvözetek vizsgálatában.

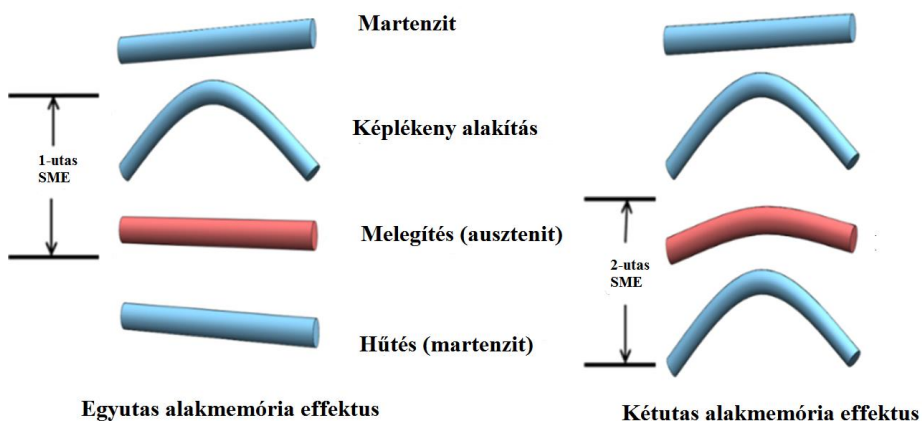
2.1. A fázisátalakulásokról röviden

Mielőtt az alakmemória ötvözetekre jellemző martenzites átalakulást tárgyalnánk, röviden tekintsük át a fázisátalakulások általános leírását. A fázisátalakulás során két fázis egyszerre van jelen a rendszerben és egyensúlyban ezen fázisok Φ termodinamikai potenciálja megegyezik. A fázisátalakulásokat csoportosíthatjuk az atomok fázisátalakulás közbeni mozgása alapján, így megkülönböztethetünk hosszú távú elmozdulással járó diffúziós, illetve diffúziómentes átalakulásokat. A legelterjedtebb csoportosítás azonban az Ehrenfest-osztályozás [18], ami alapján a fázisátalakulás:

- Elsőrendű, ha a termodinamikai potenciál első parciális deriváltjai (entrópia, térfogat) ugrást szenvednek. Ebből kifolyólag az elsőrendű fázisátalakulás térfogatváltozással jár és látens hő kíséri. A martenzites átalakulások általában ebbe a csoportba tartoznak, habár bizonyos ötvözetekben a külső feszültség-hőmérséklet síkon van olyan tartomány, ahol az átalakulás megszűnik elsőrendű lenni [9,19].
- Másodrendű, ha a termodinamikai potenciál második parciális deriváltjai (fajhő, mágneses szuszceptibilitás) szenvednek ugrást. Erre példa a ferromágneses anyagok ferro-paramágneses átalakulása a Curie-pont környezetében.
- Végtelen rendű, ha a termodinamikai potenciál minden véges deriváltja folytonos. Ilyen például a közelmúltban Nobel-díjjal jutalmazott Kosterlitz-Thouless-Berezinski átalakulás [20].

2.2. Alakmemória ötvözetek

Az alakmemória ötvözetek az intelligens anyagok családjába tartoznak. Egy anyagot akkor nevezünk intelligensnek, ha egy környezeti paraméter (hőmérséklet, mechanikai feszültség, elektromos/mágneses tér, páratartalom, pH, stb.) változására valamely tulajdonságának gyors és ugrásszerű megváltoztatásával reagál [21]. Az alkalmazások szempontjából mind a gyors, mind az ugrásszerű válaszreakció elengedhetetlen. Az alakmemória esetében ez azt jelenti, hogy jellemzően a hőmérséklet változásának hatására képesek az ötvözetek az alakjukat megváltoztatni.

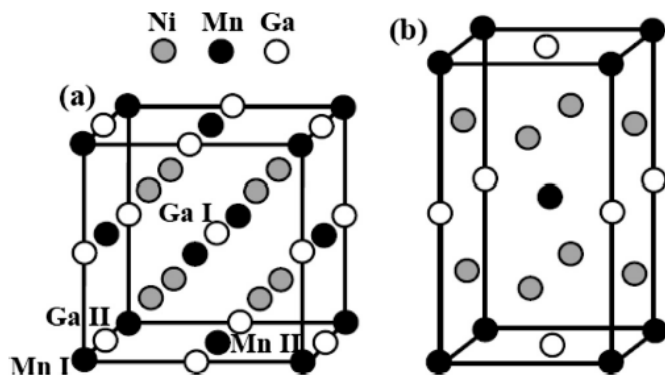


1. ábra: Egy- és kétutas alakmemória effektus [23]

Ha csak a magasabb hőmérsékletű alak fixált, akkor beszélünk egyutas alakmemóriáról. A mintát lehűtve tetszőlegesen deformálhatjuk (nyilván bizonyos határok között, erre még a későbbiekben visszatérek), de melegítés hatására visszatér az eredeti alakjába. Kétutas alakmemória esetén ciklizálással „betanítjuk” a mintát az alacsony hőmérsékletű alak megőrzésére, így a mintánk a tanulási fázis után a hőmérséklet változtatásának hatására a fenti két rögzített forma között változtatja az alakját. Az egy- és kétutas alakmemória effektust az 1. ábra mutatja. Az alakmemória effektus mikroszerkezeti magyarázatát a kristályszerkezet változásában kell keresni [22].

2.2.1. Martenzites átalakulás

Az alakmemória ötvözetekben a hőmérséklet változtatásának hatására elsőrendű fázisátalakulás megy végbe. A magas hőmérsékleten stabil, nagy szimmetriájú, köbös szerkezetű ausztenit fázis hűtés hatására alacsony szimmetriájú, metastabil martenzitté alakul át. A martenzit szerkezete lehet tetragonális, ortorombos vagy monoklin [24]. A fázisok elnevezése az acéliparból származik, mert először ott figyeltek meg ilyen típusú átalakulást. Azonban az ötvözet összetételét figyelmen kívül hagyva ma már martenzites átalakulásnak nevezünk egy kristályszerkezet-változást ha teljesülnek az alábbi feltételek [25]:

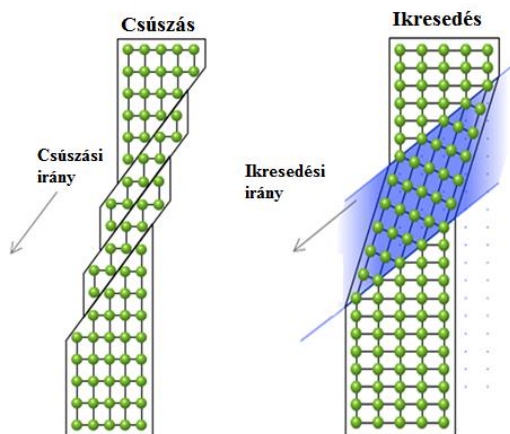


2. ábra: Köbös ausztenit (a) és tetragonális martenzit (b) kristályszerkezete Ni_2MnGa -ban [26]

- Diffúzió nélküli allotróp átalakulás, kooperatív atommozgás segítségével megy végbe.
- Térfogatváltozással jár.
- Felületi relief kialakulása kíséri.

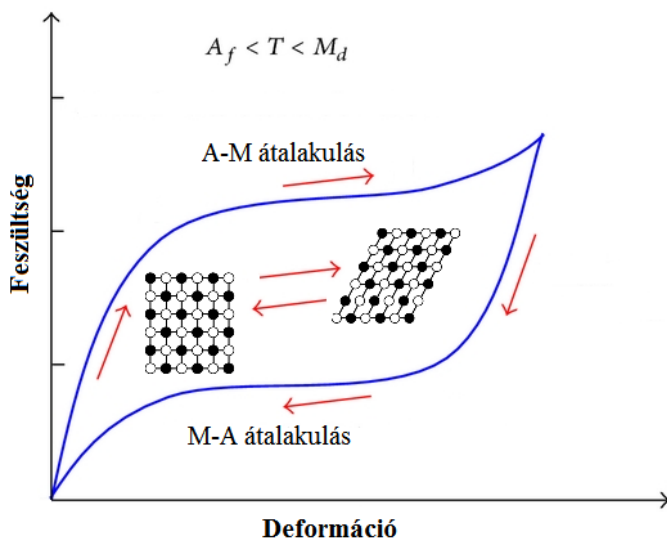
A 2. ábrán látható az ausztenit és a martenzit fázis kristályszerkezete Ni_2MnGa -ban (a séma a többi alakmemória ötvözetben is nagyon hasonló). Az ausztenit-martenzit fázisátalakulás során a kiindulási köbös szerkezet torzulása figyelhető meg. A kristályszerkezet deformációja feszültséget gerjeszt a rácson, ezt a jelenséget Bain-feszültségnek nevezzük. A martenzites átalakulás során általában, az eredeti minta

alakkenyszere miatt (amit a még át nem alakult ausztenit fázis diktál), nem tud a teljes minta a megkívánt alakváltozásával relaxálni. Rendszerint rácsinvariáns csúszással (rétegződési hibák kialakulásával) vagy ikerképződéssel megy végbe a relaxáció, ahogyan az a 3. ábrán látható. Az ikerképződés akkor lehet preferált a csúszással szemben, ha [28]:



3. ábra: Rétegződési hibák kialakulása és az ikresedés sematikus ábrája [27]

- Alacsony a kristályszimmetria, így kevés csúszási sík létezik (az alakmemória ötvözetek martenzites fázisában általában ez a helyzet).
- Alacsony a hőmérséklet. Az ikresedéshez tartozó kritikus feszültség független a hőmérséklettől, míg a rácsinvariáns csúszás esetén a kritikus feszültség a hőmérséklet növekedésével csökken.
- Nagy a deformációsebesség. Az ikresedés a rövidtávú atommozgások miatt hangsebességgel tud végbemenni, ellentétben a csúszási síkok kialakulásával.



4. ábra: A szuperelasztikus viselkedés bemutatása feszültség-deformáció diagramon [29]

A martenzites átalakulás végbemehet a hőmérséklet csökkentésén kívül mechanikai feszültség hatására is. Adott hőmérsékleten létezik egy kritikus feszültség, amely felett az ausztenit kristályrács martenzitté való deformálódása elindul. A mechanikai feszültség által indukált martenzitben csak a külső terhelés által preferált orientációjú ikervariáns található meg. Ezt a jelenséget az irodalomban gyakran szuperelasztikus viselkedésnek (SE) nevezik, mert az ausztenit kristályrács terhelés hatására nagymértékű deformációt szenved az ausztenit-martenzit átalakulás során, azonban a deformáció teljesen reverzibilis, és a feszültség levétele után az eredeti alakot visszanyerjük, ahogyan az a 4. ábrán is látható. Természetesen teljes alakvisszanyerés csak abban az esetben lehetséges, ha a martenzites átalakulás befejeződése után a feszültséget nem növeljük tovább, mert ez esetben a martenzit rács irreverzibilis plasztikus deformációt szenved, ami a feszültség levétele és a martenzit-ausztenit visszaalakulás után is megmarad. A szuperelasztikus viselkedés az $A_f < T < M_d$ hőmérséklet-tartományban figyelhető meg, ahol M_d az a hőmérséklet, ami felett már a kiindulási ausztenit fázis plasztikusan deformálódik az ausztenit-martenzit átalakulás beindulása előtt, A_f

pedig az a hőmérséklet, amelyen az ötvözet már 100 %-ban ausztenites fázisban van [30].

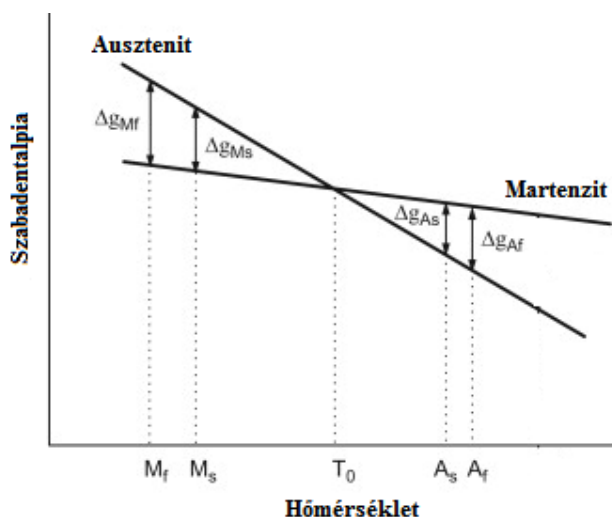
A martenzites átalakulások az alakmemória ötvözetek családjában a kinetikát tekintve általában atermikusak (termoelasztikus martenzit modell). Ez azt jelenti, hogy a keletkező martenzit mennyisége csak a hőmérséklettől függ, az időtől független, az átalakulás során a termikus fluktuációk nem játszanak szerepet. A kooperatív atommozgás nagyon gyorsan játszódik le, így időfüggő jelenségek nem lépnek fel. Az elmúlt évtizedben azonban izoterm (időfüggő) effektusokat is megfigyeltek bizonyos alakmemória ötvözetekben [31,32].

2.2.2. A martenzites átalakulás termodinamikája

A szabadentalpiát (ami az angolszász irodalomban főleg Gibbs-féle szabadenergiaként ismert) mint állapotfüggvényt az alábbi egyenlettel definiálhatjuk, ahol H az entalpia, T a hőmérséklet, S pedig az entrópia:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Mint ahogyan az a termodinamikából ismert, állandó nyomáson és hőmérsékleten a szabadentalpia változása szabja meg a spontán folyamatok irányát. Az ausztenit és a martenzit fázis szabadentalpiáját a hőmérséklet függvényében az 5. ábra mutatja. A két görbe metszéspontja a T_0 egyensúlyi átalakulási hőmérséklet, ebben a pontban a két fázis szabadentalpiája azonos. A fázisátalakulás azonban egyik irányban sem indul meg ezen a ponton, az alakmemória ötvözetek tipikusan hiszterézis viselkedést mutatnak [33,34]. Ennek az az oka, hogy az átalakulás elindulásához a szabadentalpia-különbségnek a két fázis között kellően nagynak kell lennie ahhoz, hogy fedezni tudja az átalakulást közben fellépő disszipatív energiaveszteségeket és az anyagban tárolódó rugalmas energiát. A rugalmas energia a szerkezet-átalakulási deformációkból ered: lényegében a minta belsejében keletkező martenzit magok rugalmas tereinek átlapolásából felépülő mechanikai feszültséghez tartozó energiát jelenti. A disszipatív energia pedig első közelítésben a két fázist elválasztó határfelületek súrlódásos mozgásával magyarázható [35].



5. ábra: Az ausztenit és martenzit fázis szabadentalpia görbéi [36]

A hiszterézis szélességét az irodalomban M_s , M_f illetve A_s és A_f értékekkel szokás leírni. Az M_s azt a hőmérsékletet jelenti, amikor hűtés során először megjelenik a martenzit fázis, M_f pedig ahol tovább hűtve a mintát az ausztenit fázis eltűnik. Az A_s ennek analógiájára fűtés során az a hőmérséklet, ahol az ausztenit fázis megjelenik, A_f pedig ahol az átalakulás befejeződik.

Az egyensúlyi átalakulási hőmérséklet az elméleti leírásokban és modellekben fontos szerepet tölt be, azonban a kísérleti adatokból meghatározni igen nehéz. A 70-es években az alábbi egyszerű képletet vezették be a T_0 becslésére [37]:

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (2)$$

A (2)-es egyenlet bevezetése óta bebizonyították [38], hogy ez az egyszerű átlagolás szigorúan véve csak akkor ad helyes eredményt, ha a rugalmas energiatag elhanyagolható. Ez általában nem igaz az alakmemória ötvözetekre, így itt speciális kísérleti körülményekre van szükség (pl. egykristályban egyetlen határfelület mozgásával megvalósuló átalakulást létrehozva [38]) a T_0 pontos meghatározásához.

Csoportunk korábban kidolgozott egy modellt, melynek alapján a differenciális pásztázó kalorimetrikus (DSC) mérésekből a disszipatív és rugalmas energiatagokat meg lehet határozni [39]. A disszipatív

energiába beleérttem a nukleációs energiát is, mivel ez a DSC mérések alapján nem választható el a sűrűdásos energiavesztéstől, mert mindkét mennyiség pozitív előjellel van jelen az átalakulás mindkét irányában [39]. A rugalmas energia az ausztenit-martenzit átalakulás során pozitív, ebben az irányban épül fel a feszültségtér a martenzit magok növekedésével párhuzamosan. Fűtés során ez az energia relaxálódik, így negatív előjellel szerepel az egyenletekben. A modell alapján a hűtés és fűtés során mérhető hőmennyiségek az alábbi kifejezésekkel írhatóak fel (ahol a h és f indexek a hűtésre illetve a fűtésre utalnak):

$$Q_h = \Delta U + E + D \qquad Q_f = -\Delta U - E + D \quad (3)$$

A fenti egyenleteket kombinálva:

$$Q_f - Q_h = -2\Delta U - 2E \qquad Q_f + Q_h = 2D \quad (4)$$

A (3)-as és (4)-es egyenletekben szereplő ΔU a látens hő, amely az egyensúlyi átalakulási hőmérséklet ismeretében $\Delta U = T_0 \Delta S$ úton számolható (ΔU és $\Delta S = S_M - S_A$ hűtésre negatív: a martenzit fázis entrópiája kisebb, amit az 5. ábra is szemléltet).

Az átalakuláshoz tartozó entrópiaváltozás a DSC mérések által szolgáltatott Q/T görbék kezdeti és befejező hőmérsékletek közötti integrálásával kapható meg.

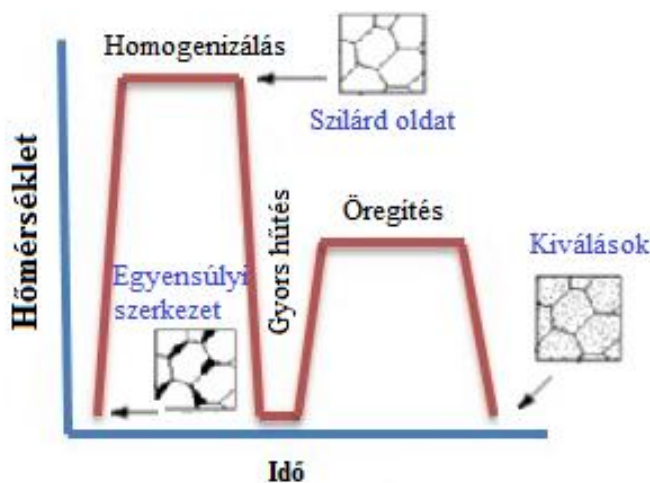
A (3)-as és (4)-es egyenletek szigorúan véve csak akkor igazak, ha a rugalmas és disszipatív energia abszolútértéke az átalakulás két irányában megegyezik, ami egyben azt is jelenti, hogy az ausztenit és martenzit fázis nukleációja nem különbözik. Amint azt a 4. fejezetben látni fogjuk, általános esetben egyik fenti feltétel sem teljesül, és a leírás során tovább kell majd lépünk ezen az egyszerűsített képen.

2.2.3. A γ -fázisú kiválások szerepe

Különböző irreverzibilis folyamatok eredményeként az alakmemória ötvözetekben a ciklusszám növekedésével fokozatosan csökken a szakítószilárdság, így a felhasználási lehetőségek korlátozottak a korai tönkremenetel miatt (persze egy alakmemória

ötvözetből készült kapcsoló várható élettartama még így is bőven meghaladja egy bimetál kapcsoló élettartamát). A martenzit-auszenit átalakulást kísérő átalakulási feszültség értéke lokálisan meghaladhatja az ötvözetre jellemző kritikus feszültség értékét, ami képlékeny deformáció megjelenéséhez és így végső soron ciklikus degradációhoz vezethet [40].

A ciklikus degradációt általában termomechanikai kezelésekkel igyekeznek csökkenteni [41]. Ez lehet egy hidegalakítás, ami alakítási keményedést okoz a képlékeny deformáció során fellépő diszlokáció-sűrűség növekedés miatt [42]. Egy másik lehetőség, hogy nagymértékű képlékeny alakítással (általában könyöksajtolással) finomszemcsés szerkezetet hozunk létre, melynek a szilárdsága jelentősen nagyobb a nagyszemcsés anyagétól (nano-keményedés) [43]. Ekkor persze általában az alamemória effektus csökken az irányátlagolódás miatt.



6. ábra: Kiválásos keményedés folyamata

Egy további lehetőség a kiválásos keményedés, melynek folyamata a 6. ábrán látható. Magas hőmérsékletű hőkezeléssel homogenizáljuk az ötvözetet, majd gyors hűtéssel túltelített szilárd oldatot hozunk létre. Ezután egy öregítési lépés következik, melynek eredményeképpen kialakul a kiválásokat tartalmazó szerkezet. A minta szerkezete, azaz a kiválások mérete és eloszlása, függ az öregítő hőkezelés hőmérsékletétől és idejétől.

Az általam vizsgált minták γ -fázis kiválásokat tartalmaznak, melynek hatására az ötvözet szilárdsága jelentősen megnő, így elkerülve azt, hogy az átalakulási feszültség akár lokálisan is meghaladja a kritikus feszültség értékét [44]. Ráadásul ezt egykristály állapotban is meg lehet valósítani. Ennek következtében a ciklikus stabilitás lényegesen nagyobb, mint a kiválásokat nem tartalmazó homogén ötvözetben. A gyakorlati alkalmazások szempontjából a nagyszilárdságú ötvözetek különösen hasznosak, hiszen sokkal nagyobb terhet tudnak a fázisátalakulás során mozgatni, mint a hagyományos alakmemória ötvözetek.

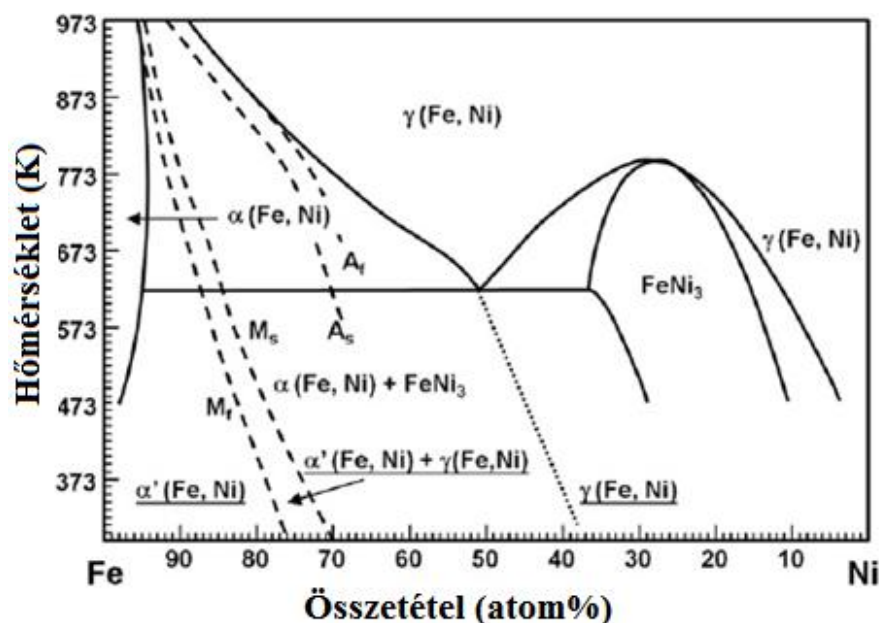
2.2.4. Fázisviszonyok NiFeGaCo ötvözetekben

Az SMA-k között először 1991-ben hoztak létre γ -fázis kiválásokat NiAl alakmemória ötvözetben szilárdságnövelés céljából [45]. Ahhoz azonban, hogy a mikroszerkezetet kézben tudjuk tartani (ami elengedhetetlen az optimális tulajdonságok eléréséhez), a fázisviszonyok pontos ismerete szükséges. Illusztrációként a 7. ábra mutatja a FeNi ötvözet állapotábráját. Már ez a kétalkotós fázisdiagram is elég összetett, a jelenleg intenzíven kutatott alakmemória ötvözetek pedig legalább 3-4 komponenst tartalmaznak.

Három vagy több komponens esetén már nem lehet egy egyszerű kétdimenziós fázisdiagramot felrajzolni, mivel minimum három független változó (két összetétel valamint a hőmérséklet) befolyásolja a fázissszerkezetet. Három komponensre állandó hőmérsékleten háromszög-diagram segítségével lehet a fázisviszonyokat szemléltetni. A fázisok azonosítására és a kistályszerkezetük meghatározására a leggyakrabban használt módszer a röntgendiffrakció.

Az általam vizsgált NiFeGaCo ötvözetekben az ausztenit fázis rendezetlen B2 vagy rendezett L2₁, a martenzit fázis pedig L1₀ vagy modulált 10M/14M szerkezetű. Az ausztenit fázis rend-rendezetlen átalakulása 973-978 K tartományban van [44]. A magas hőmérsékletű hőkezelés után általában még egy alacsonyabb hőmérsékletű öregítésre is szükség van a rendezett fázis kialakulásához [12]. Ezzel az öregítő hőkezeléssel γ - és γ' - fázis kiválásokat is létre lehet hozni. A γ -fázis A1

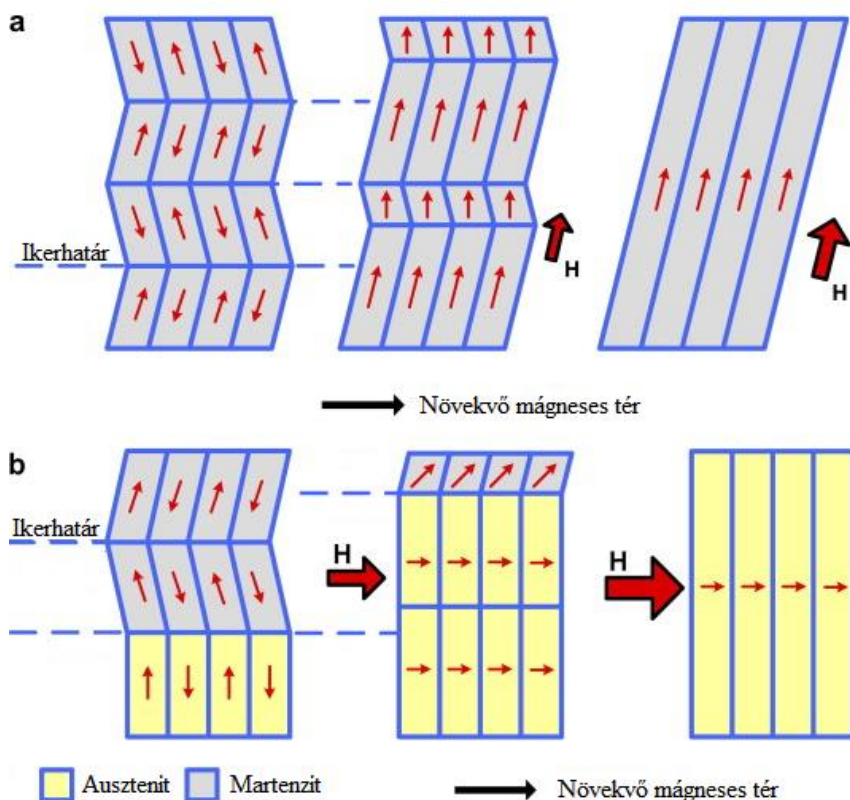
(rendezetlen fcc) a γ' - fázis pedig $L1_2$ kristályszerkezetű. A γ -fázis a mátrixhoz képest Ga-ban szegény és Fe-ban és Co-ban gazdag [46,47]. Egy rövid idejű, magas hőmérsékletű hőkezeléssel nagyméretű γ -fázis kiválásokat lehet a mintában létrehozni, melyek tűs szerkezetűek és irányítottan növekednek. Ez B2 szerkezetű mátrix esetén azt jelenti, hogy a γ - és γ' - fázis kiválások az $\langle 111 \rangle_{B2}$ orientációt preferálják [48].



7. ábra: NiFe kétalkotós fázisdiagram [49]

2.2.5. Mágneses alakmemória effektus

A mágneses alakmemória ötvözetek (FSMA, ferromagnetic shape memory alloys) képesek külső mágneses tér hatására deformációt szenvedni, majd a tér kikapcsolása (vagy a tér irányának megváltoztatása) után az eredeti alakjukat visszanyerni. Ezeknek az anyagoknak legalább az egyik fázisa (ausztenit/martenzit) ferromágneses és a kristályszerkezet és a doménszerkezet között van egy, az anyagtípustól függő erősségű un. magnetoelasztikus csatolás [50,51]. A mágneses tér által kiváltott alakváltozás kétféle úton mehet végbe, variáns-átrendeződéssel (martenzites állapotban) vagy fázisátalakulással, ahogyan az a 8. ábrán látható.



8. ábra: Mágneses tér által kiváltott variáns-átrendeződés (a) és fázisátalakulás (b) [52]

Az első esetben az ikerszerkezet-átrendeződésének oka a mágneses anizotrópia, aminek következtében a mágneses tulajdonságok függenek a kristálytani irányoktól. A kiindulási multivariáns szerkezetben a mágneses domének nagyrésze a könnyű mágnesezési irányban áll. Ez a könnyű irány azonban a különböző orientációjú variánsokban természetesen eltérő. Ha a mintára elég nagy külső teret kapcsolunk, a domének elkezdnek a tér irányába átrendeződni, ami a magnetoelasztikus csatolás miatt kiváltja a variánsok átrendeződését is, és végül egy monovariáns szerkezet alakul ki, melyben a könnyű mágnesezés iránya megegyezik a külső tér irányával. Ez a folyamat akkor tud végbemenni, ha a kristályban nagy az anizotrópia-energia és könnyen mozognak az ikerhatárok [53].

A második esetben a külső mágneses tér jelenléte fázisátalakulást indukál az ötvözetben. Ez nyilván akkor lehetséges, ha az ausztenit és a martenzit fázis mágnesezettsége különbözik. A folyamat hajtóereje a Zeeman-energia valamint a mágneses anizotrópia energia. A kettő összegének fedeznie kell a fázisfront mozgatásához szükséges energiát ahhoz, hogy a fázisátalakulás végbemenjen [54]. A Zeeman-energia arányos a külső mágneses térrel, valamint a két fázis mágnesezettségének különbségével. Tehát akkor várható ez a mechanizmus, ha nagy teret alkalmazunk és/vagy az ausztenit és a martenzit fázis mágnesezettsége nagyon különbözik (az ilyen anyagokat metamágneses ötvözeteknek nevezik). A mágneses anizotrópia energiával ellentétben azonban a Zeeman-energia nem függ az orientációtól, ami lehetővé teszi például polikristályos anyagok alkalmazását külső térrel kapcsolható aktuátorokként [55,56].

A mágneses alakmemória anyagokat az MFIS (magnetic field induced strain, mágneses tér által kiváltott deformáció) értéke alapján minősítik. Ni_2MnGa egykristály ötvözetben variáns-átrendeződés esetén az MFIS értéke 10% körül van [57].

Ha a mágneses tér által kiváltott fázisátalakuláshoz vagy ikerszerkezet-átrendeződéshez egy adott ötvözet esetén túl nagy mágneses teret kellene alkalmazni (nem ritkák az olyan FSMA ötvözetek ahol a kritikus tér értéke néhány Tesla nagyságú, ami laboratóriumban előállítható, de az alkalmazások során nyilván megvalósíthatatlan), akkor megfelelő irányú külső mechanikai terhelést (feszültséget) adhatunk a mintára, ami az átalakuláshoz szükséges mágneses tér nagyságát csökkenti [52,58-60]. Ennek oka, hogy a két fázis szabadenergia különbségében mind a külső feszültség térhez, mind a mágneses térhez tartozó rugalmas illetve mágneses energia járulékok jelen vannak, és megfelelő irányú feszültség segítheti a fázisátalakulást. Martenzites állapotban pedig az ikerszerkezet átrendeződését (a variánsok átfordulását) segítheti a megfelelő irányban alkalmazott külső feszültségtér. Ha 8 MPa konstans kompresszív terhelés párhuzamos a mágneses tér irányával, akkor szobahőmérsékleten $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (at %) ötvözetben az MFIS értéke 8,5%, a kritikus tér értéke pedig 1 T-ra csökken [61], ami alapján nem sokban marad el a modellanyagként

szereplő Ni_2MnGa -tól, miközben a mechanikai tulajdonságai sokkal jobbak.

2.3. Zajmérések alakmemória ötvözetekben

A martenzit/ausztenit átalakulás során a fázishatár szakaszosan mozog. A szakaszos mozgás úgynevezett lavinákat eredményez, amelyek a rendszer vezérelt átalakulás közbeni metastabil állapotok közötti ugrásainak eredményei. A martenzites átalakulások során ezeket a metastabil állapotokat elválasztó energiagátak nagyok, ezért az átalakulás kinetikája atermikus [62]. Ezt a típusú vezérelt elsőrendű fázisátalakulást, amely metastabil állapotok sorozatán keresztül valósul meg, általában a karakterisztikus idő- és méretskálák hiánya jellemzi.

Ez a jelenség lavina kritikusságként ismert az irodalomban és hatványtörvény-viselkedés kíséri. Ez azt jelenti, hogy a mért paraméterek statisztikus eloszlása az alábbi alakot követi:

$$P(Y) = c_Y Y^{-t} \quad (5)$$

A fenti egyenletben a c_Y konstans, és Y lehet a jel amplitúdója, energiája vagy időtartama, ekkor a hozzájuk tartozó kitevők rendre α , ε illetve τ . Ezen kitevők azonban nem függetlenek egymástól, a köztük levő kapcsolatot az alábbi skálaszabály adja meg, ahol z és χ skálaparaméterek [63]:

$$\alpha - 1 = z(\varepsilon - 1) = \chi(\tau - 1) \quad (6)$$

A két skálaparaméter nem független egymástól, köztük az alábbi egyenlet teremti meg a kapcsolatot:

$$z = 2 + 1/\chi \quad (7)$$

Ennek az oka, hogy a csúcenergia értéke arányos az amplitúdó négyzetével és az időtartammal, továbbá $E \sim A^2$ és $A \sim T^\chi$, így:

$$E \sim A^2 T \sim A^{2+1/\chi} \quad (8)$$

A kísérleti eredményeket leggyakrabban azonban nem az (5)-ös egyenlet írja le a legjobban, hanem annak egy exponenciális levágási taggal módosított változata. A rendszer véges mérete ugyanis meghatározza az adott zajparaméter maximális értékét, így pl. tetszőlegesen nagy amplitúdójú elemi eseményt sosem fogunk detektálni.

A kritikus viselkedésre a természetben számtalan példát találhatunk (földrengések, törések, neurotranszmitterek, csoportdinamika, stb), így számos publikáció foglalkozik az elméleti leírással valamint a kísérleti adatokhoz való illesztéssel, nyilván különös tekintettel az emberi életet veszélyeztető földrengésekre [64-67]. Fontos megemlíteni, hogy amennyiben a fázisátalakulást hőmérséklet, feszültség vagy mágneses tér alkalmazásával váltjuk ki, akkor a jelenséget meg kell különböztetni az önszerveződő kritikus viselkedéstől. Vezérelt kritikusság esetén a rendszer jellemző paraméterei függhetnek a vezérlés módjától és sebességétől.

A kritikus viselkedés és a skála-invariancia nagyon fontos következménye, hogy a különböző rendszerekben megfigyelhető zajok összekálázhatók, ha azonos univerzalitási osztályba tartoznak. Egy osztályon belül a hatványkitevő nem függ sem a rendszer mikroszkopikus sem a makroszkopikus jellemzőitől. Az elméleti kutatások ráadásul azt jósolják, hogy nagyon kevés univerzalitási osztály lehetséges, így gyakorlatilag bármilyen rendszer viselkedése előre jelezhető ezek ismeretében [68]. Ennek fényében a hatványkitevők meghatározása a mérési adatokból központi szerepet tölt be a saját kutatásomban is.

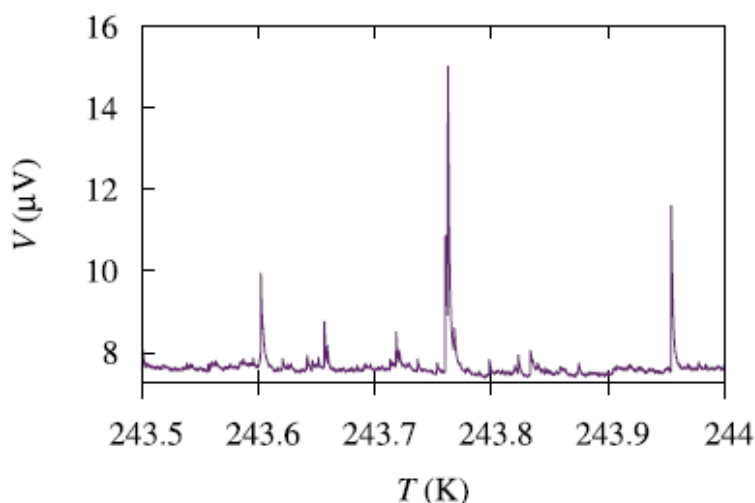
A statisztikus analízis szempontjából további érdekes paraméter lehet a jelek közötti átlagos várakozási idő. Kutatócsoportunk megmutatta, hogy alakmemória ötvözetekben akusztikus és mágneses zaj esetén a várakozási idő eloszlás eltér a független eseményekre vonatkozó Poisson-eloszlástól és hatványtörvényt követ [69]. Ebből levonhatjuk azt az egyébként nem meglepő következtetést, hogy az akusztikus és mágneses lavínakat alkotó események nem függetlenek egymástól.

A továbbiakban bemutatom az általam vizsgált zajjelenségeket. Ezeken túl egyéb zajmérési eljárások is léteznek (optikai, dinamikus

mechanikai analízis, stb.) melyek esetén a detektált zaj más fizikai mennyiség változásához kapcsolódik (felületi relief szerkezete, veszteségi modulus) ám ezekkel részletesebben ezen dolgozat keretein belül nem foglalkozom [70,71].

2.3.1. Termikus zaj

A termikus méréseket differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) végeztem. A módszer lényege, hogy van egy üres, valamint egy a mintát tartalmazó kemencénk és mindkettőt fűtjük adott sebességgel. Azt a teljesítménykülönbséget mérjük, ami ahhoz szükséges, hogy a két kemence hőmérséklete pontosan megegyezzen. Ha a mintát tartalmazó kemencében a hőmérséklet növelésének hatására exoterm reakció játszódik le, akkor a kemencét kívülről már kevésbé kell melegíteni, endoterm reakció esetén pedig nyilván nagyobb teljesítmény szükséges az üres kemencéhez képest.



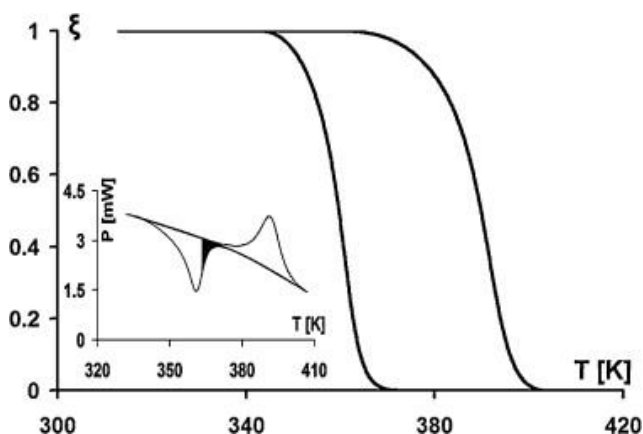
9. ábra: Termikus zaj CuZnAl alakmemória ötvözetben [78]

Termikus zaj mérésekor, az átalakulás szakaszos jellege miatt, lassú hűtés során a szokásos burkológörbe felhasadhat, és a DSC-csúcs egyedi keskeny csúcsokra esik szét. Lassú hűtés alatt a szokásos ~ 10 K/min sebességgel végzett mérésektől minimum két nagyságrenddel lassabb méréseket értek. A gyors DSC méréseket

gyakran használják alakmemória ötvözetekben a martenzit-ausztenit átalakulás vagy a rend-rendezetlen átalakulás vizsgálatára [72-76], azonban a lassú hűtés során mérhető termikus zajt csak néhány kutatócsoport vizsgálja [77-79].

Egy kínai kutatócsoport beszámolt gyors, 10 K/min sebességgel végzett méréseknél is csúcsfelhasadásról polikristályos NiFeGaCo mintákon, azonban ők ezt a martenzites átalakulás utáni intermartenzites átalakulásokkal magyarázzák [80]. Ez azt jelenti, hogy a martenzit fázis kristályszerkezete további hűtés hatására megváltozik. Ezt a kristályszerkezet-változást röntgendiffrakcióval követték és így azonosították be az egyes csúcsokhoz tartozó folyamatokat.

A lassú mérések esetén az egyedi csúcsok a metastabil állapotok közötti egy-egy ugráshoz tartozó energia-járulékok. A termikus zaj esetén konkrétan zajként egy adott térfogathányadnyi ausztenit martenzitté alakulását kísérő látens hő mérjük. A 9. ábra egy ilyen mérés eredményét mutatja CuZnAl ötvözetben. Az ábrán látható, hogy az átalakulás viszonylag szűk hőmérséklet-tartományban, de sok elemi lépésben megy végbe.



10. ábra: Hiszterézis görbe számítása a DSC mérésből [81]

A kalorimetrikus mérésekből adott T hőmérsékleten az átalakult martenzit-hányad (ξ) az entrópiának a kezdeti hőmérséklettől T -ig tartó határozott integrálja segítségével számítható, ahogyan azt a 10. ábra és a (9)-es egyenlet is szemlélteti.

$$\xi^h = \frac{A_{M_s-T}}{A_{M_s-M_f}} = \frac{\int_{M_s}^T dQ/T}{\int_{M_s}^{M_f} dQ/T} = \frac{\int_{M_s}^T dQ/T}{\Delta S} \quad (9)$$

A számításhoz szükséges egy normalizációs faktor, hogy a martenzit hányad 0-1 között változzon, ami a kezdeti és befejező hőmérsékletek között vett teljes integrál értékével adható meg (ami megfelel az átalakuláshoz tartozó entrópiának). A hiszterézis görbék alakja és területe összefüggésbe hozható az átalakulás során fellépő rugalmas és disszipatív energia-járulékokkal, ahogyan azt a 2.1.2. fejezetben is említettem. A disszipatív energia a hiszterézis görbe területéből számítható, a rugalmas energia-járulék pedig a ξ -T görbe meredekségével van összefüggésben. Amennyiben a rugalmas energiavesztés elhanyagolható mértékű, a hiszterézis görbe szárai meredeken emelkednek, és az egyensúlyi átalakulási hőmérséklet a (2)-es egyenlet alapján számítható.

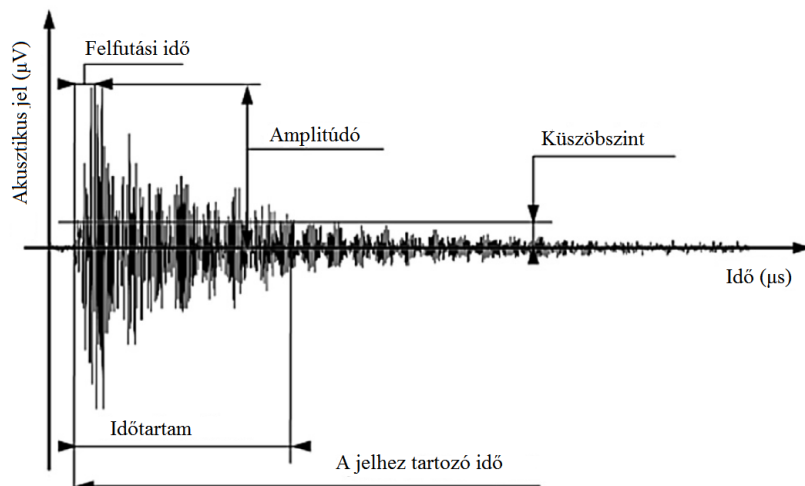
2.3.2. Akusztikus zaj

Az akusztikus emissziót elterjedten alkalmazzák mechanikai igénybevétel hatására bekövetkező tönkremenetel vizsgálatára, illetve a törés előrejelzésére különböző anyagcsaládok esetén [82-84].

Az akusztikus emisszió a martenzites átalakulások során egy lehetséges út a rendszer számára a rugalmas energia disszipálására. A lavinák a lokális feszültségtér hirtelen változásaihoz kapcsolódnak, melynek eredményeképpen nagyfrekvenciájú hanghullámok generálódnak. A 11. ábra egy egyedi akusztikus jelet mutat. Ahogyan a 11. ábrán látható, az egyedi jel alakja nagyban különbözik a termikus zaj esetén látottaktól, de ennek oka a hanghullámok természetéből illetve a méréstechnikából fakad.

Egy spanyol kutatócsoport különböző elméleti jóslatok alapján arra a következtetésre jutott, hogy a martenzit-ausztenit átalakulás során mérhető akusztikus zaj kritikus exponensei a martenzit fázis szimmetriájától függően univerzalitási osztályokba sorolhatók. Az 1. táblázatban feltüntettem a különböző univerzalitási osztályokhoz tartozó kitevőket [63]. Azonban számos publikáció található az

irodalomban arra vonatkozóan, hogy a kísérletileg meghatározott kritikus exponensek egyéb paraméterektől is függnének (vezérlő sebesség, összetétel, sebesség/deformáció-kontrollált vezérlés, stb.) [62,85].



11. ábra: Egy tipikus akusztikus jel

Az ausztenit-martenzit átalakuláson túl martenzit fázisban a variánsszerkezet átrendeződése is akusztikus emisszióval járhat. Ez esetben nincs fázisátalakulás, így DSC-jel nem kíséri az effektust. A variánsszerkezet átrendeződését külső terhelő feszültséggel vagy mágneses alakmemória ötvözet esetén külső mágneses térrel is lehet indukálni [86-88]. Ez azzal a következménnyel jár, hogy hűtés során, amikor a martenzit fázis nukleálódik a detektált események bizonyos hányada tartozhat a martenzit tűk átrendeződéséhez.

Martenzit szimmetria	α	ε
Monoklin	3.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2
Ortorombos	2.4 ± 0.1	-
Tetragonális	2.0 ± 0.3	1.6 ± 0.1

1. táblázat: Martenzit szimmetrián alapuló univerzalitási osztályok [63]

Bizonyos indikációk találhatók az irodalomban arra vonatkozóan, hogy az alakmemória ötvözetekben tapasztalható kritikus

viselkedés függ a ciklusszámtól, és a meghatározható hatványkitevők a ciklusszám növelésével csökkennek [89]. Ez azonban csak egy bizonyos ciklusszámig igaz ($n \approx 10$), ami felett a kritikus viselkedés stabillá válik, és a kitevők nem változnak tovább. Bár a ciklusszám-függést direkt módon nem vizsgáltam, az összes, a dolgozatban bemutatott mérést az úgynevezett szubkritikus tartományon túl végeztem.

2.3.3. Mágneses zaj

Mágneses zaj alatt az irodalomban egyaránt értik a klasszikus Barkhausen-zajt, melyet a külső tér lassú változtatásával váltunk ki a mintában, valamint a fázisátalakulás közben a két fázis eltérő doménszerkezete és az ikerhatármozgás miatt emittált mágneses zajt [16,90,91]. A dolgozat további részében én mágneses zaj alatt a termikusan indukált martenzit-ausztenit átalakuláshoz tartozó zajcsomagot fogom érteni és ezt egyértelműen megkülönböztetem a Barkhausen-zajtól, mivel teljesen más folyamatról van szó. A Barkhausen-zaj mérés során az alakmemória ötvözet egyik fázisának mágneses tulajdonságaitól függ a mért zaj, egész konkrétan a mágnesezési görbén levő apró lépcsőket mérjük zajként. A szerkezet-átalakuláshoz kapcsolódó mágneses zaj mérésekor a detektált események az ausztenit-martenzit fázisátalakulást (vagy a variáns-átrendeződést) kísérő doménszerkezet-átrendeződéshez kapcsolódnak és fázisátalakulás esetén mindkét fázis mágneses tulajdonságai befolyásolják.

A mágneses jelek detektálásához egy tekercset teszünk a minta köré. A mágnesezettség lokális változása a mintában feszültség-impulzusokat generál a tekercsben, így detektálható a doménszerkezet átrendeződése. A jel/zaj viszony javításához különböző szűrőket és erősítőket lehet alkalmazni.

Jelenleg a lavina kritikus viselkedés vizsgálata mind elméleti mind kísérleti oldalról intenzíven kutatott terület, és az elméleti leírások tesztelésére már nem csak a kritikus exponenseket lehet használni, hanem olyan új paramétereket is, mint például a terület-időtartam görbe meredeksége (γ) [92,93]. Szintén az elmúlt pár évben terjedt el a lavina

alak analízis is, melynek során adott méretű lavinák normalizált alakját vizsgálják. Az analízis során azt nézik, hogy különböző méretekre mennyire skálázódnak össze az alakok, illetve mennyire tér el az átlagos alak az elméletileg jószolt görbétől [68,94].

Az ideális minta mágneses zaj méréséhez egy hosszú vékony szál, aminek a hossziránya a külső tér irányára párhuzamos. Hosszú mintára azért van szükség, mert az exponenciális levágás a minta hosszával arányos, a kis keresztmetszet pedig az örvényáramú veszteség csökkentése miatt ajánlott. A jelenlegi trend a Barkhausen-mérés kivitelezése fémes vékonyréteg mintákon, ahol a fenti hatások csökkenthetők [95]. A saját kutatásom szempontjából a vékonyréteg előállítása NiFeGaCo ötvözetből kettős kihívást jelentene, először is az alakmemória funkciót a porlasztott rétegnek is tudnia kellene, másodszor pedig egykristály réteg előállítására kellene törekedni.

3. Kísérleti módszerek és anyagok

A doktori disszertációm keretében vizsgált mintákat a Tomski Egyetemen való együttműködés keretében kaptuk. A $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (at %) összetételű egykristály minták Bridgman-eljárással készültek. Ellenőrző méréseink szerint a minták átlagos összetétele megegyezik (± 0.5 at%), nem tapasztalható az előállításból fakadóan koncentráció-különbség. Az egykristály növesztést követően a minták különböző hőkezelési lépéseken estek át a megfelelő γ -kiválások kialakítása céljából. A vizsgált mintákat a 2. táblázatban foglaltam össze, amely tartalmazza mintánként az alkalmazott hőkezelést, a hőkezelés következményeként kialakult γ -kiválások méretét valamint az ausztenit és a martenzit fázisok kristályszerkezetét.

Minta szám	Hőkezelés	γ -kiválások mérete	Martenzit szerkezet	Ausztenit szerkezet
1	nincs	-	$L1_0/10M/14M$	$L2_1$
2	1373 K, 25 min	5-15 μm	$L1_0$ tetragonális	B2
3	1373 K, 25 min, 823 K, 30 min	5-15 $\mu\text{m}+$ 150-300 nm	$L1_0/10M/14M$	$L2_1$
4	1373 K, 25 min, 673 K, 60 min	5-15 $\mu\text{m}+$ 5-20 nm	$L1_0/10M/14M$	$L2_1$

2. Táblázat: A vizsgált minták

A mintákat szikraforgácsoló berendezés (Agie Losone-Locarno AM260) segítségével vágtuk méretre a mérésekhez hogy elkerüljük az előkészítés során plasztikus deformáció kialakulását, ami az ausztenit-martenzit átalakulás mechanizmusát befolyásolhatja, így a mérési eredményeket torzíthatja. Az optikai vizsgálatokhoz ezután mechanikai és elektrokémiai úton (foszforsavas közegben) políroztuk a mintát a megfelelően sík felület elérése érdekében.

3.1. A hatványkitevők becslése

A hatványkitevőket egy háromparaméteres hatványfüggvény-illesztéssel határoztam meg:

$$P(x) = ax^{-\beta} e^{\left(-\frac{x}{x_c}\right)} \quad (10)$$

A (10)-es egyenlet egy levágást tartalmazó hatványfüggvényt ír le. A hatványkitevő a β paraméter, a levágáshoz tartozó érték pedig az x_c . A legkisebb négyzetek módszerével történő illesztés azonban nem ad minden esetben kielégítő becslést a hatványfüggvény-viselkedés leírására, így a szakirodalommal összhangban a maximum likelihood módszert (legnagyobb valószínűség elve) is alkalmaztam [96]. A maximum likelihood módszer a parametrikus becsléseknél általánosan használt eljárás, mely során az adott mérési értékekhez az ismeretlen paraméternek (esetünkben a hatványkitevőnek) azt a becslését adjuk, amivel az adott mérési eredmény a legnagyobb valószínűséggel következik be. A becslés során az alábbi gondolatmenetet követjük. Folytonos változó esetén a hatványtörvényt leíró valószínűségi sűrűségfüggvény az alábbi (levágást nem tartalmazó, azaz hatványfüggvény) alakot veszi fel:

$$p(x)dx = Cx^{-\alpha}dx \quad (11)$$

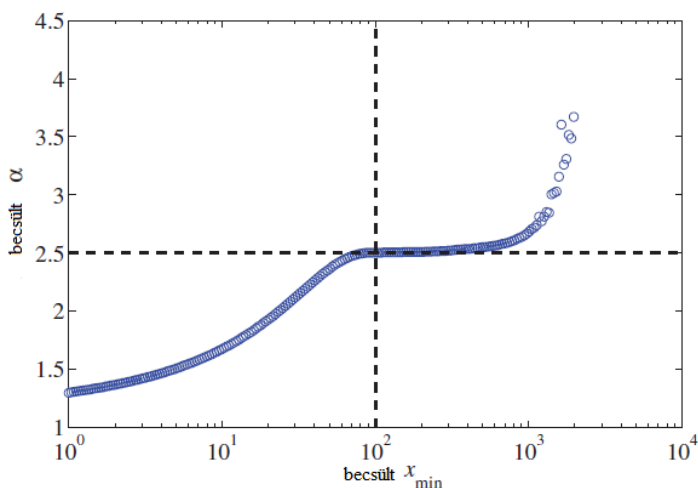
Ez a függvény azonban divergál ha $x \rightarrow 0$, ezért lennie kell egy alsó határnak (x_{min}), amíg a függvényt értelmezni lehet. Ha $\alpha > 1$, akkor x_{min} bevezetésével az alábbi alakra juthatunk:

$$p(x) = \frac{\alpha - 1}{x_{min}} \left(\frac{x}{x_{min}} \right)^{-\alpha} \quad (12)$$

A likelihood függvény felírása és a szélsőérték keresés után azonos átalakításokkal az alábbi eredményt kapjuk a hatványkitevő becsült értékére:

$$\hat{\alpha} = 1 + n \left[\sum_{i=1}^n \ln \frac{x}{x_{min}} \right]^{-1} \quad (13)$$

A számolás során azonban x_{min} értékét adottnak vettük, ám a valóságban ezt a paramétert nem ismerjük. Ráadásul x_{min} értékének megválasztása nagyban befolyásolja a kitevőre kapott becslést is. Ezért a gyakorlatban a likelihood függvény maximalizálását elvégezzük egyre növekvő x_{min} értékekre, majd a kapott kitevő értékeket az x_{min} függvényében ábrázolva a 12. ábrán látható görbéhez hasonló eredményre jutunk. A ML becslés a hatványkitevőre a platóhoz tartozó $\hat{\alpha}$ érték.



12. ábra: Hatványkitevő meghatározása maximum likelihood módszerrel [96]

A disszertációban bemutatott összes hatványkitevő értékét ellenőriztem maximum likelihood módszerrel is.

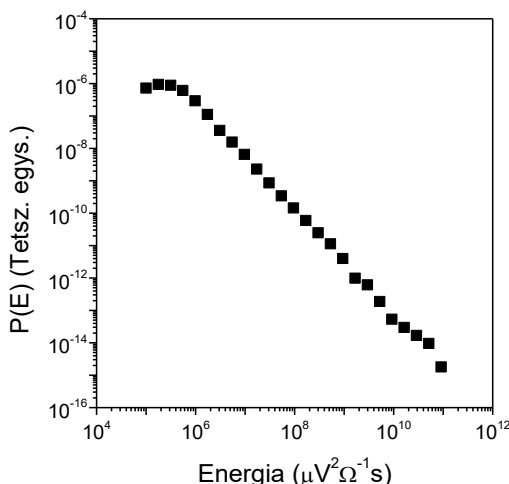
3.2. Differenciális pásztázó kalorimetria

A DSC méréseket egy módosított Perkin Elmer DSC 7 berendezéssel végeztem 10 K/min - 0,1 K/min fűtési sebesség tartományban. Minden különböző hűtési/fűtési sebesség esetén először az adott hűtési sebességre kalibráltam a műszert tiszta indium ($T_{olv} = 156,6$ °C) és gallium ($T_{olv} = 29,8$ °C) olvadáspontja illetve olvadáshője alapján. A mérések és a kalibráció során öblítőgázt nem

alkalmaztam, mert az átalakulási hőmérsékletek ezt nem indokolták. Hűtőközegnek szobahőmérsékletű fagyálló keveréket használtam, és ahol az alacsonyabb átalakulási hőmérsékletek miatt szükséges volt folyékony nitrogénnel fagyasztottam le a hűtőközeget. Ezzel a módszerrel nagyjából $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig tudtam a mintákat kontrolláltan lehűteni. Természetesen a fagyasztás után új kalibrációra volt szükség, amit gallium és desztillált, ioncserélt víz alkalmazásával végeztem.

A DSC-csúcsok viszonylag hosszú lecsengésűek a készülék nagy időállandója miatt, így a pontos statisztikai elemzés érdekében a mérések előtt meghatároztam az időállandót izoterm módban egy rövid lézerimpulzusra adott válasz alapján ($\tau = 6\text{ s}$). Ezen érték használatával levontam az átlapoló csúcsok esetén az előző csúcs járulékát a mért jelből. A kiértékelés előtt a mért DSC-görbéken alapvonal-korrekciót végeztem.

Az akusztikus emisszió szimultán detektálásának megvan az a hátránya, hogy a DSC érzékenysége az egyik kemence megzavarása miatt jelentősen romlik. Az átalakulási hőmérsékletek még így is megállapíthatók, azonban a jel/zaj viszony sokkal rosszabb. Ezért a termikus zaj kiértékeléséhez használt méréseket az akusztikus feltét nélkül végeztem.



13. ábra: Eltérés a hatványfüggvénytől alacsony energiáknál

Az alacsony jelszint miatt mintánként 15 ciklust mértem a megfelelő statisztika eléréséhez. Az alapvonal és időállandó korrekciók

valamint az események összegzése után logaritmikus dobozolást alkalmaztam és a kapott $P(E)$ -E gyakoriság függvényeket logaritmikus skálán ábrázoltam. A logaritmikus dobozolás során a teljes energia-skálát logaritmikus skálán egyforma szélességű szakaszokra osztottam fel, majd megszámláltam, hogy egy-egy tartományban hány darab jel található. Ezután a kapott gyakoriságot ábrázoltam a tartomány közepén vett energia-értéknél. Nagyon kis energia-értékeknél a pontok eltérnek a hatványtörvénytől, ahogyan az a 13. ábrán látható, így a mérési eredmények ábrázolása és az illesztések során ezeket a pontokat nem vettem figyelembe.

3.3. Akusztikus emisszió

Az akusztikus emissziós méréseket a DSC-mérésekkel egyidőben egy Sensophone AED 404 Akusztikus Emissziós Diagnosztikai Berendezés (Geréb és Tsa. Kft.) segítségével végeztem. A DSC mintatartó kemence tetejét kinyitva egy ötvözetlen szénacél hullámvezető tűt (görbületi sugár: $100\ \mu\text{m}$) nyomtunk egy rugós erőkövetítő szerkezet segítségével a mintára, ami az akusztikus jeleket továbbította a piezoelektromos mikrofon felé. A tűs kialakításra a DSC mintatartó hővesztésének minimalizálása, valamint a mikrofon szobahőmérsékleten való tartása miatt volt szükség. A mikrofon felmelegedését azért kell kerülni, mert az érzékenység erősen függ a hőmérséklettől.

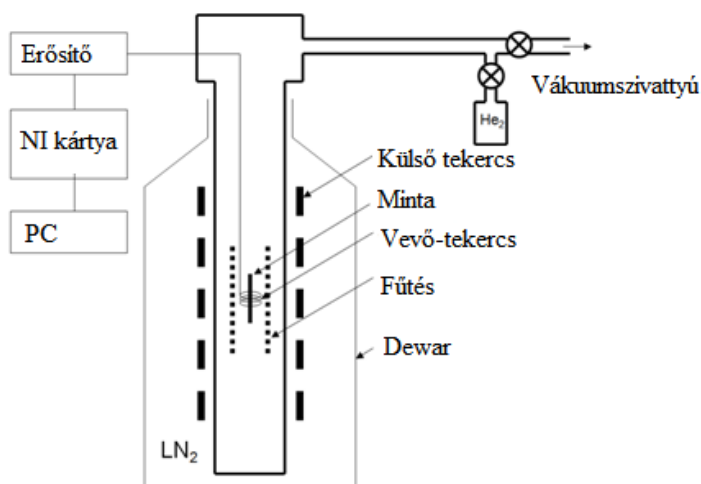
A mérések során az A/D konverter mintavételezési frekvenciája $16\ \text{MHz}$ volt, a sávszűrő pedig a $30\ \text{kHz}$ - $1\ \text{MHz}$ tartományba eső jeleket engedte át. Egy $30\ \text{dB}$ -es előerősítőt és egy maximum $100\ \text{dB}$ -ig állítható logaritmikus erősítőt használtam. A holtidőt, azaz egy egyedi jel detektálása után azt a szakaszt, mely során detektálás nem történik, minden mérésnél nullának választottam.

A mérések során nem a teljes akusztikus jelet rögzítettük, mert az ekkora mintavételezési sebességnél, több óráig tartó mérések esetén nagyon nagy fájlokat eredményezne, hanem az egyedi akusztikus eseményekhez tartozó adatokat (esemény ideje, maximális amplitúdó, időtartam, periódusszám) gyűjtöttük egy fájlba. Az események energiáját egy közelítő számítással határoztam meg az amplitúdó, az

időtartam valamint a periódusszám alapján, ami azt méri, hogy az egyedi jel a teljes időtartama alatt hányszor oszcillált. A mért értékekből rekonstruáltam az eredeti amplitúdó-jelet, majd vettem ennek a függvénynek a négyzetét és kiszámoltam a görbe integrálját. Az eloszlásfüggvények felrajzolásakor itt is logaritmikus dobozolászt alkalmaztam. A DSC mérésekhez képest lényegesen nagyobb eseményszám miatt a dobozszámot is nagyobbra választottam az akusztikus emisszió kiértékelése során.

3.4. Mágneses mérések

A 14. ábrán látható a mágneses emissziós mérésekhez használt berendezés vázlatos rajza. Az egykristályokból hosszú vékony szájakat vágunk majd elektrokémiai úton (foszforsavas közegben) tovább vékonyítottuk őket és feltekercseltük egy 300-as menetszámú tekercssel. A mérés alatt a mintát egy ellenállás-fűtésen alapuló kemencébe tettük, ami a Dewar-edényben található folyékony nitrogénnel együtt a hűtés/fűtés lehetőségét teremtette meg. A hőmérséklet méréséhez egy réz-konstantán (T-típusú) termoelemet rögzítettünk közvetlenül a minta mellé (a vevő-tekercsen kívül a kintről bevitt elektromágneses zaj csökkentése miatt) a szabályozás pedig egy PID-szabályzó segítségével történt.

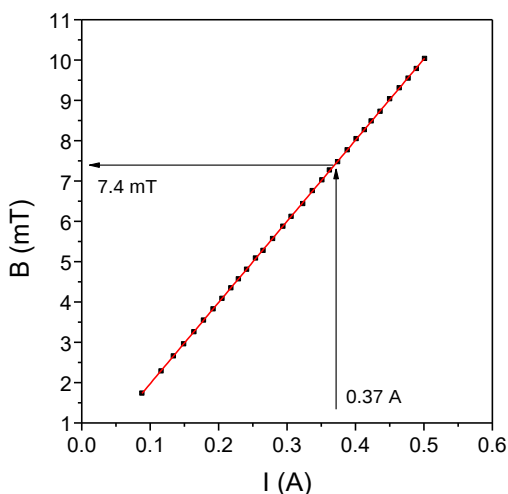


14. ábra: Mágneses emissziós mérési elrendezés

A kemence körül volt egy külső tekercs, aminek a segítségével konstans mágneses teret hozhattunk létre a minta körül. A mágneses tér iránya az elrendezésből adódóan párhuzamos a minta szálirányával. A tekercs gerjesztő áram – mágneses térerősség görbéje a 15. ábrán látható. A mérések során alkalmazott külső gerjesztő áram 0.37 A volt, ami egy 7.4 mT nagyságú teret hozott létre. A külső tekercs hossza lényegesen nagyobb volt a minta hosszánál és a mintát a tekercs közepén helyeztük el, így a mágneses tér valóban homogén volt a minta környezetében (erről előzetes mérésekkel meg is bizonyosodtam).

A mintavételezési frekvencia 5 MHz volt a mérések során, a hűtési sebesség pedig 5 K/min, ami elégnek bizonyult a jelek alapvonali elválasztására. Az elektronikai elemekből adódó torzítások kiküszöbölése végett Wiener-dekonvolúciót [97] végeztem a nyers fájlakon.

A mágneses permeabilitás mérésekhez egy 1 kHz frekvenciájú, 500 mV amplitúdójú szinuszos gerjesztő jelet használtunk. A vevőtekercs menetszáma ez esetben is 300 volt. A permeabilitás mérés alapján a Curie-hőmérséklete a hőkezeletlen 1-es minta ausztenit fázisának 403 K.



15. ábra: A külső tekercs gerjesztő áram-térerősség görbéje

A mágnesezési görbék méréséhez házilag épített vibrációs magnetométert alkalmaztunk. A mintákból egyforma kocka alakú próbatesteket vágtunk ki, hogy a lemágnesezési tényező által okozott hiba nagysága egyforma legyen. A minták (001) orientációja a tér irányára merőleges volt. A külső teret egy Hall-szonda segítségével mértük, melynek a kalibrációs állandója $8.66 \cdot 10^{-2} \text{ V/T}$. Az y-tengely kalibrációja azonban nincs megoldva a mérőrendszerrel, így a görbéken egy, a minta tömegével leosztott, relatív mágnesezettséget ábrázoltam.

3.5. Mikroszkópos vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos képeket egy Zeiss Axio Scope A1 mikroszkóppal készítettem differenciális interferencia kontraszt (DIC) üzemmódban, 50x nagyítás mellett. A mintát az objektív alatt egy Peltier-elemmel fűtöttük, a hőmérsékletet pedig a szabályozáshoz egy a mintához rögzített termoelem mérte. A hőmérséklet mérésének hibája a termoelem pontosságából és az elhelyezéséből adódóan körülbelül $0,1^\circ\text{C}$. Az alacsony hőmérséklet miatt a mintát egy vákuumozható edényben helyeztem el és a hűtés előtt egy rotációs szivattyú segítségével levákuumoztam. Erre a hideg felületen tapasztalható párakicsapódás elkerülése végett volt szükség. Az edényt felülről egy üveglap zárta le, amin keresztül a megvilágítás illetve a képalkotás történt.

A transzmissziós elektronmikroszkópos képek a Tolski Egyetemen készültek világos látóterű üzemmódban. A szórási képek pedig, melyekből a kristályszerkezeteket határoztuk meg, határolt területű diffrakciós felvételek.

A pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatokat a tanszéki Hitachi S-4300 CFE típusú berendezéssel végeztük. A minta összetételére vonatkozó méréseket Bruker (SDD) energia-diszperzív detektorral készítettük.

4. Eredmények és értékelésük

Ebben a fejezetben kutatómunkám eredményeit fogom bemutatni és diszkutálni, a dolgozat alapjául szolgáló publikációkra építve. Először ismertetem a minták szerkezetét a különböző mikroszkópos megfigyelések alapján, majd áttérek a zajmérésekre. Ezen belül először a termikus, majd az akusztikus vizsgálatokat tárgyalom, később pedig az itt kapott eredményekre alapozva megvizsgálom az aszimmetrikus viselkedés lehetséges okait. Végül pedig a fejezetet a mágneses mérések eredményeinek bemutatásával és értelmezésével zárom.

Az egyes fejezetekben összehasonlítom a különböző mikroszerkezetű mintákon kapott eredményeket valamint kitérek a szakirodalmi kontextusra is. Mivel NiFeGaCo ötvözeteken a legjobb tudomásom szerint a saját vizsgálataimon kívül még nincsenek zajmérések az irodalomban, ezért a legtöbb esetben referenciaként a Ni_2MnGa egykristály mintákon végzett méréseket fogom alapul venni. A fejezetek végén röviden összefoglalom a bemutatott eredményeket és utalok a további kutatást igénylő, jelenleg megválaszolatlan kérdésekre is.

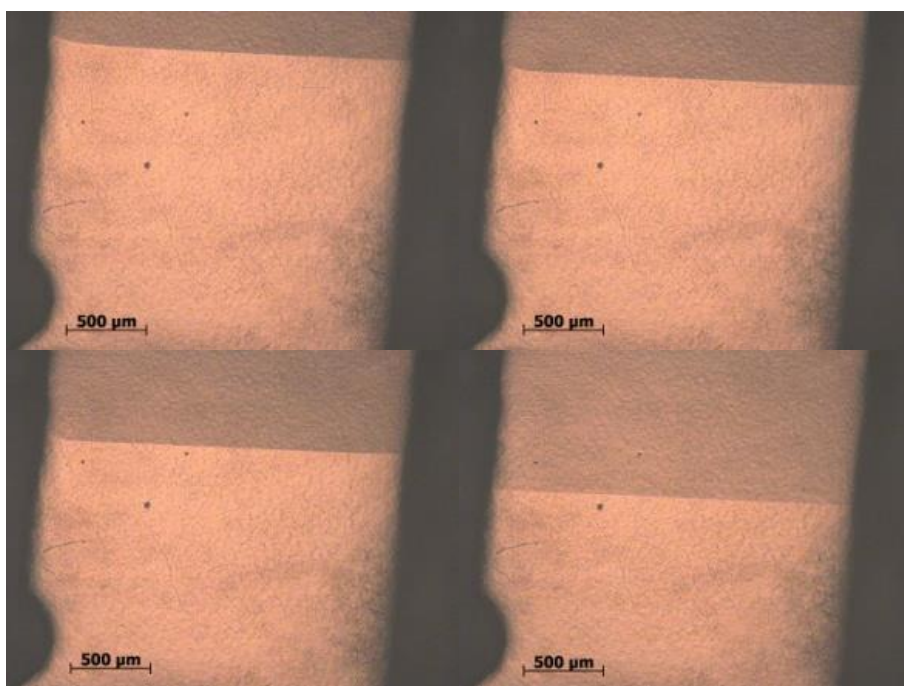
Előljáróban még annyit jegyeznék meg, hogy a mérések tervezésén és elvégzésén túl minden esetben feladat volt a mérési rendszerek optimalizálása az adott problémához. Hasonló zajméréseket már Ni_2MnGa egykristály mintákon végzett a csoportunk a közelmúltban, azonban az általam végzett mérések kivitelezése olyan új kihívásokat jelentett, mint például a mérési hőmérséklet-tartomány csökkentése szobahőmérséklet alá, a rendkívül alacsony jelszint erősítése (akár a mérési körülmények akár az erősítő rendszer módosításával) vagy a széles hiszterézis miatt fellépő adatgyűjtési problémák kezelése. Az esetek többségében ezek az előkészítő feladatok több időt vettek igénybe, mint a mérések kivitelezése.

4.1. Mikroszkópos vizsgálatok

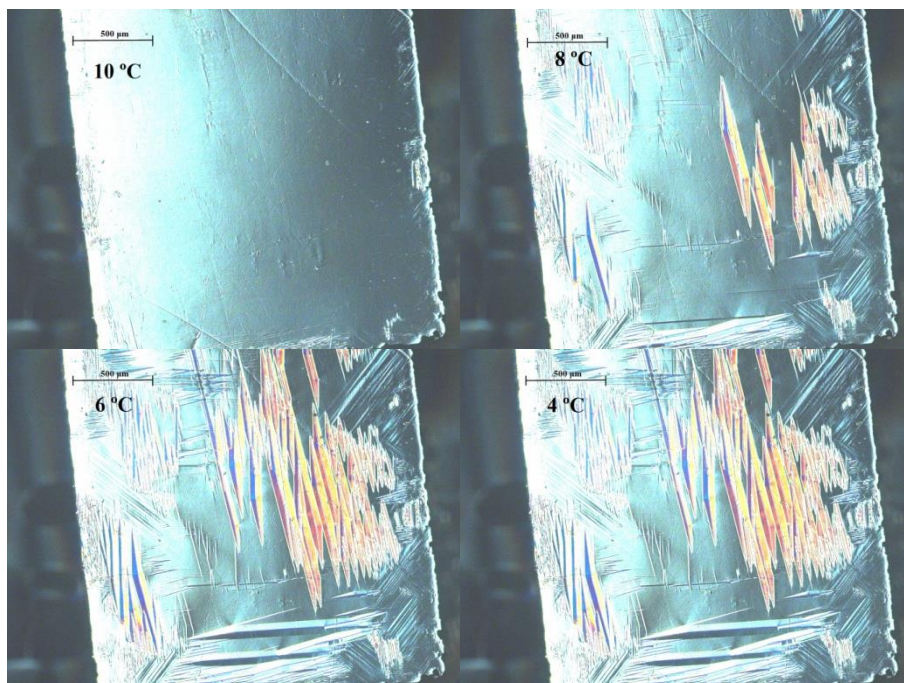
A zajmérések előtt célszerűnek tartottam megvizsgálni a mintákat optikai és elektronmikroszkópia segítségével. Ezek ugyanis a

tanszéken rendelkezésre álló, egyszerű és kevés mintaelőkészítést igénylő vizsgálatok (kivéve a TEM), azonban olyan hasznos információkat szolgáltathatnak a minták szerkezetéről, amelyek nagyban megkönnyíthetik a zajmérések értelmezését.

A DIC-módban optikai mikroszkóppal az ausztenit-martenzit átalakulás közben készített képeket az 1-es és a 3-as mintákról a 16-17. ábrák mutatják. Az ábrákon jól látható, hogy amíg az 1-es mintán a fázisátalakulás során egy határfelület söpör végig (úgynevezett „single interface motion”), addig a 3-as mintán hűlés során martenzit tűk nőnek kitétett (főleg egymásra merőleges) irányokban. Ez arra utal, hogy az ausztenit-martenzit átalakulás mechanizmusa drasztikusan különböző a homogén és a kiválásokat tartalmazó mintákban. Az egy határfelület mozgásával járó fázisátalakulás egy olyan ritka határeset, amikor a nukleáció szerepe elhanyagolható, ugyanis csak egy nukleusz növekszik a fázisfront előrehaladásával.



16. ábra: Optikai mikroszkópos képek az átalakulás közben, 1-es minta

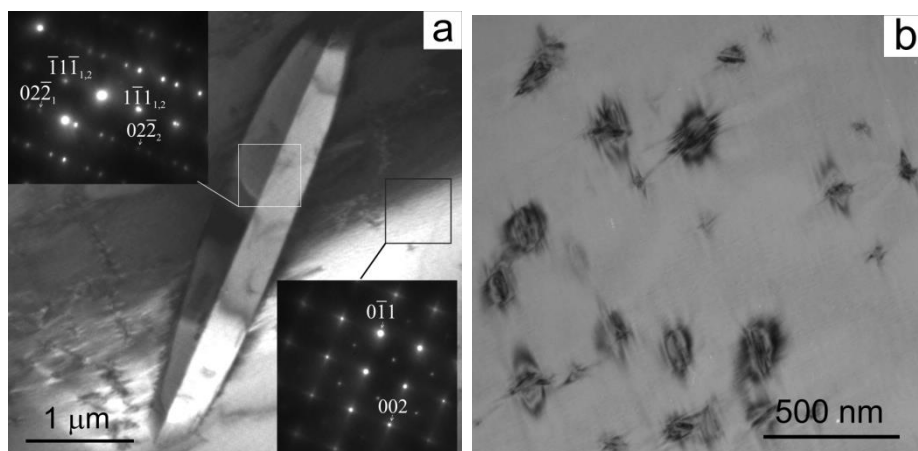


17. ábra: Optikai mikroszkópos képek az átalakulás közben, 3-as minta

A γ -kiválások jelenléte azonban megakadályozza ennek a kialakulását és arra kényszeríti a martenzit magokat, hogy adott orientációkban növekedjenek. A 2-es és 4-es minták esetén technikai nehézségekbe ütközött az optikai vizsgálat kivitelezése. A 2-es minta szobahőmérsékleten martenzit fázisban van, így ha felpolírozzuk akkor az átalakulás után az inverz relief-szerkezet látható. A 4-es minta esetén pedig az átalakulási hőmérséklet alacsonyabban van, mint amit a Peltier-elemmel az optikai mikroszkóp tárgyasztalán meg tudunk valósítani, így bár folyékony nitrogénes hűtés után a martenzit fázis felületi relief szerkezete látható a mikroszkóp alatt, az átalakulás közben, definiált hőmérsékleteken felvételek nem készíthetők. Annyit mindenesetre el lehet mondani, hogy ezeken a mintákon az átalakulás a mikroszkópos megfigyeléseim alapján a 3-as mintához nagyon hasonlóan megy végbe.

A 18. ábrán a 3-as mintáról készített TEM képek láthatóak. Az α ábrán egy tú alakú nagyméretű γ -kiválás, illetve a határolt területű

diffrakciós (SADP, selected area diffraction pattern) képek vannak feltüntetve, a *b* ábrán pedig nagyobb nagyításban az izotróp kisméretű γ -kiválások láthatóak. Ezek méretének szórása az elektronmikroszkópos kép alapján viszonylag nagy és összhangban van a 2. táblázatban megadott 150-300 nm-es mérettel. A diffrakciós képekről a mátrix és a γ -kiválások kristályszerkezete megállapítható. A szórási képek alapján a mátrix szerkezete L2₁, a kiválásoké pedig rendezetlen A1, ami megegyezik a 2.2.4. fejezetben leírtakkal.



18. ábra: TEM-felvételek a γ -kiválásokról

A tanszéken található pásztázó elektronmikroszkóp segítségével, energiadisperzív röntgen-detektort használva megmértem a 2-es mintán a mátrix illetve a nagyméretű γ -kiválások összetételét. A mért értékeket a 3. táblázatban tüntettem fel. Azért a 2-es mintát választottam, mert ez nagyméretű kiválásokat tartalmaz, amik a SEM-képeken láthatóak, kisméretű kiválásokat viszont nem (ezek egyébként is a SEM feloldása alatt vannak), így a mátrix mérésekor biztos lehetek benne, hogy nem a mátrix és a kis γ -precipitátumok átlagát mérem.

A 3. táblázatban látható értékek alátámasztják azt a feltételezést, hogy a kialakuló γ -kiválások vasban és kobaltban gazdagabbak, míg galliumban szegényebbek, mint a mátrix. A vas és gallium tartalom különbsége a mátrix és a γ -kiválások között jelentős, és azt eredményezi, hogy a mátrix és a kiválások mágneses tulajdonságai eltérők.

	Mátrix (at%)	γ -kiválás (at%)
Ni	48.6 $\pm$ 0.1	47.7 $\pm$ 0.1
Fe	17.7 $\pm$ 0.1	22.9 $\pm$ 0.1
Ga	26.7 $\pm$ 0.1	16.9 $\pm$ 0.1
Co	6.2 $\pm$ 0.1	7.7 $\pm$ 0.1

3. táblázat: A mátrix és a γ -kiválások összetétele, 2-es minta, atomszázalékos összetétel

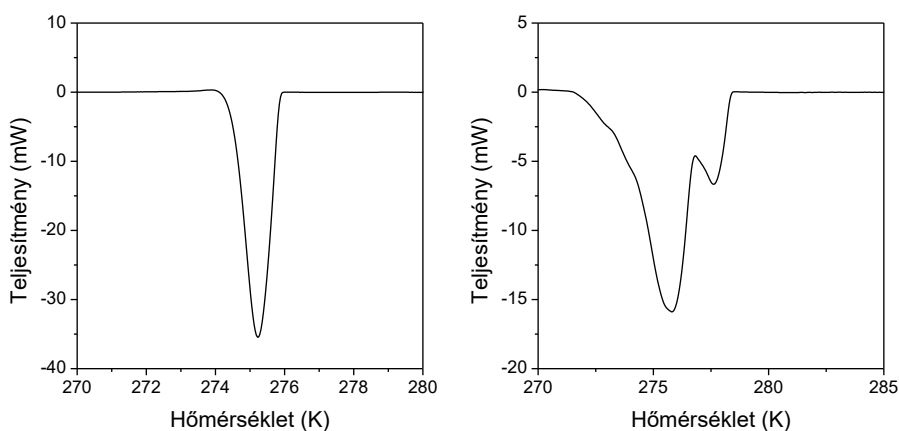
A doménszerkezet direkt vizsgálatára alkalmas módszer a Kerr-mikroszkópia, ami a magneto-optikai Kerr-effektuson alapul, amely leírja egy polarizált fénynyaláb reflexióját egy ferromágneses felületről [98]. Egykritályos Ni_2MnGa mintákon már végeztek ilyen vizsgálatokat ausztenit-martenzit átalakulás közben, azonban ehhez a Kerr-mikroszkópokban szokásos higany vagy xenon fényforrás helyett kék LED-forrás alkalmaztak, ugyanis az ötvözet Kerr-forgatási szöge ezen a hullámhosszon volt maximális, azonban még itt is annyira alacsony, hogy a kiértékelhető képekhez még egyéb digitális kontrasztnövelő eljárásokat is kellett alkalmazni [99]. Ennek fényében nem meglepő, hogy a NiFeGaCo mintákon a doménszerkezet vizsgálatára tett hagyományos eljárásokon alapuló Kerr-mikroszkópos kísérleteink nem jártak sikerrel.

Összefoglalva a fejezetben leírtakat, optikai és elektronmikroszkópia alkalmazásával vizsgáltam a minták szerkezetét, illetve az ausztenit-martenzit átalakulást. Megállapítottam, hogy a homogén mintában a fázisátalakulás egy határfelület mozgásával, a többi mintán pedig martenzit tűk adott orientációjú növekedésével valósul meg. Az elektronmikroszkópiás vizsgálatok alátámasztották az ötvözet kristályszerkezetéről a szakirodalom alapján alkotott elképzeléseinket. A doménszerkezetet azonban direkt módon nem sikerült láthatóvá tenni, így közvetlen információk az ötvözet mágneses tulajdonságait illetően nem állnak rendelkezésünkre.

A fejezetben bemutatott eredmények az [A1], [A2], [C1], [C2], [C3] és a [P1] publikációkon alapulnak.

4.2. Differenciális pásztázó kalorimetriás mérések

A kalorimetriás mérésekben sokkal több lehetőség rejlik, mint a fázisátalakulást kísérő látens hő meghatározása. Ebben a fejezetben azt fogom bemutatni, hogy a gyors pásztázó méréseken túl, ha kellően türelmesek vagyunk, milyen egyéb információkat nyerhetünk ki a szokásosnál nagyságrendekkel lassabb hőmérsékletváltozási sebességgel megvalósított kísérletekből. A vezérlő sebességeket az észszerűség keretein belül választottam ki, és a legtöbb kísérletet a 10–0.1 K/min tartományban végeztem, de amint látni fogjuk, ahol indokolt volt, ott még ettől egy nagyságrenddel lassabb sebességnél is végeztem méréseket.

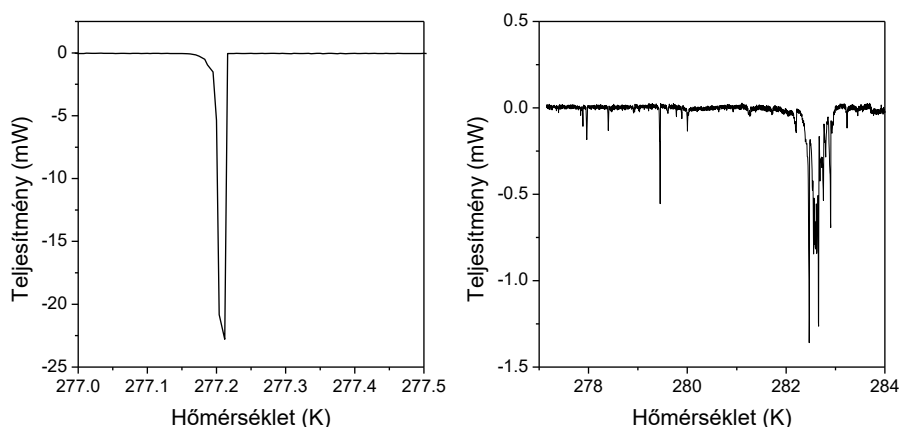


19. ábra: 1-es minta DSC görbéi 10 K/min (bal) és 0.1 K/min (jobb) hűtési sebességeknél, polírozott felület, minta tömeg: 90 mg

A 19. ábra az 1-es mintán hűtés során mért DSC-görbéket mutatja gyors és lassú hűtésnél. Vegyük észre, hogy 0.1 K/min sebességgel a 15 K szélességű tartomány pásztázása már 150 percig tart. A DSC-görbéken a hőmérséklet függvényében ábrázolom a minta- és referencia-kemence között mért teljesítmény-különbséget. A minta tömege akkor optimális, ha az átalakulást kísérő hőeffektus elég nagy a megfelelő jel/zaj viszony eléréséhez, ugyanakkor a tömeg nem túl nagy, mert ez a hőtehetetlenség valamint a véges hővezetési sebesség miatt nehezebben detektálható termikus zajhoz vezet. Ehhez a méréshez a mikroszkópos vizsgálatokhoz felpolírozott mintát használtam, aminek a

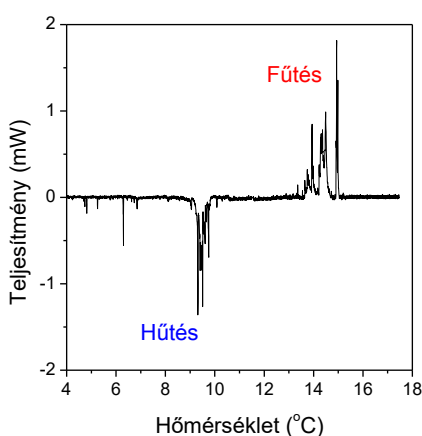
tömege 90 mg volt. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy pusztán a hűtési sebesség csökkentésének hatására már bizonyos fokú felhasadása tapasztalható a csúcsnak, ám ez a statisztikus analízis szempontjából még nem elégséges, így további ötletekre volt szükség a felhasadás növelésére.

Ha az akadálypontok sűrűségét növeljük, amelyeken a fázishatár a mozgása során meg tud akadni, akkor adott lépésekben kisebb térfogat fog átalakulni, így elméletben jelentősebb felhasadás érhető el (persze ha kellően lassúra választjuk a vezérlő sebességet ahhoz, hogy ezek az elemi átalakulások egymástól időben elkülönüljenek, valamint ha a kinetika továbbra is atermikus). A kutatómunkám során ezt szikraforgácsolóval végzett felületi érdesítéssel kíséreltem megtenni, melynek eredményét a 20. ábra mutatja, ugyancsak az 1-es minta esetén, hűtés során. Az ábrán látható, hogy a hűtési sebesség csökkentése után egy sokkal jelentősebb felhasadás tapasztalható, mint a polírozott felület esetén. Ennek fényében a fejezet további részében a felületen érdesített mintákon végzett méréseket fogom bemutatni. A szikraforgácsolás destruktív eljárás, mely során a minta tömege 78 mg-ra csökkent. Korábbi vizsgálataink alapján azonban azt mondhatjuk, hogy bár a minta tömege is befolyásolja a DSC-csúcs felhasadását, ekkora tömegkülönbség esetén ez a hatás elhanyagolható.



20. ábra: 1-es minta DSC-görbéi felületi érdesítés után, 10 K/min (bal) és 0.1 K/min (jobb) hűtési sebességeknél, minta tömeg: 78 mg

A 21. ábrán ábrázoltam az 1-es mintán 0.1 K/min vezérlő sebességnél a hűtés és fűtés során kapott DSC-görbét. Az ausztenit-martenzit átalakulás exoterm, a másik irányban a folyamat pedig nyilván endoterm, ami összhangban van a mért DSC-csúcsok előjeleivel. Az ábrán az is látható, hogy a két zajcsomag egymáshoz képest a hőmérséklet-skálán el van tolódva, ami az alakmemória ötvözetekben tipikus hiszterézis-viselkedés ujjlenyomata. Az is látható, hogy még ennél a lassú vezérlésnél is viszonylag nagy a csúcsok amplitúdója és jó a jel/zaj viszony.

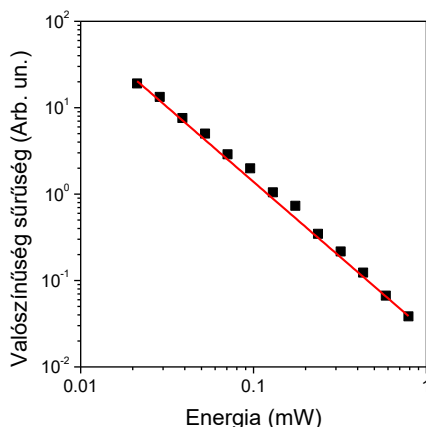


21. ábra: 1-es minta, felülti érdesítés után, DSC 0.1 K/min sebesség, teljes ciklus

Fontos megjegyezni, hogy az itt bemutatott csúcsfelhasadásnak nincs köze az intermartenzites átalakulásokhoz [80], ugyanis gyors vezérlés esetén egyértelműen csak egy csúcs található a DSC-görbén. Ha lenne egy az ausztenit-martenzit átalakulást követő újabb martenzit-martenzit fázisátalakulás, akkor annak a 10 K/min sebességgel végzett mérések során is meg kellene jelennie a DSC-görbén.

Ahogy a 2.1. fejezetben tárgyaltuk, a kritikus viselkedés jellemzésére a leggyakrabban használt paraméterek a csúcsjellemzők eloszlását leíró hatványkitevők. A 22. ábrán egy ilyen eloszlásfüggvény látható, amelyet 15 egymást követő DSC-mérés eredményeiből alkottam meg (egy mérés során nagyjából 10-50 csúcs található, ami

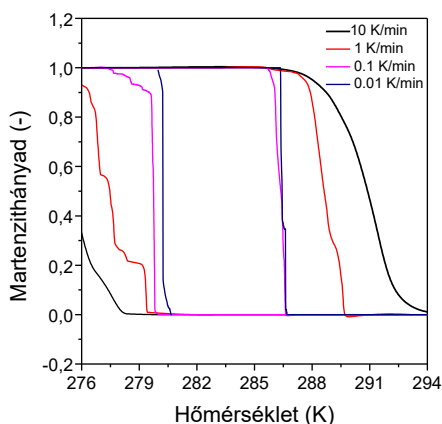
azért önmagában még nem elégséges: csak összehasonlításképp a legtöbb elméleti szimulációt több ezres nagyságú mintákon végzik). A DSC méréssel teljesítményt mérünk, így a csúcsok magassága, ami az akusztikus és mágneses mérések során az amplitúdó paraméter lesz, itt energia-dimenziójú mennyiség. Ezért a termikus zaj esetén energia-eloszlásfüggvényeket lehet felvenni. Az időtartam-eloszlások meghatározásának a mérőrendszer nagy időállandója miatt nincs értelme.



22. ábra: Az 1-es minta energiaeloszlás-függvénye, illetve az illesztett hatványfüggvény, 0.1 K/min sebességgel végzett hűtés során

Lavina kritikus viselkedés esetén a metastabil minimumokon keresztül megvalósuló átalakulás sztochasztikus, így a 21. ábrán látható mérést x alkalommal megismételve a rendszer x különböző utat járhat be, tehát van értelme az egymást követő ciklusok során mért zajcsomagok összeadásának. A hűtés és a fűtés során mért jeleket külön fogom kiértékelni, ennek a későbbiekben még lesz jelentősége. Az irodalomban található mérések jelentős részében a két irányban kapott jeleket összegyűjtötték és együtt értékelték ki. Amint látni fogjuk, az így kapott eredmények félrevezetőek lehetnek, továbbá megnehezítik az eredményeim összehasonlítását irodalmi adatokkal. Az 1-es mintán hűtés során számolt eloszlásfüggvényhez 3 nagyságrenden keresztül jól igazodik a hatvány-törvény, így a kritikus exponens meghatározható (22. ábra).

A DSC-mérésekből a 2.3.1. fejezetben bemutatott módon hiszterézis görbék is számolhatók. Az 1-es minta esetén a vezérlő sebességet 4 nagyságrenden keresztül változtatva a 23. ábrán látható hiszterézis görbéket kaphatjuk. Az ábrán látható, hogy az egy határfelület mozgásához szinte teljesen függőleges hiszterézis görbe társul lassú vezérlési sebesség esetén. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy az egyensúlyi átalakulási hőmérsékletet a (2)-es egyenlet alapján megbecsüljük ($T_0 \approx 284\text{K}$). A vezérlő sebesség növelésével a hiszterézis görbe szélesedik, a két ág által közbezárt terület folyamatosan nő. Ez a disszipatív energiavesztés növekedésére utal, ahogyan az a 2.3.1. fejezet alapján logikusan következik.



23. ábra: Hiszterézis görbék a vezérlő sebesség függvényében, 1-es minta, érdesített felület

Ugyanezt a mérési sorozatot a 2-es és 3-as mintán is elvégeztem (felületi érdesítés után). A 4-es minta átalakulási hőmérséklete a kaloriméterben kísérletileg megvalósítható hőmérséklet-tartomány alatt van, így ezen a mintán a DSC és az AE méréseket nem, csak a mágneses méréseket végeztem el. A DSC-mérésekből meghatározott átalakulási hőmérséklet értékeket a 4. táblázatban foglaltam össze. Az általánosan elfogadott eljárás szerint az átalakulási hőmérsékletek a hiszterézis-görbén a 10 illetve 90 %-os martenzit-hányadhoz húzott érintők, valamint a 0 és 1-hez tartozó vízszintes egyenesek

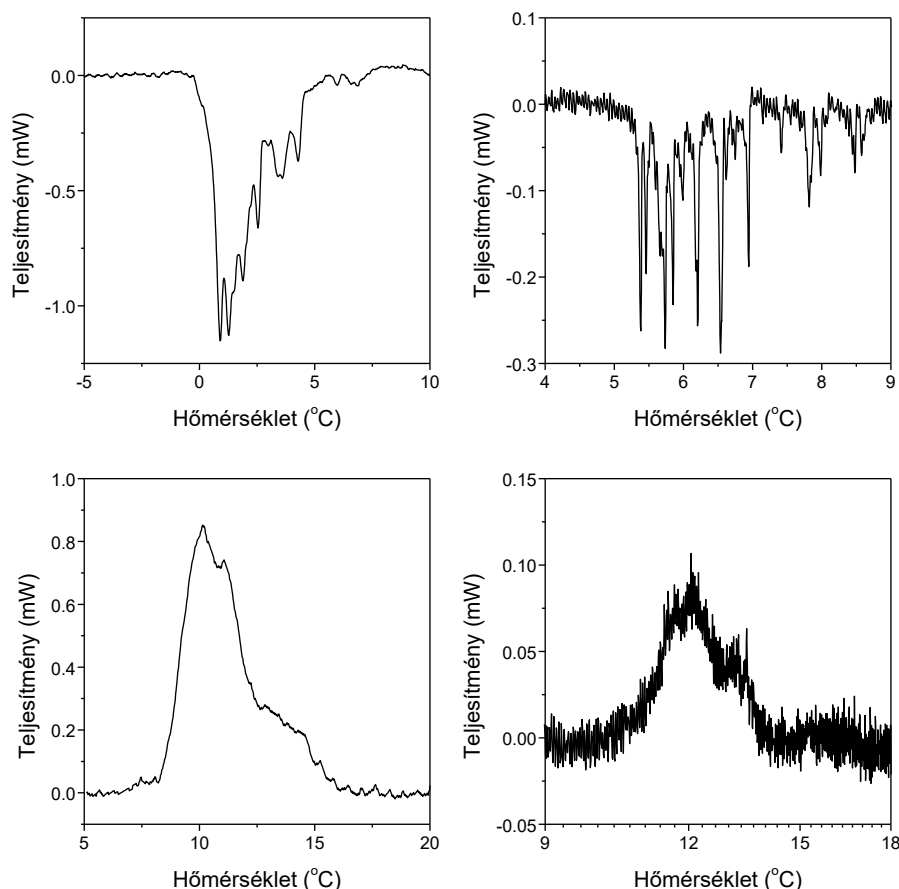
metszéspontjaiból számítandók. A táblázatban látható, hogy a γ -kiválások jelenlétében az átalakulási hőmérsékletek eltolódnak. A 2-es minta esetén ez egy jelentős pozitív irányú eltolódást jelent, a 3-as mintánál gyakorlatilag ugyanazok az átmeneti hőmérsékletek, mint az 1-es mintán, a 4-es minta esetén pedig egy negatív irányú eltolódás lenne tapasztalható. Az átalakulási hőmérsékletek tolódása nem teljesen váratlan, ugyanis a Co-tartalomnak nagyon jelentős hatása van az átalakulási hőmérsékletekre (valamint a Curie-hőmérsékletre is, pont ezért kezdték el a NiFeGa ötvözetek helyett a kobalttal helyettesített ötvözeteket kutatni [13,61]) és a precipitátumok képződése közben a mátrix összetétele is megváltozik, ami az átalakulási hőmérsékletek tolódásához vezet.

	Átalakulási hőmérsékletek (°C)			
Minta	M _s	M _f	A _s	A _f
1	7.5	7	12.5	13.5
2	50	37	53	56
3	7	3	11	15

4. táblázat: Átalakulási hőmérsékletek a DSC mérések alapján, 0.1 K/min sebességnél

A 24. ábrán a vezérlő sebesség csökkentésének hatását ábrázoltam a 3-as minta esetén. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy amíg hűtés során, analóg módon az 1-es mintán végzett mérésekkel, a hűtési sebesség csökkentésének hatására a DSC-burkológörbe felhasad, addig ez fűtés során nem tapasztalható. Azt mindenesetre nem jelenthetjük ki, hogy fűtés során nem hasad fel a jel, csak azt mondhatjuk, hogy ez a felhasadás kisebb fűtési sebességnél következne be, mint ahogy a csúcsokat a mérés háttérzajától még kellő biztonsággal meg tudjuk különböztetni. Ennek következtében a 3-as minta esetén csak a hűtés során mért görbékből tudtam az adatokat a statisztikus analízishez felhasználni. A 2-es mintán felhasadás ugyan tapasztalható, de 0.1 K/min sebességgel végzett fűtésnél a csúcsok nem kellő biztonsággal meghatározhatók. Így csak az 1-es mintán lehet a fűtés és hűtés során mért termikus zaj eloszlásfüggvényeit egymással

összehasonlítani. Hűtés során azonban mindhárom minta esetén lehetséges (kellően sok ciklus mérése után) energia-eloszlásfüggvényeket számolni.



24. ábra: DSC mérések a 3-as mintán hűtés (fent) és fűtés (lent) során, 3 (bal) illetve 0,3 (jobb) K/min vezérlő sebességnél

Az 5. táblázatban összefoglaltam a DSC-mérések során kapott energia-exponenseket. A táblázat adataiból látható, hogy az 1-es mintán a hűtés és fűtés során kapott kitevők hibahatáron kívül esnek. Ennek fényében már látszik az értelme annak, hogy a két irányban mért eseményeket külön kezeltem. Az látható ugyanis, hogy bármilyen okból fakadóan (lásd a 4.4. és 4.5 fejezetekben) is, de a fűtés és hűtés során detektált zaj sérti az univerzalitást és két különböző kritikus

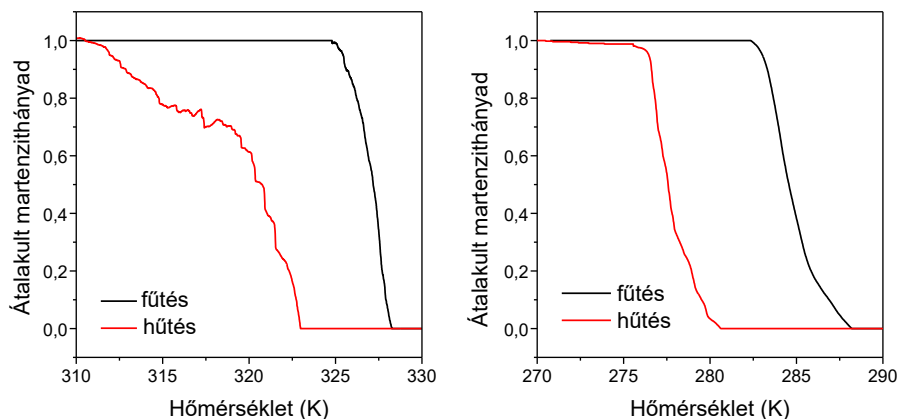
exponenssel jellemezhető. Ha az eseményeket összekeverjük és együtt értékeljük ki, akkor szintén egy hatványfüggvénnyel leírható eloszlást fogunk kapni, az illesztett kitevő azonban nem jellemzi megbízhatóan az átalakulást.

A hűtés során kalkulált kitevőket mintánként összehasonlítva az is megállapítható, hogy a mikroszerkezetnek szintén jelentős hatása van a martenzit-auszténit átalakulásra, hiszen ezek a kitevők is különböznek. A 2.3. fejezetben felvázolt kép alapján ez úgy értelmezhető, hogy a γ -kiválások jelenléte perturbálja azt a komplex szabadenergia-felületet, ami a martenzit-auszténit átalakulás energetikai viszonyait jellemzi, illetve a metastabil lokális minimumokat kijelöli.

Minta	Hűtés	Fűtés
1	2.0 ± 0.1	1.7 ± 0.1
2	1.6 ± 0.1	-
3	1.9 ± 0.1	-

5. táblázat: Energia-kitevők a DSC-mérésekből

A 25. ábra a 2-es és 3-as minta DSC-mérésekből számított hiszterézis görbéit mutatja. A 23. ábrával összehasonlítva, amely a homogén minta hiszterézis görbéjét ábrázolja, arra a következtetésre juthatunk, hogy a γ -fázis jelenléte az eredendően függőleges hiszterézis görbét eltorzítja. A T_0 hőmérséklet eltolódása már az átalakulási hőmérsékletek változásából is egyértelmű, azonban a 2-es és 3-as mintára a hiszterézis görbe alapján T_0 értékét pontosan nem lehet meghatározni. A hiszterézis görbe megdőlése arra utal, hogy a γ -fázis jelenlétében a rugalmas energia-járulék aránya megnő. Ez logikus az optikai mikroszkópos képeket figyelembe véve, hiszen amíg az 1-es mintán egy határfelület söpör végig az átalakulás során, addig a 2-es és 3-as mintán különböző irányú martenzit tűk nőnek, amelyek feszültségtére szükségszerűen átlapol, és ez a rugalmas energiatárolódás növekedéséhez vezet. Ez egyben azt is jelenti, hogy a 2-es és 3-as minta esetén az átalakulási tartomány szélesebb, mint az 1-es mintánál, ami ugyancsak ellenőrizhető a 4. táblázat adatai alapján.



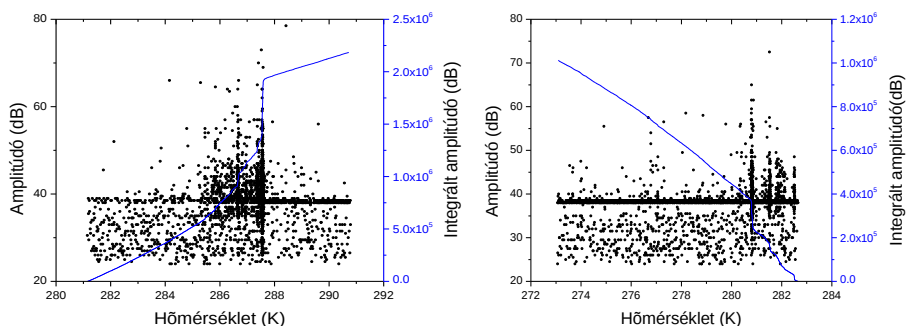
25. ábra: 2-es (bal) és 3-as (jobb) minta hiszterézis görbéi 0.3 K/min sebességnél a DSC-mérések alapján

Összegzésképp tehát meghatároztam a termikus zaj hatványkitevőit az 1-es mintán az átalakulás mindkét irányában, a 2-es és 3-as mintán pedig hűtés során. Ezen kívül kiszámoltam a hiszterézis görbéket és megállapítottam, hogy az átalakulás módja hatással van az energetikai viszonyokra is. Megállapítottam, hogy hűtés és fűtés során eltérő hatványkitevők jellemzik az eloszlásokat és a mikroszerkezet is befolyásolja az energia-kitevőket.

A fejezetben bemutatott eredmények az [A1], [A2], [C1], [C2], [C3] és a [P1] publikációkon alapulnak.

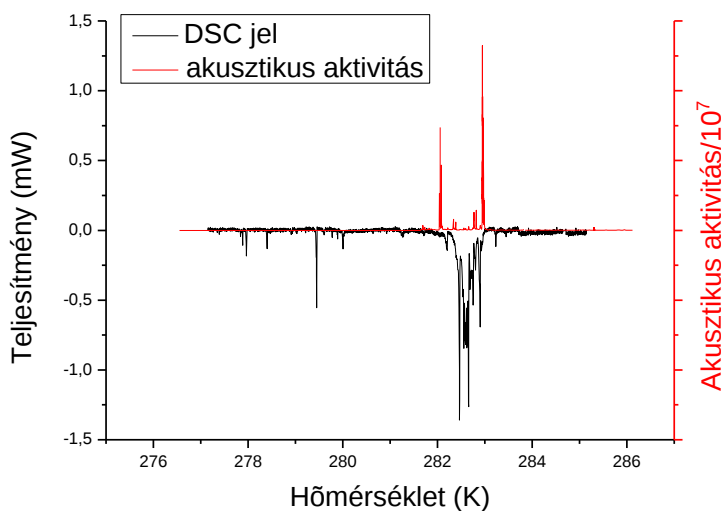
4.3. Akusztikus emisszió

Ebben a fejezetben az 1-3 mintán végzett akusztikus emissziós mérések eredményeit foglalom össze. Az akusztikus méréseket a DSC-mérésekkel szimultán végeztem, így az eredetileg időskálájú mérések hőmérséklet-skálára a fűtési/hűtési sebesség ismeretében közvetlenül átszámíthatóak, valamint biztosak lehetünk abban, hogy az így kiszámolt hőmérsékletet ± 0.1 °C pontossággal állítja be a kaloriméter.



26. ábra: Akusztikus események és az integrált amplitúdó fűtés (bal) és hűtés (jobb) során

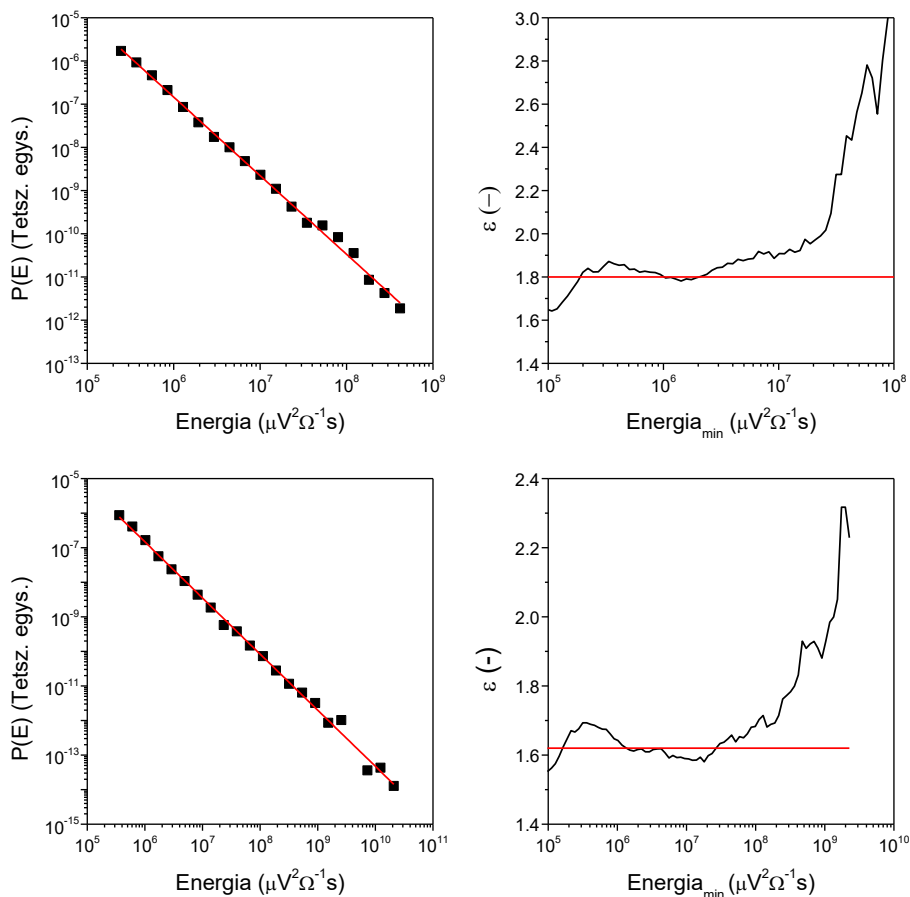
A 26. ábra a detektált események amplitúdóit, illetve az integrált amplitúdót mutatja a hőmérséklet függvényében az 1-es mintán végzett teljes ciklus során. Az ábrán látható, hogy az elemi események gyakorisága a DSC-mérésekkel megegyező átalakulási tartományban nagy, ezen a tartományon kívül szinte csak a levágási szint (37 dB) alatti jelek találhatók. Ezeket a jeleket a kiértékelés során nem vettem figyelembe.



27. ábra: Akusztikus aktivitás és a DSC görbe összehasonlítása, 1-es minta, 0.1 K/min sebesség, hűtés

Az integrált beütésszám függvényből az akusztikus aktivitás kiszámítható, ez 0.1 K/min sebességgel végzett hűtésre a 27. ábrán látható, összehasonlítva a DSC-jellel. Az átalakulási hőmérsékletek tekintetében jól korrelál az akusztikus és termikus zaj, azonban alapos összehasonlítás után azt is megállapíthatjuk, hogy a DSC és AE jel aktivitása nem egyenesen arányos egymással, vannak olyan nagy akusztikus aktivitású régiók, amikhez alacsony DSC-aktivitás tartozik és fordítva. Ez összhangban van a korábban Ni_2MnGa -on kapott mérési sorozat eredményével, melynek során csoportunk a termikus, akusztikus és mágneses zajcsomagok közötti korrelációkat vizsgálta [69]. Az eltérés lehetséges oka, hogy az akusztikus emisszió detektálási hatékonysága meglehetősen alacsony (<10 %).

A 28. ábrán a 2-es mintán fűtés és hűtés során mért akusztikus események energia-eloszlásfüggvényei, valamint az ezekhez tartozó maximum likelihood függvények láthatóak. Az energiaeoszlások 5 nagyságrenden keresztül követik a hatványtörvényt, ami jóval több, mint a 22. ábrán mutatott DSC-eloszlás esetén. Ennek oka, hogy hiába mértem 10-15 ciklust a DSC-eloszlás kiszámításához, az akusztikus emissziós eseményszámok még így is sokkal nagyobbak, így jobb a statisztika. Továbbá az akusztikus emisszió érzékenysége is jobb, mint a DSC mérésé (főleg alacsony vezérlő sebesség esetén, hiszen a DSC-csúcsok területe egyenesen arányos a vezérlő sebességgel, ezzel szemben a mikrofon érzékenysége független az ausztenit-martenzit átalakulás sebességétől). Az ML-görbékbe pirossal berajzoltam a legkisebb négyzetek módszerével kapott kitevőket, ami ebben a koordináta-rendszerben egy vízszintes egyenesként értelmezhető. Az ábrán láthatjuk, hogy az ML-bebecslés illetve a legkisebb négyzetek módszere hibahatáron belül azonos kritikus exponensre vezet.



28. ábra: Hatványfüggvény illesztés (bal) és ML-módszer (jobb), 2-es minta, 0,1 K/min sebesség, fűtés (felső) és hűtés (alsó)

A 6. táblázatban összefoglaltam az akusztikus emissziós mérésekből meghatározott amplitúdó és energia kitevőket mindhárom mintára, a vezérlő sebesség csökkentésének függvényében. Az időtartam meghatározása az akusztikus jeleknél nagyban függ a levágási szint választásától, így bizonytalansággal terhelt, ennek következtében a táblázatban ezeket az értékeket nem tüntettem fel. Láthatjuk, hogy a vezérlő sebességnek nincs hatása a mért kitevőre, így az eloszlások jellemzésére a különböző sebességeknél mért exponensek átlagát használom. Atermikus kinetika esetén a termikus fluktuációk nem játszanak szerepet, így nem meglepő, hogy megfelelően gyors mintavételezési sebességnél a mért paraméterek függetlenek a vezérlő

sebességtől [100]. A ± 0.1 -es bizonytalanságot a mérési pontatlanság, az illesztések jósága, valamint az 5 különböző sebességnél végzett mérés szórása alapján határoztam meg. Az energia kitevőket az 5. táblázatban feltüntetett DSC-mérésekre vonatkozó kitevőkkel összehasonlítva megállapítható, hogy az akusztikus és termikus kitevők adott mintára és adott irányban megegyeznek. Ezt már korábban Ni_2MnGa egykristály esetén is megfigyeltük [77], és megfelel az előzetes várakozásoknak, miszerint az akusztikus és termikus zaj mérésekor kapott energiaspektrumok, mivel alapvetően ugyanahhoz a folyamathoz tartoznak, az univerzalitás miatt azonos exponenssel jellemezhetőek.

Minta			Vezérlő sebesség (K/min)					Átlag
			10	3	1	0.3	0.1	
1	Fűtés	α	2.54	2.55	2.53	2.56	2.54	2.5 ± 0.1
		ε	1.69	1.69	1.66	1.67	1.67	1.7 ± 0.1
	Hűtés	α	2.89	2.82	2.91	3.01	2.90	2.9 ± 0.1
		ε	1.96	1.95	1.95	1.95	1.99	2.0 ± 0.1
2	Fűtés	α	2.76	2.73	2.71	2.56	2.70	2.7 ± 0.1
		ε	1.78	1.79	1.78	1.81	1.79	1.8 ± 0.1
	Hűtés	α	2.36	2.37	2.45	2.36	2.39	2.4 ± 0.1
		ε	1.61	1.63	1.62	1.62	1.63	1.6 ± 0.1
3	Fűtés	α	2.77	2.81	2.71	2.69	2.84	2.8 ± 0.1
		ε	1.85	1.87	1.89	1.88	1.89	1.9 ± 0.1
	Hűtés	α	2.74	2.85	2.79	2.71	2.62	2.8 ± 0.1
		ε	1.83	1.84	1.86	1.85	1.85	1.9 ± 0.1

6. táblázat: Akusztikus kitevők a 3 mintára a vezérlő sebesség függvényében

A táblázat adatai alapján az is nyilvánvaló, amit már az 1-es mintán mért DSC-adatokból is sejtettünk, hogy karakterisztikus különbség van a hűtés és fűtés során mérhető zaj kritikus exponensei között (kivétel a 3-as minta). Ennek okait részletesen a következő fejezetben tárgyalom, azt azonban megfigyelhetjük, hogy a kitevők közti különbség a martenzit fázis szimmetriáján alapuló osztályozás során megállapított univerzalitási osztályok közti különbség nagyságrendjébe esik, ami

kétségessé teszi az 1. táblázatban feltüntetett csoportosítás gyakorlati alkalmazhatóságát, vagy legalábbis annak megbízható kísérleti alátámasztását. Szintén hibahatáron kívül különböznek a különböző mintákon kapott exponensek is. A mikroszerkezet hatását a kritikus exponensekre szisztematikusan még nem vizsgálták az irodalomban, azonban azonos összetételű FePd egykristály és polikristály mintákon végeztek akusztikus emissziós méréseket a fázisátalakulás közben [101]. Ezen mérések során az egykristály és polikristály mintákon mért zajból számolt exponensek különbözőek, viszont hűtés/fűtés aszimmetriát csak a polikristályos minta esetén tapasztaltak.

A számolt amplitúdó és energia-exponensek minden mérés esetén eleget tesznek a (6)-os egyenletben leírt skálaszabálynak, mégpedig $z=2$ értékkel. Ez az érték általánosan igaz az alakmemória ötvözetekben mért akusztikus emissziós hatványkitevőkre, így megfelel az előzetes várakozásunknak.

	Fűtés			Hűtés		
	α	ε	Beütésszám	α	ε	Beütésszám
érdesített	2.5	1.7	29436	2.9	2.0	10989
polírozott	2.4	1.8	1679	3.0	1.9	1804

7. táblázat: Akusztikus kitevők és eseményszámok, 1-es minta, polírozott és érdes felület, 0.1 K/min sebesség

Az 1-es mintán végeztem akusztikus emissziós mérést a felületi érdesítést megelőzően a polírozott mintán is. A polírozott és érdesített felületen végzett mérések eredményeinek összehasonlítását a 7. táblázat alapján könnyen megtehetjük. A táblázat adataiból látható, hogy a kritikus exponensek hibahatáron belül megegyeznek az érdesítés előtt és után. Ez várható volt, hiszen attól függetlenül, hogy hány elemi lépésben megy végbe a folyamat, a karakterisztikus jellemzőinek nem kell megváltoznia. Az is látszik, hogy analóg módon a DSC eredményekkel, az akusztikus aktivitás is nagyságrendileg nagyobb az érdes felületű mintán. Érdekes viszont, hogy a polírozott felületű mintán nem tapasztalható az a különbség az eseményszámokban a hűtés és fűtés között, ami az érdesített mintán végzett méréseknél jelen van.

Összegzésképpen tehát mindhárom minta esetén meghatároztam a termikusan vezérelt fázisátalakulás közben emittált hanghullámok amplitúdó és energia-eloszlását jellemző hatványkitevőket, mind a fűtés, mind a hűtés során. Megállapítottam, hogy az akusztikus és termikus mérésekből meghatározott kitevők hibahatáron belül azonosak, a hűtés és a fűtés során számolt kitevők azonban eltérést mutatnak. Ahogyan a DSC-méréseknél, itt is felmerül a kérdés, hogy mi okozhatja ezt az eltérést. Kérdéses továbbá az is, hogy a polírozott mintán végzett mérésnél miért nem jelenik meg az aszimmetria az esemenyszámokat tekintve.

A fejezetben bemutatott eredmények az [A1], [A2], [C1], [C2], [C3] és a [P1] publikációkon alapulnak.

4.4. Az aszimmetria kvalitatív leírása

A termikus és akusztikus zajt jellemző kritikus exponenseknek az univerzalitási osztályoktól való eltérése már önmagában elgondolkodtató lenne és további vizsgálatokért kiáltana, azonban az előző két fejezetben bemutattam, hogy a kísérletileg meghatározott hatványkitevőkre a mikroszerkezetnek és az átalakulás irányának is hatása van. Márpedig ez szintén meglepőnek tűnhet, így mindenképp bővebb magyarázatot igényel.

A csoportunk kidolgozott egy modellt a hűtés és fűtés között az akusztikus és termikus mérések során megfigyelhető aszimmetria értelmezésére, amely túlnyomórészt az általam NiFeGaCo ötvözeteken végzett méréseken és számításokon alapul. Ebben a fejezetben összefoglalom az elméleti tárgyalás alapjául szolgáló kísérleti tényeket valamint a nyers adatokból kinyerhető, a leírás szempontjából fontos paramétereket.

A 4.2. illetve 4.3. fejezetek alapján nyilvánvaló, hogy az aszimmetria egyik kulcsparamétere a kritikus exponensek különbsége lehet. A 24. ábra azt is illusztrálja, hogy bizonyos esetekben az aszimmetrikus viselkedés már a primer mérési adatokból is triviális, ugyanis csak hűtés során tapasztalható a vezérlő sebesség csökkentésének hatására a csúcsok felhasadása a 3-as minta esetén.

A 8. táblázatban az akusztikus emisszió során 0.1 K/min vezérlő sebességnél mért (a levágási érték feletti) események számát, valamint ezek összesített energiáját tüntettem fel, mintánként külön hűtés és fűtés során. A táblázatban látható, hogy az 1-es és 2-es minta esetén, ahol a kritikus exponensek is különbözőek voltak, jelentős különbség van az akusztikus eseményszámok és energiák között is, míg a 3-as minta esetén a különbség jóval kisebb. Az akusztikus mérésekből számolt teljes energia ad ugyan tájékoztatást az átalakulás során hanghullámok formájában disszipált energia mennyiségére, azonban nem abszolút mennyiség, ugyanis a minta-tű kontaktus jellege miatt a teljes emittált hanghullámoknak csak bizonyos részét tudjuk detektálni. Ezen kívül, mivel kétszer pontosan ugyanolyan kontaktust nem tudunk az érdesített felület és az acél hullámvezető tű (görbületi sugár: 100 μm) között létrehozni, ezért a különböző mintákon mért beütésszám és akusztikus energia értékek abszolút skálán nem összehasonlíthatóak. Ugyanakkor a fűtés és hűtés között a minta-tű kontaktust nem változtattam, így a relatív különbségekből vonhatunk le következtetéseket.

	Beütésszám, N		Akusztikus energia, E_{AE} , ($\mu\text{V}^2\text{s}\Omega^{-1}$)	
Minta	Fűtés	Hűtés	Fűtés	Hűtés
1	29436	10989	1.56E+11	2.46E+10
2	5135	10560	5.68E+10	6.06E+11
3	11397	10930	3.13E+10	2.44E+10

8. táblázat: Akusztikus emissziós eseményszámok, illetve a teljes akusztikus energia

A 9. táblázatban az akusztikus emisszióból számolt kritikus exponensek valamint az eseményszámok és teljes energiák (az egyik irányban mért összes levágási érték feletti akusztikus esemény energiájának összege) relatív különbségeit foglaltam össze. A relatív különbségek alatt az alábbi, (14)-es egyenletekkel definiált kifejezéseket értem (a h és f indexek minden képlet esetén a hűtésre illetve a fűtésre vonatkoznak):

$$\beta_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_h}{\varepsilon_h}; \beta_{\alpha} = \frac{\alpha_f - \alpha_h}{\alpha_h}; \mu = \frac{N_f - N_h}{N_h}; \eta = \frac{E_{AE}^f - E_{AE}^h}{E_{AE}^h} \quad (14)$$

A 9. táblázatban látható, hogy az 1-es minta esetén a kitevők relatív különbsége negatív, azaz a hűtés során kapott kitevők nagyobbak, mint a fűtés során számítottak. Ehhez társul a beütésszámok és energiák pozitív relatív különbsége, azaz a fűtés során mért beütésszámok és összenergiák nagyobbak a hűtés során mértéknél. Az érdesített és polírozott mintán számolt aszimmetria paraméterek értékei nagyjából megegyeznek, kivéve az eseményszámok relatív különbségét. Ami meglepő, hogy ez nem vonja maga után a teljes energiák relatív különbségének változását. *Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy az akadálypontok sűrűségének növelése az aszimmetriát nem befolyásolja.*

A 2-es minta esetén a tendencia épp a fordítottja az 1-es mintánál megfigyeltnek, az exponensek különbsége pozitív, a μ és η pedig negatív. A 3-as minta esetén nem tapasztalható aszimmetria, a relatív különbségek hibahatáron belül 0 körül szórnak. ***A 2-es mintán megfigyelt aszimmetrikus viselkedést az exponensek relatív különbsége alapján pozitív, az 1-es mintán megfigyelt viselkedést pedig negatív aszimmetriának fogom nevezni.***

Minta	β_{ε}	β_{α}	μ	η
1, érdes	-0.15	-0.14	0.4	5.36
1, polírozott	-0.05	-0.20	-0.07	6.9
2	0.17	0.13	-0.51	-1.91
3	~0	~0	~0	~0

9. táblázat: Az akusztikus kitevők, eseményszámok és energiák relatív különbsége hűtés és fűtés során

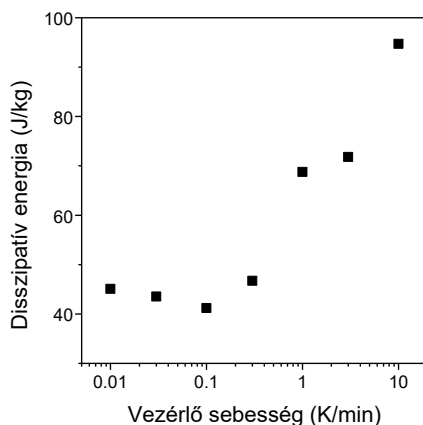
A 10. táblázatban a kalorimetrikus mérésekből kiszámítható termodinamikai adatokat foglaltam össze a három mintára. A M_s és A_f értékét direkt módon meg lehet határozni a DSC vagy a hiszterézis görbékről (23. illetve 25. ábrák, valamint 4. táblázat). T_0 értékét a (2)-es egyenletből határoztam meg a martenzit kezdeti és ausztenit befejező

hőmérsékletek ismeretében. Mint ahogyan azt a 2.1.2 fejezetben is említettem, ez csak akkor vezet helyes eredményre, ha a rugalmas energia elhanyagolható (hiszterézis görbe szárai által közbezárt terület téglalap alakú), tehát a 2-es és 3-as minta esetén ez csak egy igen közelítő jellegű becslést ad az egyensúlyi átalakulási hőmérsékletre. Q_f és Q_h értékét a fűtés illetve hűtés során mért DSC-görbék integrálásával határozhatjuk meg, ezek ismeretében pedig a disszipatív és rugalmas energia a (4)-es egyenletek alapján kiszámítható. A kiszámolt energiaértékek azonban magukban hordozzák T_0 bizonytalanságát, így az 1-es mintán kívül ezeknek a hibája is nagy (akár 100% is lehet), ezért ezeket az energetikai adatokat a későbbiekben nem is vizsgálom.

Minta	M_s (K)	A_f (K)	T_0 (K)	ΔS (J/kgK)	Q_f (J/kg)	Q_h (J/kg)	D (J/kg)	E (J/kg)
1	280.5	286.5	283.5	-12.3	3524	-3436	44	-7
2	323	329	326	-4	1230	-1200	15	11
3	280	288	284	-4	1074	-1102	14	-20

10. táblázat: Disszipatív és rugalmas energia számítása a DSC mérésekből

A 10. táblázatban feltüntetett értékeket 0.1 K/min hűtési sebességnél mért DSC-görbékből számoltam ki. Minél lassabban végezzük a DSC-mérést, elvileg annál pontosabb a kapott eredmény, ugyanis gyors fűtés esetén az elemi események egymásra rakódnak és egy burkológörbét mérünk. Az 1-es minta esetén kiszámoltam különböző hűtési sebességeknél a disszipatív energiát, ami gyakorlatilag a hiszterézis görbék területéből adódik. A 29. ábrán láthatjuk, hogy 0.3 K/min sebesség alatt a disszipatív energia már nem függ a hűtési sebességtől. (A tendencia vizsgálatához két további mérést végeztem 0.03 illetve 0.01 K/min vezérlő sebességgel.) Ez összhangban van a 23. ábrán látható hiszterézis görbékkel.

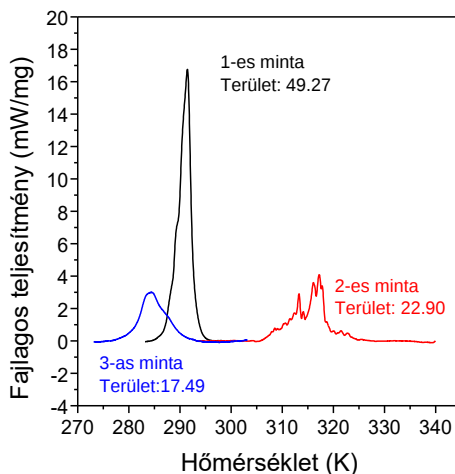


29. ábra: A disszipatív energia sebességfüggése, 1-es minta

A 10. táblázatban az is megfigyelhető, hogy a kalkulált entrópia és a hőmennyiségek az 1-es mintára körülbelül háromszor akkora, mint a 2-es és 3-as mintára számolt értékek. Ez nem elszámolás és a különbség nem a minták eltérő tömegéből fakad. Ennek szemléltetésére a 30. ábrán ábrázoltam a fajlagos teljesítményeket az 1-3 mintákra a hőmérséklet függvényében fűtés során, 10 K/min sebességnél. Azért választottam gyors fűtési sebességnél végzett méréseket, mert a csúcsterület itt a legnagyobb, tehát a jel/zaj viszony a legjobb és a területet 1 %-nál kisebb hibával lehet meghatározni, a mérőrendszer hibája pedig minden mérésnél azonos nagyságú. Az ábrán látható, hogy a 1-es minta esetén a csúcsterület valóban jóval nagyobb, mint a másik két minta esetén.

Az entrópia-különbséget a homogén és a precipitátumokat tartalmazó minták között könnyű lenne a jelenlevő γ -fázisú részecskékre fogni, hiszen az effektíven átalakulást szenvedő tömeg a γ -fázis jelenléte miatt kevesebb, mint a minta teljes tömege, így az a normálási faktor, amit az entrópia kiszámításánál alkalmaztam nem pontos. Azonban a γ -fázis térfogataránya körülbelül 6-10 % [48], ami önmagában nem magyarázza a tapasztalt különbséget. A nagymértékű eltérés oka valószínűleg az, hogy a precipitátumok képződése során a mátrix összetétele megváltozik. Ezen kívül a mikroszerkezet önmagában is hatással lehet a fázisátalakulást kísérő entrópia-változásra, legalábbis

FePd minták esetén az egykristály és polikristályos minták között jelentős eltérés tapasztalható [101].



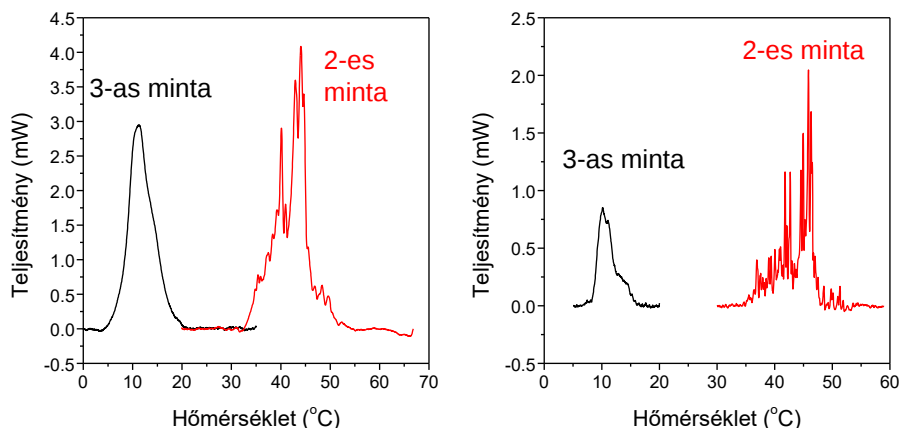
30. ábra: DSC-görbék területe 10 K/min sebességnél fűtés során

Egy friss publikáció [102] a kísérletileg meghatározott kritikus exponenseknek az univerzalitási osztályoktól való eltérését azzal magyarázza, hogy vagy a mérés kivitelezése (az akusztikus jel terjedése/detektálása) során exponenciális csillapítás lépett fel, ami az energia-eloszlást torzította, vagy pedig valójában két egymással konkuráló egyaránt hatványtörvény-viselkedést követő eseménysorozat szuperpozícióját mérjük, és így a meghatározott kitevő egyik mechanizmusra sem jellemző. Mindkét magyarázat lehetségesnek tűnik, a hűtés során a fázisátalakulás által indukált akusztikus jelek és a martenzitvariánsok átrendeződése közben kibocsátott jelek összeadódnak és a mérhető kritikus exponens értékét mindkettő befolyásolhatja, ahogyan ezt Ni_2MnGa -ban a külső mágneses tér változtatásával publikációnkban mi is megmutattuk [69]. Azonban ez a gondolatmenet csak egy irányú (pozitív) asszimetriára ad magyarázatot, valamint a torzítás és a keveredés esetén az általuk jósolt maximum likelihood függvények eltérnek az általunk kísérleti adatokból számolt görbektől, ami kétségesse teszi az elmélet alkalmazhatóságát a kísérleti megfigyeléseink magyarázatára.

Ugyanez a kutatócsoport publikált egy kísérleti cikket is, melyben FePd illetve CuZnAl alakmemória ötvözetekben vizsgálták a

hűtés és fűtés során tapasztalható aszimmetriát [103]. Azt állítják, hogy a tapasztalt aszimmetriát az okozza, hogy az ausztenit-martenzit átalakulás során a martenzit magok nukleáció és növekedés révén alakulnak ki, azonban fűtés során nincs nukleáció, csak a martenzit tűk zsugorodnak majd tűnnek el. A probléma itt is ugyanaz, ugyanis a két fázis nukleációja közti különbség csak az egyik irányú aszimmetriát magyarázhatja. Úgy érvelnek, hogy csak a martenzit tűk keletkezése zajos, az eltűnésük pedig nem. Továbbá bizonyos önellentmondás is van a publikált adatokban, ugyanis még *ha feltételezzük is, hogy a nukleáció okozza az aszimmetriát, akkor is az a helyzet, hogy az aktivitásnak a hűtés során kellene nagyobbak lennie, hiszen a nukleáció pont ebbe az irányba hat, a kísérletünkben viszont a fűtés során detektált aktivitás a nagyobb.*

Az eddig bemutatott eredmények alapján azt állíthatjuk, hogy a mikroszerkezetnek hatása van az aszimmetrikus viselkedésre. Ennek szemléltetésére a 2-es és 3-as mintán kapott eredményeket érdemes összehasonlítani, ugyanis az 1-es mintán tapasztalt speciális, egy határfelület mozgásával járó fázisátalakulás esetén a relaxációs és nukleációs folyamatok is különbözhetnek az általános, különböző orientációjú martenzit tűk nukleálódásával és növekedésével zajló átalakulástól. A 2-es és 3-as mintán azonban a mikroszkópos kép nagyon hasonló, az aszimmetria paraméterek azonban így is különbözőek. Ennek valószínűleg az lehet az oka, hogy a 3-as mintában található nanoméretű γ -kiválások a fázisátalakulás során akadálypontokként viselkednek, így az átalakulás sokkal több elemi lépésben megy végbe, és az elemi lépésekhez kisebb térfogat és betárolt/emittált energia tartozik (minél kisebb ez az energia, annál kevésbé valószínű, hogy detektálni tudjuk). A 31. ábrán látható, hogy amíg a vezérlő sebesség csökkentésének hatására a 2-es mintán már 1 K/min sebességnél is tapasztalható felhasadás, addig a 3-as mintán az apró léptékű átalakulás miatt ez egyáltalán nem látható. Ezt a gondolatmenetet követve az akusztikus emisszióból kiszámítható kitevőknek a 3-as minta esetén nagyobbaknak kell lenniük, hiszen gyakoribbak a kis energiájú csúcsok, mint a 2-es mintában. A 6. táblázatban látható, hogy ez valóban így van.



31. ábra: A vezérlő sebesség csökkentésének hatása a 2-es és 3-as mintára, DSC, 3 K/min (bal) és 1 K/min (jobb)

Érdeemes még megemlíteni, hogy a Ni_2MnGa egykristály mintákon végzett mérések szerint [77] az aszimmetria ezen az anyagon pozitív, azaz a 2-es mintára hasonlít. Elsőre meglepőnek tűnhet, hogy egy γ -kiválásokat nem tartalmazó kristály esetén az aszimmetria nem az 1-es mintán tapasztalt aszimmetriára hasonlít, de a magyarázat itt is az eltérő fázisátalakulási mechanizmusban keresendő. Ugyanis a Ni_2MnGa egykristályban az átalakulás sok martenzit tú kialakulásával illetve eltűnésével jár, azaz a 2-es mintához hasonló.

Összefoglalva a fejezetben leírtakat, aszimmetria paramétereket vezettem be a különböző mintákon tapasztalt aszimmetrikus viselkedés könnyebb csoportosítására. A kalorimetrikus mérésekből egy egyszerű modell alapján [39] meghatároztam az egyes mintákon az átalakulást kísérő disszipatív és rugalmas energia nagyságát. Megmagyaráztam, hogy milyen hatással van a mikroszerkezet és az átalakulás módja az aszimmetriára.

A fejezetben bemutatott eredmények az [A2], [A3], [C1], valamint [P2] publikációkon alapulnak.

4.5. Az aszimmetria kvantitatív leírása

A martenzit/ausztenit átalakulás során a rugalmas energia felhalmozódása/relaxációja együtt járhat akusztikus hullámok kibocsátásával. Ugyanakkor a határfelület mozgását gátló lokális akadályok is eredményezhetnek szakaszos határfelület mozgást és zajkibocsátást. Így megkülönböztethetünk szokásos, súrlódásos típusú, (nukleációval, akadálypontokról való leszakadással együttjáró) zajforrásokat, valamint a rugalmas energia felhalmozódását, illetve relaxációját kísérő zajokat. A további megfontolásokban felhasználjuk a [88]-as közlemény eredményeit, ahol bemutatták, hogy az akusztikus emisszót elsősorban a martenzit variáns-variáns kölcsönhatások okozták, és a klasszikus nukleációs hatások (nukleáció, akadálypontok hatása) kis jelentőségűek. Feltételezzük továbbá, hogy a nukleációval, valamint határfelület mozgásával együttjáró megakadások és leszakadások mindkét irányban hasonló hatásúak, azaz az ezekkel együttjáró disszipált energiák megegyeznek:

$$D^f = D^h = D \quad (15)$$

Eddig azzal az egyszerű modellel dolgoztunk, amelyben a rugalmas energia hűtés során betárolódik, fűtés során pedig ugyanez a mennyiségű energia relaxálódik. Azonban könnyen elképzelhető, hogy az átalakulás folyamán a martenzit variánsok a belső feszültség hatására átrendeződhetnek, azaz a betárolt energia egy része már a hűtés közben relaxálódhat. Így a fűtés során relaxálódó energiamennyiség kisebb, mint a teljes betárolható rugalmas energia. Persze ennek a valószínűsége arányos kell hogy legyen az ikerhatárok mozgatásához szükséges energiával, ami pedig minden ötvözetben változó nagyságú (igazából még egy adott alakmemória ötvözetben sem állandó, Ni₂MnGa-ban például régóta ismert hogy I-es és II-es típusú ikerhatárok vannak, amelyek mozgatásához eltérő nagyságú tehelés szükséges [104]).

Az akusztikus emisszióban mérhető teljes energia mennyiségét az alábbi kifejezésekkel adhatjuk meg:

$$E_{AE}^f = \delta_E E_r^f + \delta_D D \quad E_{AE}^h = \delta_E E_r^h + \delta_D D \quad (16)$$

ahol $\delta_E(<1)$, illetve $\delta_D(<1)$ a teljes rugalmas/disszipatív energiának az akusztikusan detektált hányada, E_r^i pedig a fűtés illetve hűtés során relaxált rugalmas energia. Mivel a minta-tű kontaktust nem változtatjuk a hűtés és fűtés során mért akusztikus emisszió között, ezért feltételezhetjük, hogy a detektált/összes események aránya (δ_E^f illetve δ_E^h) mindkét irányban azonos. Elvileg δ_E és δ_D lehetne egymástól különböző, de várhatóan nem térnek el jelentősen, azaz feltesszük, hogy $\delta_E = \delta_D = \delta$. A fenti összefüggések alapján az akusztikus energiák relatív különbségét (amit a kísérleti adatokból már az előző fejezetben kiszámoltunk) az alábbi képlettel adhatjuk meg:

$$\eta = \frac{E_{AE}^f}{E_{AE}^h} - 1 = \frac{\lambda_f(1 - \lambda_h) + \delta \frac{D}{E_t}}{\lambda_h + \delta \frac{D}{E_t}} - 1 \quad (17)$$

A (17)-es egyenlet felírásakor bevezettük a λ paramétereket hűtésre és fűtésre is, melyeket az alábbi egyenletekkel definiálunk, és a teljes rugalmas energiának a hűtés vagy fűtés során relaxált hányadát írják le:

$$\lambda_h = \frac{E_r^h}{E_t} \quad \lambda_f = \frac{E_r^f}{E_t(1 - \lambda_h)} \quad (18)$$

Itt E_t a teljes rugalmas energia, amely hűtéskor tárolódna, ha nincs relaxáció. A fűtésre felírt egyenlet nevezőjében az $E_t - E_r^h$ azért jelenik meg, mert ez az a tényleges rugalmas energia, amely hűtéskor felhalmozódott, és amely fűtéskor részben relaxálhat.

A (17)-es összefüggésből látható, hogy a nulla aszimmetriának megfelelő feltétel ($\eta=0$) akkor teljesül, ha

$$\lambda_f(1 - \lambda_h) = \lambda_h \quad (19)$$

Tehát $\eta > 0$, ha a (19)-as egyenletben a nagyobb jel áll az egyenlőség jel helyett. A fenti egyenletekben a $\frac{E_r^h}{E_t} = \lambda_h$ és a $\frac{E_r^f}{E_t} = \lambda_f(1 - \lambda_h)$

hányadosok értékei különbözőek lehetnek, hiszen a rugalmas energia különböző hányada relaxálódhat akusztikus emisszó formájában hűtéskor illetve fűtéskor: a különböző martenzit variánsok átfedése/elhatárolódása során a relaxált energia hányad eltérő lehet. A (17)-es összefüggés alapján a következő következtetés vonható le: *ha a teljes rugalmas energia, E_t , (ami akkor tárolódna, ha nem lenne relaxáció hűtéskor) relaxált hányada hűtésben kisebb, mint a megfelelő relaxált energia hányad fűtésben, akkor az aszimmetria negatív ($\eta > 0$).*

A nukleáció hatását elhanyagoltam a (15)-(19) egyenletek felírásánál. Formálisan úgy lehetne ezt figyelembe venni, hogy a (15)-ös egyenlet helyett nem egy D -t használunk a disszipatív energiaveszteség felírására, hanem megkülönböztetünk D^f és D^h energiákat, melyektől nem követeljük meg, hogy azonosak legyenek. Érdekes továbbá megjegyezni, hogy a β_α , β_ϵ , μ és η paraméterek kísérleti meghatározása mellett a λ_h és λ_f hányadosok becslésére is van lehetőség bizonyos esetekben a DSC adatokból, további egyszerűsítő feltételezéseket használva. Ennek ismertetésétől itt eltekintek és a dolgozathoz megjelölt közlemények közül az [A3] publikáció függelékére utalok.

A következő lépésben megmutatom, hogy a zaj aszimmetriára bevezett paraméterek között valóban olyan összefüggések várhatóak, mint amelyeket a kísérletekből megfigyeltünk, nevezetesen ha β_α és β_ϵ pozitív, akkor μ és η negatív. Jelöljük $n^i(E)$ -vel az adott E energiával rendelkező akusztikus események számát $i=h$ hűtés illetve $i=f$ fűtés során. Ekkor a teljes akusztikus eseményszámot az alábbi integrál értéke adja:

$$N^i = \int n^i(E) dE \quad (20)$$

A hatványtörvényt követő eloszlások esetén (lásd a 4.1. és 4.2. fejezetekben bemutatott eloszlásfüggvényeket, melyek alapján az exponenciális levágás elhanyagolása nem okoz jelentős hibát):

$$n^i(E) \sim E^{-\epsilon_i} \quad (21)$$

A (20)-as és (21)-es egyenletek kombinálásával:

$$N^i \sim \int E^{-\varepsilon_i} dE = \frac{E^{1-\varepsilon_i}}{1-\varepsilon_i} \quad (22)$$

A teljes akusztikus energia értékét pedig az alábbi kifejezéssel számíthatjuk:

$$E_{AE}^i = \int n^i(E) E dE \sim \int E^{1-\varepsilon_i} dE \quad (23)$$

A (23)-as egyenletben felírt intergál értékét $E_{max} = \infty$ illetve $E_{min} = E_m$ között kell venni, ahol E_m a hatványtörvény-viselkedés alsó határa (lásd 13. ábra, valamint [96]). Írjuk fel a fűtés és hűtés során kapott eseményszámok hányadát, és vegyük a kifejezés természetes alapú logaritmusát:

$$\begin{aligned} \ln(\mu + 1) &= \ln \frac{N^f}{N^h} \sim -(\varepsilon_f - \varepsilon_h) \ln E_m^f + \ln \frac{1 - \varepsilon_h}{1 - \varepsilon_f} + (1 - \varepsilon_h) \ln \frac{E_m^f}{E_m^h} \cong \\ &\cong -(\varepsilon_f - \varepsilon_h) \ln E_m^f + \ln \frac{1 - \varepsilon_h}{1 - \varepsilon_f} \end{aligned} \quad (24)$$

Mint ahogy a (24)-es egyenlet felírásánál látható, az E_m^f/E_m^h hányadossal arányos tagot elhanyagoltam, mert a maximum likelihood becslések alapján a fűtés és hűtés során a minimum energia értéke közelítőleg azonos (lásd a 28. ábrán az ML platók kezdetét). Egy hasonló összefüggést az akusztikus energiák hányadosára is fel lehet írni:

$$\begin{aligned} \ln(\eta + 1) &= \ln \frac{E_{AE}^f}{E_{AE}^h} \sim -(\varepsilon_f - \varepsilon_h) \ln E_m^f + \ln \frac{2 - \varepsilon_h}{2 - \varepsilon_f} + (2 - \varepsilon_h) \ln \frac{E_m^f}{E_m^h} \cong \\ &\cong -(\varepsilon_f - \varepsilon_h) \ln E_m^f + \ln \frac{2 - \varepsilon_h}{2 - \varepsilon_f} \end{aligned} \quad (25)$$

A (24)-es és (25)-ös egyenletek alapján ha $\varepsilon_f > \varepsilon_h$ akkor mind μ mind η értéke negatív, ezt hívtam pozitív aszimmetriának. Figyelembe véve a (6)-os egyenletben leírt skálaszabályt, $\alpha \sim \varepsilon$, ami egyben azt is jelenti,

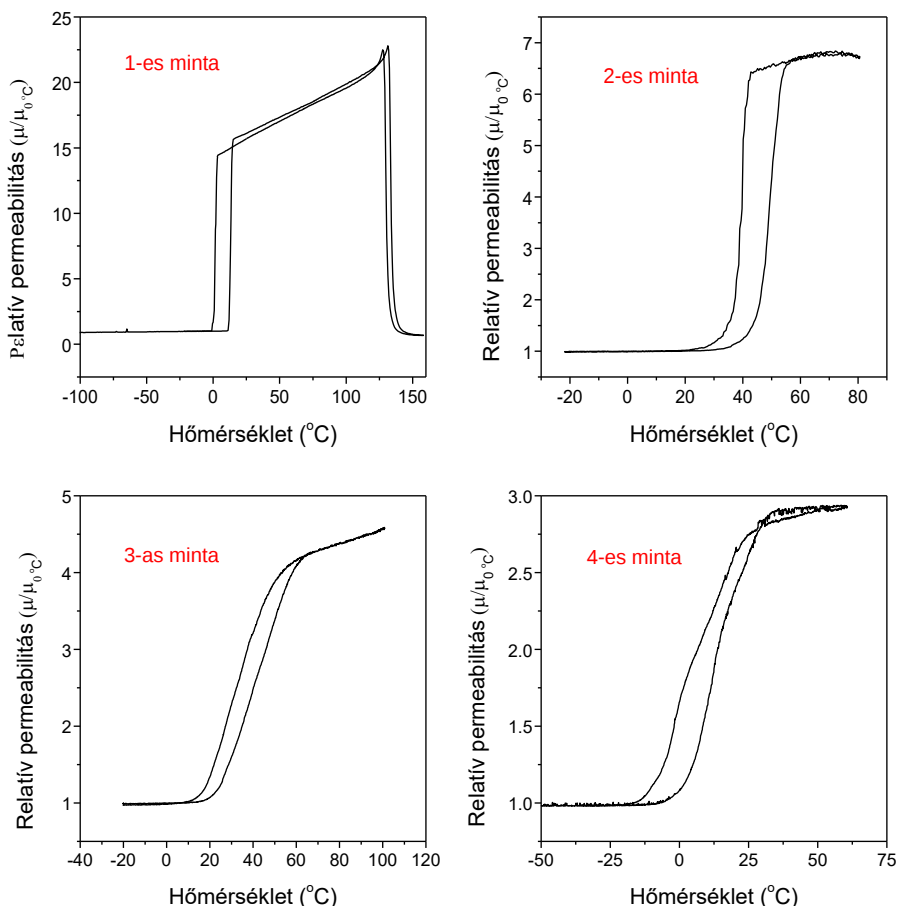
hogy $\beta_\alpha \sim \beta_\varepsilon$. Negatív aszimmetria esetén β_α és β_ε negatív, amiből (24) és (25) alapján következik, hogy μ és η pozitív.

Ebben a fejezetben leírtam, hogy hogyan lehet formálisan figyelembe venni a hűtés és fűtés során a rugalmas energia részleges relaxációját az akusztikus emissziós események energiájának leírása során. Ezután megmutattam, hogy az aszimmetria paraméterek között valóban olyan kapcsolatnak kell lennie, mint amelyet a 4.4. fejezetben bemutatott kísérleti tényekből megállapítottunk.

A fejezetben bemutatott eredmények az [A3] illetve a [P2] publikációkon alapulnak.

4.6. Mágneses mérések

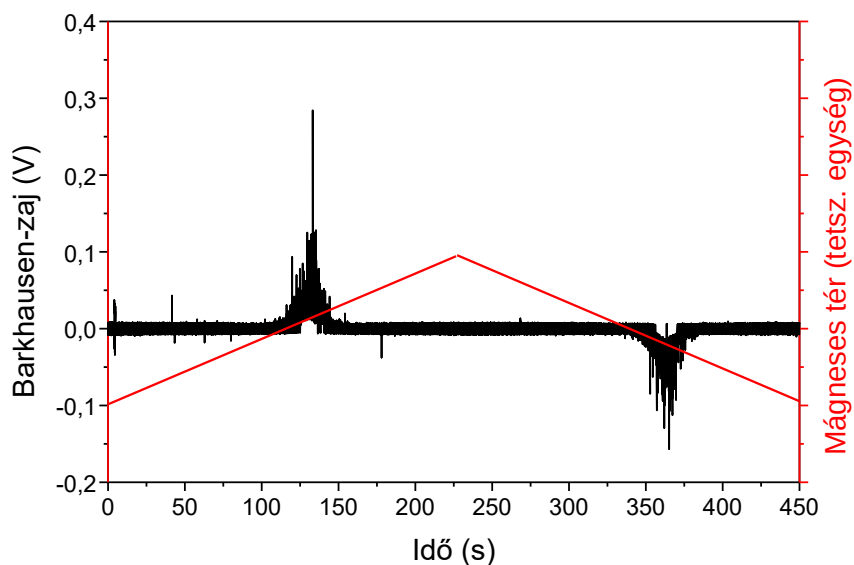
A mágneses zajmérések értelmezéséhez fontos a minta mágneses tulajdonságairól a lehető legtöbb információt összegyűjteni, így a zajmérések előtt a permeabilitás, illetve a vibrációs magnetométeres mérések eredményeit mutatom be. A permeabilitás mérés során két azonos menetszámú tekercset helyeztem a minta köré, és a primer tekercsre váltakozó áramot kapcsoltam. Ebben az elrendezésben a szekunder tekercsben indukálódó feszültség arányos lesz a minta permeabilitásával valamint a primer tekercs áramának amplitúdójával és frekvenciájával. A gerjesztőáram amplitúdóját és frekvenciáját állandó értéken tartva az indukált feszültség a permeabilitás mellett már csak konstans geometriai tényezőktől függ. A mérések során a 0 °C-ra vonatkoztatott permeabilitás értékkel normáltam az y-skálát, amin így egy relatív (dimenziómentes) permeabilitás érték látható. Így a permeabilitás hőmérsékletfüggése vizsgálható az egyébként nehezen meghatározható geometriai tényezők pontos ismerete nélkül is.



32. ábra: A vizsgált minták relatív permeabilitása a hőmérséklet függvényében

A 32. ábrán a 4 mintán mért relatív permeabilitás látható a hőmérséklet függvényében. Ausztenit fázisban a permeabilitás minden mintán nagy (relatív), az ausztenit-martenzit átalakulás közben azonban törtreszére csökken. Bár a martenzit fázis is (gyengén) ferromágneses a fázisátalakulás során a mágnesezettség ugrásszerűen megváltozik. Az ilyen tulajdonsággal bíró anyagok a magnetokalorikus effektus lehetséges alkalmazásai (hűtőgép) miatt jelenleg is intenzíven kutatottak [105-108]. A kiválásokat nem tartalmazó 1-es mintán a permeabilitás mérés során a Curie-hőmérsékletet is meghatároztam ($T_c \approx 130$ °C). Ez az a hőmérséklet, amikor az ausztenit fázis elveszti mágneses tulajdonságait és paramágnesessé válik. A többi minta esetén

az ausztenit-martenzit átalakulás során bekövetkező mágnesezettség-változás látható a görbéken. A mért görbék jól korrelálnak az átalakulási hőmérsékletek tekintetében a termikus mérésekből kiszámolt hiszterézis görbékkal. Az is látható, hogy a γ -fázis megjelenésével a relatív permeabilitás lecsökken, továbbá az addig ugrásszerűen megvalósuló doménszerkezet-átrendeződés helyét egy elnyújtottabb folyamat veszi át. Összességében a 32. ábra alapján azt várhatjuk, hogy mivel jelentősen változik a fázisátalakulás során a mágnesezettség, így a doménszerkezet átrendeződése miatt mindegyik mintában mérhető mágneses emisszió.

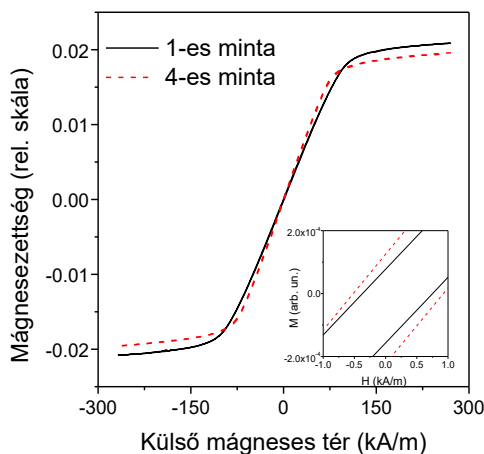


33. ábra: Barkhausen-zaj az 1-es mintán, 50 °C, ausztenit fázis

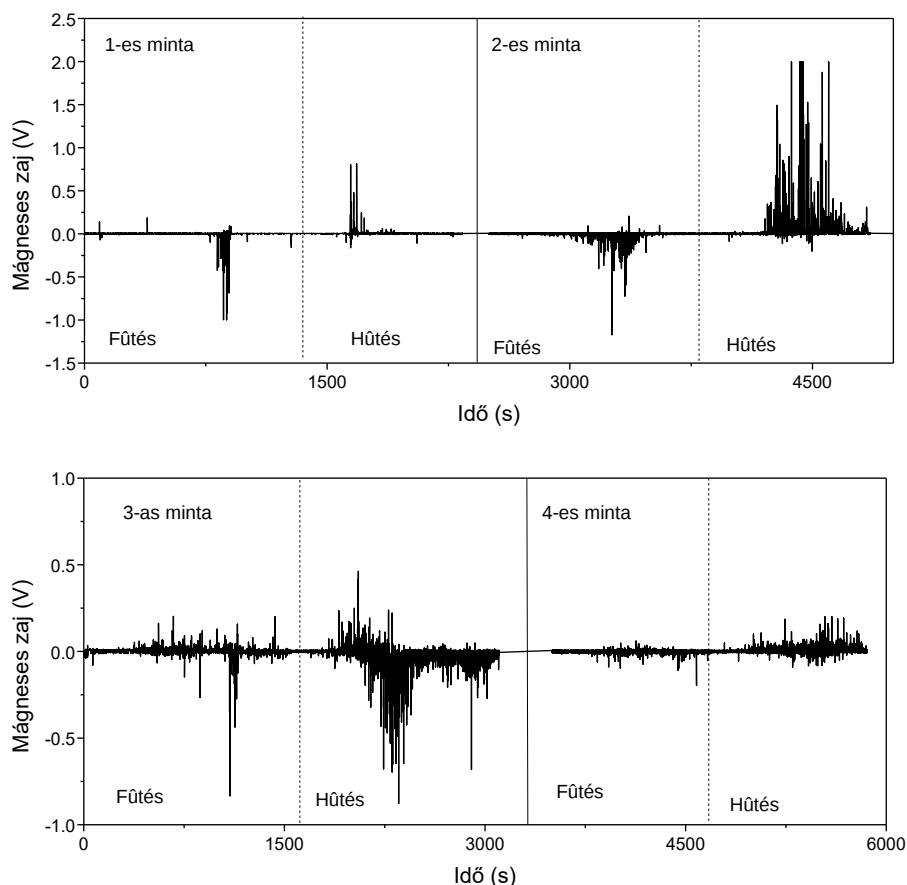
A martenzites fázis gyengén ferromágneses ugyan az ötvözetben, de a külső mágneses tér változtatásával klasszikus Barkhausen-zajt alacsony hőmérsékleten nem sikerült keltetni a mintákban. Ausztenit fázisban ugyanakkor mérhető, bár nem túl nagy Barkhausen-aktivitás figyelhető meg, ahogyan az a 33. ábrán látható. Az ábrán a mért zajt ábrázoltam az idő függvényében, miközben háromszög függvényt követve lineárisan változtattam a külső tér nagyságát, tehát az időskála a külső térrel arányos. A Barkhausen-aktivitás maximuma a koercitív térnél maximális, mivel a mágnesezési

görbe itt a legmeredekebb. A 33. ábrán láthatók ugyan zajaktivitások a pozitív (az ábra bal oldalán), illetve negatív koercitív tér környékén, de az eseményszám és az amplitúdó is nagyon alacsony.

A vibrációs magnetométerrel mért mágnesezési görbéket az 1-es és 4-es minta esetén szobahőmérsékleten, ausztenit fázisban a 34. ábra mutatja. Az ábrán látható, hogy a hiszterézis görbék nagyon keskenyek, a koercitív tér értéke csak jelentős nagyítás után olvasható le (lásd 34. ábra inzert). Az is látható, hogy a méréseknek van egy offset hibája, a hiszterézis-görbék az origó körül kicsit el vannak csúszva, így a koercitív tér értékét a 0 mágnesezettségénél mérhető hiszterézis-szélesség feleként definiáltam, ami az 1-es mintánál 0.7 mT-nak a 4-es mintánál pedig 0.9 mT-nak adódott. A telítési mágneszettség értéke a 4-es minta esetén kicsit alacsonyabb, mint az 1-es mintán mért érték, ennek oka valószínűleg a γ -kiválások mátrixtól eltérő mágneszettsége. A telítési mágneszettség eléréséhez tartozó külső tér értéke mindkét minta esetén nagyjából 100 kA/m, ami 125 mT-nak felel meg.



34. ábra: Mágnesezési görbék, szobahőmérsékleten, ausztenit fázisban, az 1-es és 4-es minta esetén



35. ábra: Mágneses emisszió a különböző mintákban

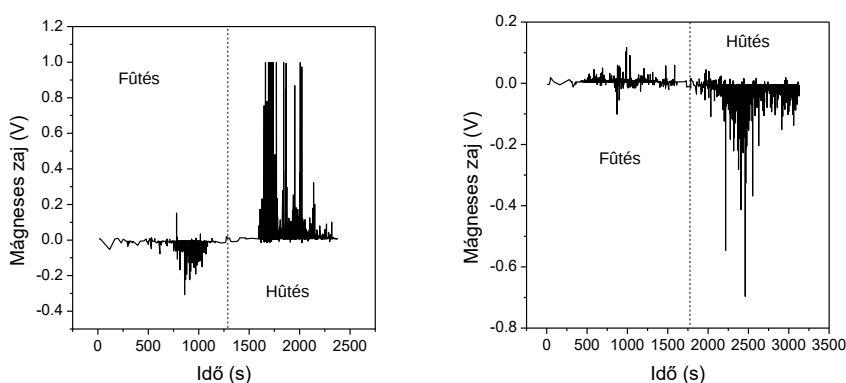
A mágneses emisszió mérése során először egy 7.4 mT erősségű külső mágneses teret kapcsoltam a mintákra, mert a külső tér jelenléte a zajaktivitást jelentősen megnövelte. Az aktivitás még így is elmarad a Ni_2MnGa ötvözetben tapasztalt zajszinttől, de már a kiértékelhető nagyságrendbe esik. A 35. ábrán a különböző mintákon mért mágneses emissziót ábrázoltam minden mintán egy teljes ciklusra. Az ábrát elemezve a statisztikus analízis elvégzése nélkül is érdekes kvalitatív megfigyeléseket tehetünk:

- Egy határfelület mozgása közben (1-es minta) a mágneses zaj aktivitása alacsonyabb, mint a többi mintán.

- Amíg az 1-es és 2-es mintákon, amelyekben nincs, vagy csak nagyméretű γ -kiválás van a detektált jel unipoláris (fűtés során a negatív, hűtés során a pozitív előjelű jelek vannak túlnyomó többségben), addig a 3-as és 4-es mintán, amelyekben nanoméretű γ -kiválás is található, a jel inkább bipoláris jellegű.
- Ezzel párhuzamosan a 3-as és 4-es mintán a jelek maximális értéke is lényegesen kisebb, mint az 1-es illetve 2-es mintákon.

A 35. ábra alapján egyértelmű, hogy a mikroszerkezetnek jelentős hatása van a mágneses zajra, ám a mért zajt ezen kívül még számos faktor befolyásolhatja. Ezek egyike a külső mágneses tér nagysága, hiszen amíg külső tér nélkül csak nagyon alacsony zajaktivitás detektálható, a külső tér bekapcsolása után nagyságrendi növekedés figyelhető meg. Azt már 2009-ben bebizonyították [109], hogy a NiFeGaCo ötvözetben az ausztenit-martenzit átalakulás közben megfigyelhető mágneszettség-változás a mágneses anizotrópia energiához köthető. Ha a martenzit fázis nukleációja külső tér nélkül történik, akkor egymással párhuzamosan álló martenzit-variánsok képződése várható, az egyes variánsokon belül pedig a domének a könnyű mágnesezési irányok szerint rendeződnek [110]. Nagy mágneses anizotrópia energia esetén ez azt eredményezi, hogy a martenzit fázis mágneszettsége közel 0. Ha növekvő mágneses térben hűtjük le a mintát, akkor viszont azon variánsok aránya növekedni fog, amelyekben a könnyű mágnesezési irány a külső tér iránya által preferált, és ezáltal a martenzit fázis mágneszettsége is nő (lásd 8. ábra). Tehát a külső mágneses tér jelenléte egy bizonyos mértékben rendezett doménszerkezet kialakulásához vezet martenzit fázisban, továbbá egy kritikus tér felett várható, hogy az átalakulás mindkét irányában egy irányú (pozitív vagy negatív) mágneses zajjelek keletkeznek (hasonlóan a klasszikus Barkhausen-zajhoz). A kritikus tértől kisebb térben azonban a rendeződés nem teljes, és mindkét irányban kaphatunk jeleket. A nanoméretű kiválások létrehozhatnak olyan lokális energiagátakat, amelyek a rendezett mágneses szerkezet kialakulását gátolják, így a kritikus tér értéke eltérő lehet a különböző mikroszerkezettel rendelkező mintákban. Ez a kvalitatív magyarázat leírja a 35. ábrán látható viselkedést, és azt jósolja, hogy a külső

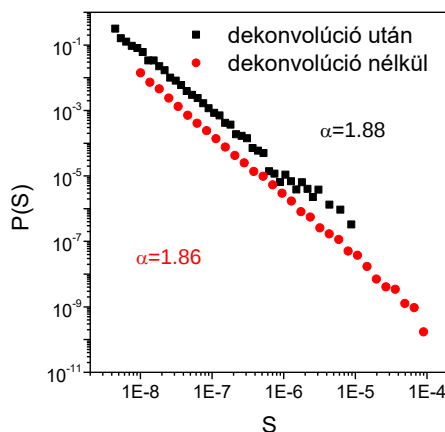
mágneses tér növelésével a 3-as és 4-es minta esetén is unipoláris jelek várhatóak. A 36. ábrán látható a 2-es és 3-as mintán mért mágneses zaj 20.9 mT nagyságú külső térben. A 35-ös ábrával összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy míg a 2-es minta esetén a mért zaj jellege nem változott, addig a 3-as mintán mért zaj már sokkal kevésbé bipoláris, mint 7.4 mT külső tér esetén. A jelenség részletes értelmezéséhez szisztematikusan kellene a külső tér hatását vizsgálni a különböző mikroszerkezetű minták esetén, hogy egy mikro-mágneses modellt lehessen felállítani, ami megmagyarázná a jelek uni- és bipoláris jellegét (hasonlóan, mint a Ni_2MnGa deformációja során detektált zajok esetén [87]).



36. ábra: Mágneses zaj a 2-es (bal) és 3-as (jobb) mintában 20.9 mT külső térben

Természetesen a kvalitatív megállapításokon túl statisztikus analízist is végrehajtottam, amely előtt a nyers mérési fájlokat Wiener-dekonvolúciónak vetettem alá. A módszer lényege, hogy megmérjük a mérőrendszer átviteli függvényét, és az átviteli függvénnyel a frekvenciatérben beszorozzuk a nyers adatsort, majd az eredményt visszatranszformáljuk a valós térbe. Az átviteli függvény méréséhez egy négyszögjelet adtunk az adatgyűjtő és erősítő rendszer bemenetére és megmértük hogy az elektronikai rendszer ezt milyen mértékben torzítja. A Wiener-dekonvolúcióval tehát tulajdonképpen a jelek alakjának torzulását lehet visszakorrigálni. A 37. ábra a 2-es mintán fűtés során mért zaj terület-eloszlásfüggvényét mutatja a dekonvolúció elvégzése előtt, illetve után. Az ábrán látható, hogy a dekonvolúció a kritikus

exponens értékét nem változtatta meg, csak eltolta az eloszlásfüggvényt. Ez azt jelenti, hogy az elektronikai rendszer nem okozott nemlineáris erősítést. A többi csúcsparaméter a területhez hasonlóan viselkedett.

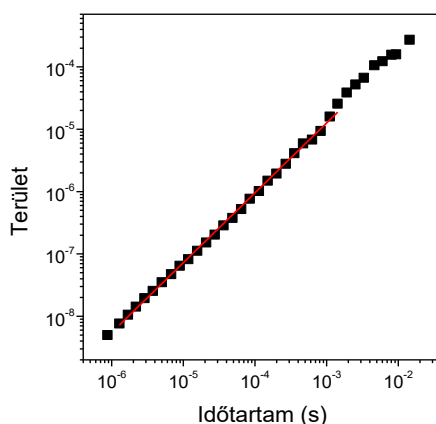


37. ábra: A 2-es minta terület-eloszlásfüggvénye dekonvolúcióval illetve dekonvolúció nélkül, fűtés során

A 11. táblázatban összefoglaltam a mágneses emissziós mérésekből kiszámolt kritikus exponenseket. A táblázat tartalmazza a DSC és AE mérések során is vizsgált amplitúdó illetve energia kitevőket, ezen túl pedig kiszámoltam a terület és időtartam-eloszlásokat is. Elvileg ezek az akusztikus mérésekből is meghatározhatóak, de csak igen nagy bizonytalansággal, így a dolgozatban ezeket nem mutattam be. A mágneses emissziós méréseknél sem öncélú ezen exponensek meghatározása, hiszen ahogyan azt a 2.3.3. fejezetben említettem, a terület-időtartam görbék kezdeti meredeksége (γ) fontos szerepet játszik a jelenleg divatos lavinaalak-analízisben, és ez az egyik paraméter, amely összehasonlítási lehetőséget teremt az elméleti és gyakorlati kutatások között. Illusztrációként a 38. ábra mutat egy terület-időtartam korrelációt a 2-es minta estén fűtés során. A mért eloszlásfüggvényhez 3 nagyságrenden keresztül jól illeszkedik a hatványfüggvény.

Minta	Amplitúdó, α		Energia, ε		Terület, S		Időtartam, τ		γ	
	hűtés	fűtés	hűtés	fűtés	hűtés	fűtés	hűtés	fűtés	hűtés	fűtés
1	2.5	2.3	1.7	1.6	1.9	2.0	2.0	2.3	1.1	1.4
2	1.8	2.0	1.5	1.6	1.7	1.9	1.9	2.1	1.3	1.2
3	2.6	2.8	1.8	1.9	2.1	1.7	2.3	1.9	1.1	1.1
4	3.0	3.5	1.8	2.3	2.1	2.2	2.4	2.8	1.2	1.6

11. táblázat: Mágneses emissziós hatványkitevők

38. ábra: γ -meghatározása a terület-időtartam korreláció alapján, 2-es minta, fűtés

A terület-időtartam görbék kezdeti meredekségét jellemző γ paraméter értéke megegyezik a (6)-os egyenletben leírt skálaszabályban szereplő z értékkel, ami az amplitúdó és energia-kitevők közötti kapcsolatot jellemzi. Az akusztikus emissziós mérések során a z paraméter értéke 2-nek adódott, azonban a 11. táblázatban látható, hogy a mágneses zaj mérések esetén ez 2-től kisebb értéket vesz fel. Ez a viselkedés eltér a Ni_2MnGa mintákon végzett kísérletek eredményeitől, ahol a z értéke mágneses mérések esetén is 2.0 ± 0.1 nagyságú volt.

A 11. táblázatban látható amplitúdó és energia-értékeket az akusztikus emisszióból számolt kitevőkkel (6. táblázat) összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy amíg az 1-es mintán a fűtés során kapott exponensek megegyeznek a hűtés során kapott exponensek pedig eltérnek, addig a 2-es és 3-as mintán a helyzet épp fordított, a hűtés során mért mágneses és akusztikus exponensek egyformák, a fűtés

során mértek pedig eltérőek. Azonban az akusztikus és mágneses exponenseknek nem kell feltétlen megegyezniük, hiszen amíg az előbbi direkt módon a kristályszerkezet-változáshoz kapcsolódik, addig a mágneses zaj a doménszerkezet-átrendeződéshez, ami az átalakulást kísérő másodlagos effektus. A két folyamat nyilván nem független egymástól, de nem feltétlen azonos hatványkitevő tartozik hozzájuk.

A 12. táblázatban összefoglaltam a (14)-es egyenletekkel definiált aszimmetria paramétereket a mágneses mérések alapján. A 9. táblázattal összehasonlítva, amely az akusztikus emisszióból számolt aszimmetria paramétereket tartalmazza, megállapíthatjuk, hogy az aszimmetria paraméterek a mágneses emisszió során abszolútértékben kisebbek az akusztikus paramétereknél de mintánként megjelenik ugyanazon típusú aszimmetria, mint az akusztikus mérések esetén.

Minta	β_ε	β_α	μ
1	-0.06	-0.09	1.39
2	0.07	0.11	0.84
3	0.06	0.08	0.96

12. táblázat: Mágneses aszimmetria paraméterek

Összefoglalva a mágneses méréseket, a permeabilitás, Barkhausen valamint vibrációs magnetométeres mérésekből megállapítottam, hogy az ausztenit fázis permeabilitása nagyobb, mint a martenzité, de jelentős Barkhausen-zaj ebben a fázisban sem mérhető. A ciklizálást ismételve összegyűjtöttem a statisztikus analízishez elegendő jelet, és meghatároztam a kritikus exponenseket, valamint a terület-időtartam görbék meredekségét. A kapott exponensek némelyike, érthetően, eltér az akusztikus emisszióból számolt kitevőtől, viszont az aszimmetria ugyanúgy jelen van, mint a termikus és akusztikus méréseknél. A zajspektrumokból megállapítottam, hogy a mikroszerkezet a mágneses zajt nagymértékben befolyásolja. A nagyméretű γ -fázisú kiválások jelenléte a zajaktivitást megnöveli, a kis kiválások pedig az eredendően unipoláris zajt bipolárisra módosítják. Megállapítottam, hogy a külső mágneses tér növelésének hatására a nanoméretű γ -kiválásokat

tartalmazó mintákban az eredetileg bipoláris jellegű zajcsomag unipolárisává válik.

A fejezetben bemutatott eredmények az [A4] illetve [P3] publikációkon alapulnak.

Összefoglalás

Kutatómunkám során különböző módon hőkezelt $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ egykristály mintákon mértem termikus, akusztikus és mágneses zajt. Ez az ötvözet a lehetséges alkalmazások miatt az érdeklődés középpontjába került az elmúlt évtizedben, így kíváncsi voltam arra, hogy az ezen az anyagon mérhető zaj jellemzői megfelelnek-e az irodalomban fellelhető (ellentmondásos) előrejelzéseknek, illetve felfedezhető-e aszimmetrikus viselkedés az ausztenit-martenzit illetve a martenzit-ausztenit átalakulások között. Az eltérő méretű γ -fázisú kiválásokat tartalmazó mintákat összehasonlítva arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a mikroszerkezet befolyásolhatja-e a martenzit-ausztenit átalakulás kinetikai és termodinamikai viszonyait.

Az egykristály növesztést és az ezt követő hőkezeléseket egy együttműködő partnerünk (Tomsk State University) végezte. A hőkezelések után a minták szerkezetét transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia segítségével vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a hőkezelések hatására γ -fázisú kiválások jelentek meg az egykristályban. A mátrix és a kiválások kristályszerkezetének meghatározására határolt területű diffrakciós eljárást alkalmaztam. A mátrix összetételének a precipitátumok keletkezése közben történő eltolódását energiadiszperzív röntgen-spektrométerrel vizsgáltam.

Differenciális interferencia kontrasztú optikai mikroszkóp alkalmazásával megfigyeltem a minta felületén a fázisátalakulás közben megjelenő felületi relief szerkezetét. Megállapítottam, hogy a homogén egykristály mintában az átalakulás során egy határfelület söpör végig az egész mintán, ezzel szemben a kiválásokat tartalmazó mintákban az alakmemória ötvözetekre általában jellemző módon adott orientációjú martenzit tűk jelennek meg, illetve tűnnek el.

A kalorimetriás mérésekből megállapítottam az egyes mintákhoz tartozó átalakulási hőmérsékleteket. Megvizsgáltam a hűtési/fűtési sebesség csökkentésének illetve a felületi érdesség növelésének hatását a DSC-csúcsok alakjára. Azt tapasztaltam, hogy felületi érdesítés és az alacsony (0.1 K/min) vezérlő sebesség a DSC-csúcs felhasadását segíti, így termikus zaj mérhető, az alacsony

eseményszám miatt azonban viszonylag sok (~ 15) mérési ciklus szükséges a megfelelő statisztikához. A valószínűségi sűrűségfüggvények kiszámítása után egyértelműen látszott, hogy az energia-eloszlás a hatvány-törvényt követi, így a kritikus exponenseket is meghatároztam háromparaméteres hatványfüggvény-illesztés illetve maximum likelihood módszer segítségével. A kiválasokat tartalmazó mintákban a DSC-csúcs csak hűtés során bomlott fel, fűtés során a legalacsonyabb fűtési sebességnél is csak egy burkológörbét mértem. Így ezeken a mintákon csak a hűtés során tudtam kritikus exponenst számolni.

A kalorimetriás mérésekből hiszterézis-görbéket is számoltam, amelyeken a martenziti fázis arányának változása látható a hőmérséklet függvényében. A homogén minta esetén, ahol az átalakulás egy határfelület mozgásával történik, a hiszterézishurok szárai merőlegesek a vízszintes tengelyre, így az egyensúlyi átalakulási hőmérsékletet meg tudtam adni. A precipitátumok megjelenése után azonban a helyzet megváltozik és az átalakulási hőmérsékletek eltolódásán túl a hiszterézis-görbék alakja is megváltozik.

Az akusztikus emissziós mérések során szintén vizsgáltam a vezérlő sebesség valamint a mikroszerkezet hatását a zajparaméterekre. Az időegység alatt detektált eseményszámokból kalkulált akusztikus aktivitás jól korrelált az átalakulási hőmérsékletek tekintetében a DSC-mérésekkel. A mérési adatokat elemezve megállapítottam, hogy a hűtési/fűtési sebesség az általam vizsgált tartományban nem befolyásolja a kritikus exponensek értékét. Azonban a hűtés és fűtés során számolt exponensek között szignifikáns eltérést tapasztaltam. Ugyancsak hibahatáron kívül különböztek a különböző mintákon végzett mérésekből számolt kitevők.

A hűtés/fűtés aszimmetriát látva célul tűztam ki a jelenség alaposabb vizsgálatát illetve a lehetséges magyarázatok keresését. Ezért megvizsgáltam a kitevők eltérésén túl az eseményszámok illetve a teljes akusztikus energiák változását is a két irányban. Aszimmetria-paramétereket vezettem be a kitevők és az eseményszámok különbségének értelmezésére. A méréseim, illetve a korábbi irodalmi adatok alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy az aszimmetria szempontjából az anyagok két csoportba sorolhatóak a kitevők relatív

különbségének előjele alapján. Az első csoportban az aszimmetria pozitív, ami azt jelenti, hogy a fűtés (M/A átalakulás) során mért kritikus exponensek nagyobbak a hűtés (A/M átalakulás) során mért értékeknél. Ezeken a mintákon a beütésszámok és teljes energiák a hűtés során nagyobbak voltak, mint fűtés során. A második csoportban az aszimmetria negatív, az exponensek és beütésszámok különbsége a pozitív aszimmetria fordítottja.

Az aszimmetria eredetének felderítéséhez a DSC és akusztikus mérésekből különböző termodinamikai paramétereket számoltam ki, melyek az átalakulás során disszipált, valamint rugalmas energia formájában betárolódott energia nagyságát jellemzik. Az eltérő mikroszerkezetű mintákon végzett mérések eredményeit, valamint az irodalomban található egyéb méréseket összehasonlítva arra a következtetésre jutottam, hogy a sűrűdásos energiavesztés és a nukleáció szerepe az aszimmetria kialakulásában elhanyagolható a rugalmas energia relaxációjának szerepéhez képest. Megmutattam, hogy hogyan kell az ausztenit-martenzit átalakulást kísérő hőeffektusokat leíró modellt módosítani, hogy a rugalmas energia részleges relaxációját figyelembe lehessen venni. Ezután megmutattam, hogy az aszimmetria paraméterek között valóban olyan kapcsolatnak kell lennie, mint amelyet a kísérleti adatokból megállapítottunk.

A minták mágneses tulajdonságainak felderítéséhez permeabilitás és vibrációs magnetométeres méréseket végeztem. A permeabilitás mérésekből megállapítottam a homogén minta Curie-hőmérsékletét valamint az ausztenit és martenzit fázisok relatív permeabilitásainak arányát. Az ausztenit fázisban végzett Barkhausen-zaj méréseim alapján azonban nem kaptam nagy mágneses zaj aktivitást. A mágnesezési görbékből meghatároztam a különböző minták ausztenit fázisában a koercitív tér és a telítési mágnesezettség értékét.

A fázisátalakulás közben emittált mágneses zaj detektálásához homogén külső mágneses térbe helyeztem a mintákat és a mikroszerkezeten túl a mágneses tér hatását is vizsgáltam. A zajspektrumokból megállapítottam, hogy a mikroszerkezet a mágneses zajt nagymértékben befolyásolja. A nagyméretű γ -fázisú kiválások jelenléte a zajaktivitást megnöveli, a kis kiválások pedig az eredendően

unipoláris zajt bipolárisra módosítják. A külső mágneses tér növelésének hatására a bipoláris jelleg azonban csökken a kis kiválásokat tartalmazó mintákban. A megfigyelt viselkedés értelmezésére adtam egy kvalitatív magyarázatot.

Meghatároztam a mágneses zaj hatványkitevőit, továbbá a terület-időtartam görbék kezdeti meredekségét. A mágneses zajmérésekből meghatározott aszimmetria paraméter értékeket az akusztikus emisszióból számolt paraméterekkel összehasonlítva megállapítottam, hogy az aszimmetria kisebb mértékben ugyan, de ugyanúgy jelen van a mágneses mérések esetén is.

Tézispontok

T1: Megállapítottam, hogy a homogén egykristály mintában az átalakulás során egy határfelület söpör végig az egész mintán, ezzel szemben a kiválásokat tartalmazó mintákban, az alakmemória ötvözetekre általában jellemző módon, adott orientációjú martenzit tűk jelennek meg, illetve tűnnek el és több ausztenit/martenzit határfelület keletkezik. Az egyetlen határfelület mozgásával végbemenő átalakulás során meghatároztam az egyensúlyi átalakulási hőmérsékletet ($T_0=283.5$ K).

T2: Meghatároztam a termikus zaj hatványkitevőit a homogén mintán az átalakulás mindkét irányában ($\epsilon_h=2.0\pm0.1$, $\epsilon_f=1.7\pm0.1$), a kiválásokat tartalmazó mintákban pedig hűtés során ($\epsilon_h=1.6\pm0.1$ és $\epsilon_h=1.9\pm0.1$ a két mintára). Megállapítottam, hogy hűtés és fűtés során eltérő hatványkitevők jellemzik az eloszlásokat és a mikroszerkezet is befolyásolja az energia-kitevőket. A homogén minta esetén a termikus mérésből számolt hiszterézishurok téglalap alakú (a kezdeti és befejező hőmérsékletek különbsége kisebb, mint 1 K). Precipitátumok jelenlétében, összhangban a T1 tézisben leírt átalakulási morfológia változással, a hiszterézis-görbék alakja eltorzul.

T3: Három, különböző mikroszerkezetű minta esetén meghatároztam a termikusan vezérelt fázisátalakulás közben emittált akusztikus hullámok amplitúdó és energia-eloszlását jellemző hatványkitevőket, mind a fűtés, mind a hűtés során. Megállapítottam, hogy a hűtési/fűtési sebesség az általam vizsgált tartományban nem befolyásolja a hatványkitevők értékét. Az akusztikus és termikus mérésekből meghatározott energia kitevők hibahatáron belül azonosak, a hűtés és a fűtés során számolt kitevők azonban eltérést mutatnak.

T4: Az akusztikus eseményszámok, illetve energia kitevők hűtés és fűtés során megfigyelt különbségei alapján negatív illetve pozitív aszimmetria paramétereket definiáltam, melyek az eltérő mikroszerkezetű mintákon különbözőek voltak. Ennek értelmezéséből arra a következtetésre jutottam, hogy a súrlódásos energiaveszteség és a nukleáció szerepe az aszimmetria kialakulásában elhanyagolható a

rugalmas energia akusztikus emisszióval történő relaxációjához képest. Ennek megfelelően az aszimmetriát a fűtés, illetve hűtés során különböző hányadban (akusztikus emisszióval) relaxált rugalmas energia járulékokkal értelemeztem. Megmutattam továbbá, hogy az aszimmetria paraméterek között valóban olyan kapcsolatnak kell lennie, mint amelyet a kísérleti adatokból megállapítottunk, tehát ha a kitevők relatív különbsége pozitív, akkor az eseményszámok és energiák relatív különbsége negatív.

T5: A mágneses zajmérésekből meghatározott aszimmetria paraméter értékeket az akusztikus emisszióból számolt paraméterekkel összehasonlítva megállapítottam, hogy az aszimmetria kisebb mértékben ugyan, de ugyanúgy jelen van a mágneses mérések esetén is. Megállapítottam, hogy a mikroszerkezet a mágneses zajt nagymértékben befolyásolja. A nagyméretű γ -fázisú kiválások jelenléte a zajaktivitást megnöveli, a kis kiválások pedig az eredendően unipoláris zajt bipolárisra módosítják. Megállapítottam, hogy a külső mágneses tér növelésének hatására a nanoméretű γ -kiválásokat tartalmazó mintákban az eredetileg bipoláris jellegű zajcsomag unipolárisra válik. A megfigyelt viselkedést a külső tér hatására részlegesen vagy teljesen rendeződő martenzit variánsokkal magyaráztam.

Summary

During my PhD research I have measured thermal, acoustic and magnetic noises in single crystalline shape memory NiFeGaCo samples undergoing different heat treatments. This alloy was in the center of investigation in the last decade because of its possible applications. Thus I was interested in whether the detectable noise in this alloy follows the (contradictory) predictions of the literature or not and is there any measurable asymmetry between the austenite-to-martensite and martensite-to-austenite transformations. With the comparison of the samples with different microstructure I was searching for the answer of the question: does the microstructure affect the characteristics of noises of the A/M transformation or not.

The single crystal growth and the subsequent heat treatments were carried out by our Russian research partner group (at Tomsk State University). The structure of the samples was investigated with transmission and scanning electron microscopy. I established that after the heat treatments there were γ -precipitates present in the samples. Selected area diffraction pattern was used in the TEM to determine the crystal structure of the matrix and the precipitates. The composition-shift of the matrix upon the appearance of the precipitates was investigated with energy-dispersive x-ray detector of the SEM.

I observed the surface relief-structure of the samples during the austenite-martensite transformation using optical microscopy in differential interference contrast mode. It was found that in the homogenous sample the transformation underwent by single interface motion, but in the samples containing precipitates many martensite needles were formed and grown in mostly two perpendicular directions, which is far more frequent in the family of shape memory alloys.

From the calorimetric measurements I have determined the transformation temperatures of the samples. I investigated the effect of the driving rate and the surface roughening on the shape of the DSC-peaks. I have found that the surface roughening and the very low (0.1 K/min) driving rate helped to achieve a splitted DSC-curve, and I was able to measure thermal noise, although because of the small number of events I had to measure more cycles (~15) to reach sufficient

amount of data for statistical analysis. After plotting the probability density functions it was clearly shown, that the energy-distribution follows the power-law, so I determined the critical exponents with three-parametrical power fitting (least square method) and by maximum likelihood method as well. In samples, containing precipitates, the DSC-peak split during cooling only, while during heating one wide envelope-like peak was present even at the slowest driving rate. Thus I was able to determine critical exponents only for cooling in these samples.

From the calorimetric measurements I also calculated the hysteresis-curves, plotting the martensite fraction of the alloy in the function of temperature. In case of the homogenous sample, the hysteresis-curve was rectangular, so I was able to give an estimation of the equilibrium transformation temperature. After the precipitating heat treatments the situation changed, because beside the shift of the transformation temperatures the shape of the hysteresis was also modified by the γ -phase.

During acoustic emission measurements the effect of the driving rate and the microstructure on the noise parameters were also investigated. The acoustic activity, calculated from the number of events during 10 μ s, has shown good correlation with the DSC-curves. After the analysis of the measured data I came to a conclusion that the driving rate has no influence on the critical exponents in the investigated 0.1-10 K/min range. The critical exponents calculated during cooling and heating are significantly different, and the difference between the results obtained on the different samples were also larger than the error bars.

Considering the asymmetric behaviour between cooling and heating I proposed to thoroughly investigate this phenomena and try to identify the origin of it. Thus beside the difference in the exponents, I also calculated the number of events and the total acoustic energy for both directions. I introduced asymmetry-parameters to interpretate the difference in the exponents and number of hits. Based on my measurements and on the available literature data we came to a conclusion that the materials can be divided into two groups. In the first group the asymmetry is positive, which means that the critical

exponents for heating are larger than the exponents calculated for cooling. In these samples the number of events and the total acoustic energy were larger for cooling than for heating. In the second group the asymmetry is negative, the relative difference of the exponents and number of hits were just the reverse of the positive asymmetry.

To explore the origin of the asymmetry I calculated some thermodynamic parameters from the thermal and acoustic measurements, that are describing the amount of the dissipated and stored elastic strain energy during the transformation. Comparing the results obtained on the samples with different microstructure and the literature data I came to a conclusion that the role of the nucleation and the dissipation by frictional interactions of the moving interface with obstacles are negligible as compared to the role of the relaxations of the elastic energy in the formation of the asymmetry. I have shown that the model describing the heat emitted/absorbed during the austenite/martensite transformation should be modified to handle the partial relaxation of the elastic strain energy.

To investigate the magnetic properties of the samples I measured permeability and magnetization curves. From the permeability measurements carried out on the homogenous sample I determined the Curie-temperature of the austenite phase and the ratio of the relative permeabilities of the austenite and martensite phases. I also carried out Barkhausen-noise measurements in the austenite phase, but with very low magnetic activity. From the magnetization curves I determined the values of the coercive field and the saturation magnetization for the different samples in the austenite phase.

For the detection of the magnetic noise emitted during the phase transformation I applied a homogenous magnetic field on the samples and also investigated the effect of the external magnetic field beside the microstructure. From the noise spectra I concluded, that the microstructure has a strong influence on the magnetic noise. The presence of the larger γ -precipitates increased the noise activity, and the small precipitates modified the originally unipolar signals to bipolar. With the increasement of the external magnetic field the bipolar nature was tended to decrease in these samples.

I calculated the critical exponents and the initial slope of the area-duration time function from the magnetic noise measurement. After comparing the asymmetry parameter values from the magnetic measurements with the acoustic asymmetry parameters I found, that the absolute value of the asymmetry is slightly smaller than in the case of acoustic emission, but it is still present, and the type of the asymmetry is the same in each of the samples.

Thesis points

T1: It was found that in the homogenous sample the transformation underwent by single interface motion, but in the samples containing precipitates many martensite needles were formed and grown in mostly two perpendicular directions, with the formation of many austenite/martensite interfaces. From the observation of the transformation via single interface motion I determined the equilibrium transformation temperature ($T_0=283.5$ K).

T2: I determined the critical exponents from thermal noise measurements for cooling and heating in the homogenous sample, and for cooling in the samples containing precipitates. I found, that the exponents are different for heating and cooling, and the microstructure also had an influence on the exponents. In the case of the homogenous sample, the shape of the hysteresis is rectangular (the difference of the start and finish temperatures are lower, than 1 K). In the presence of the γ -precipitates, in accordance with the morphology change described in T1, the shape of the hysteresis is deformed.

T3: I determined the amplitude and energy exponents of the acoustic noise emitted during thermally driven phase transformation for three samples with different microstructures for both heating and cooling. I observed, that the driving rate has no effect on the critical exponents. The acoustic and thermal noise energy exponents are the same within error bar. However, there is a significant difference between the exponents calculated heating and cooling.

T4: I defined positive and negative asymmetry parameters based on my observations of the differences of the acoustic energies, number of hits and exponents for cooling and heating. From the detailed investigations, I came to a conclusion that the role of nucleation and dissipation by frictional interactions of the moving interface with obstacles are negligible as compared to the role of the relaxations of the elastic energy by acoustic emission in the formation of the asymmetry. So I interpreted the asymmetry with the different fraction of the relaxed elastic strain energy for cooling and heating. Furthermore, it was

shown, that the asymmetry parameters should have the same relations which was found from the experimental investigations, namely, if the exponent asymmetry parameters are positive, then the energy and count asymmetry parameters are negative.

T5: After comparing the asymmetry parameter values from the magnetic measurements with the acoustic asymmetry parameters, I found, that the absolute value of the asymmetry is slightly smaller than in the case of acoustic emission, but it is still present, and the type of the asymmetry is the same in each of the samples. I observed, that the microstructure has a strong influence on the measured noise signals. The large γ -precipitates increased the noise activity and the small γ -precipitates changed the original unipolar noise to bipolar. With the increasement of the external magnetic field the bipolar nature was tended to decrease. I explained the observed behaviour with the partial or total ordering of the martensite variants upon cooling down in external magnetic field.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretném megköszönni témavezetőmnek, *Dr. Daróczi Lajos*nak, hogy lehetővé tette számomra, hogy a doktori kutatásomat a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékén végezzem. Az itt eltöltött évek alatt folyamatosan támogatott és rengeteget tanulhattam tőle. Köszönettel tartozom a szakmai segítségért *Dr. Beke Dezső*nek, aki munkámat mindvégig figyelemmel kísérte, és kérdéseimmel, problémáimmal bátran fordulhattam hozzá. Továbbá szeretném megköszönni az alakmemória kutatócsoport többi tagjának a segítséget és biztatást. A nyers adatok kiértékeléséhez használt program eredeti verziójának elkészítéséért köszönettel tartozom *Bükki-Deme András*nak.

Köszönet illeti a minták elkészítésében, valamint a TEM mérések kivitelezésében és értelmezésében nyújtott segítségükért *Elena Panchenkot*, *Yurij Chumljakovot* valamint *Ekaterina Timofeevat*, a Tomszki Egyetemről.

Végül pedig köszönettel tartozom férjemnek és szüleimnek, akik a tanulmányaim során végig támogattak és lehetővé tették, hogy tudományos pályát válasszak.

A disszertáció elkészülését támogatták a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 és a GINOP-2.3.2-15-2016-00041 pályázatok, illetve az Új Nemzeti Kiválóság Program. A projektek az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósultak meg.

Publikációs jegyzék

Publikációk a disszertáció tárgyköréből

Referált folyóiratcikkek

[A1] **Bolgár, M.**, Daróczi, L., Tóth, L., Timofeeva, E., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.: *Effect of γ -precipitates on thermal and acoustic noise emitted during austenite/martensite transformation in NiFeGaCo single crystals*. J. Alloy. Compd. 705 840-848., 2017.

IF: 3,133

[A2] **Bolgár, M.**, Tóth, L., Szabó, S., Gyöngyösi, S., Daróczi, L., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.: *Thermal and acoustic noises generated by austenite/martensite transformation in NiFeGaCo single crystals*. J. Alloy. Compd. 658 29-35., 2016.

IF: 3,133

[A3] Beke, D., **Bolgár, M.**, Tóth, L., Daróczi L.: *On the asymmetry of the forward and reverse martensitic transformations in shape memory alloys*. J. Alloy. Compd. 741 106-115., 2018.

IF: 3,133

[A4] **Bolgár, M.**, Daróczi, L., Tóth, L., Timofeeva, E., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.: *Magnetic noises emitted during martensitic transformation in Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ single crystalline shape memory alloys*. Intermetallics, bírálat alatt.

IF: 3,140

Konferencia-előadások

[C1] **Bolgár, M.**, Daróczi, L., Tóth, L., Timofeeva, E., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.: *Effect of γ -precipitates on thermal and acoustic noises emitted during austenite/martensite transformation in NiFeGaCo single crystals*, ICOMAT 2017, Chicago, USA, 2017.07. 09-14.

[C2] **Bolgár, M.**, Daróczi, L., Tóth, L., Timofeeva, E., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.: *Effect of γ -precipitates on noises emitted during phase transformation in NiFeGaCo shape memory alloys*, DOFFI, Balatonfenyves, Magyarország, 2017.06.15-18.

[C3] **Bolgár, M.**, Daróczi, L., Tóth, L., Timofeeva, E., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D.: *The investigation of the austenite-martensite transformation of NiFeGaCo single crystals*, DOFFI, Balatonfenyves, Magyarország, 2016.06.16-19.

Poszterek

[P1] **Bolgár, M.**, Tóth, L., Szabó, S., Gyöngyösi, S., Daróczi, L., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D., *Thermal and acoustic noises generated by austenite/martensite transformation in NiFeGaCo single crystals*, ESOMAT, Antwerpen, Belgium, 2015.09.14-18.

[P2] Beke, D., **Bolgár, M.**, Tóth, L., Daróczi, L., *On the Asymmetry of the Forward and Reverse Martensitic Transformations in Shape Memory Alloys*, ICOMAT, Chicago, USA, 2017.07. 09-14.

[P3] **Bolgár, M.**, Daróczi, L., Tóth, L., Timofeeva, E., Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Beke, D., *Magnetic noise emitted during martensitic transformation in $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ single crystals*, ESOMAT, Metz, France, 2018.08.27-31.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Ölander, *Journal of the American Chemical Society* **54**, 3819 (1932).
- [2] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley, *Journal of Applied Physics* **34**, 1475 (1963).
- [3] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, *Materials & Design (1980-2015)* **56**, 1078 (2014).
- [4] C. Bil, K. Massey, and E. J. Abdullah, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **24**, 879 (2013).
- [5] N. B. Morgan, *Materials Science and Engineering: A* **378**, 16 (2004).
- [6] K. Ullakko, *Journal of Materials Engineering and Performance* **5**, 405 (1996).
- [7] E. Faran and D. Shilo, *Experimental Techniques* **40**, 1005 (2015).
- [8] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, and R. Santamarta, *Materials Science and Engineering: A* **481**, 57 (2008).
- [9] A. Kosogor, V. A. L'vov, V. A. Chernenko, E. Villa, J. M. Barandiaran, T. Fukuda, T. Terai, and T. Kakeshita, *Acta Materialia* **66**, 79 (2014).
- [10] M. B. Sahariah, S. Ghosh, C. S. Singh, S. Gowtham, and R. Pandey, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 025502 (2013).
- [11] K. K. Alaneme and E. A. Okotete, *Engineering Science and Technology, an International Journal* **19**, 1582 (2016).
- [12] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch, *Acta Materialia* **56**, 3177 (2008).
- [13] H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and T. Takagi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, 850 (2005).
- [14] E. Y. Panchenko, Y. I. Chumlyakov, E. E. Timofeeva, N. G. Vetoshkina, and H. Maier, *Russian Physics Journal* **55**, 1046 (2013).
- [15] E. Panchenko, Y. Chumlyakov, H. J. Maier, E. Timofeeva, and I. Karaman, *Intermetallics* **18**, 2458 (2010).

-
- [16] Z. Balogh, L. Daroczi, L. Harasztosi, D. Beke, T. A. Lograsso, and D. L. Schlagel, *Materials Transactions* **47**, 631 (2006).
- [17] J. Prohászka, *Bevezetés az anyagtudományba I.* (Tankönykiadó, Budapest, 1988).
- [18] G. Jaeger, *Archive for History of Exact Sciences* **53**, 51 (1998).
- [19] F. Xiao, T. Fukuda, and T. Kakeshita, *Philosophical Magazine* **95**, 1390 (2015).
- [20] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6**, 1181 (1973).
- [21] Z. L. Wang, in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
- [22] J. Van Humbeeck, *Advanced Engineering Materials* **3**, 837 (2001).
- [23] D. Patil and G. Song, *Smart Materials and Structures* **26**, 093002 (2017).
- [24] T. Kakeshita, T. Fukuda, A. Saxena, and A. Planes, *Disorder and strain-induced complexity in functional materials* (Springer Science & Business Media, 2011), Vol. 148.
- [25] Z. Nishiyama, *Martensitic transformation* (Elsevier, 2012).
- [26] J. Bai, J.-M. Raulot, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, *Applied Physics Letters* **98**, 164103 (2011).
- [27] N. K. Bourne, *Physics* **9**, 19 (2016).
- [28] H. Bhadeshia, *Materials Science & Metallurgy* (2002).
- [29] H. Qian, H. Li, G. Song, and W. Guo, *Mathematical Problems in Engineering* **2013**, 13, 963530 (2013).
- [30] C. M. Wayman and K. Otsuka, *Shape memory materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [31] H. Zheng, W. Wang, D. Wu, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, and Z. Luo, *Intermetallics* **36**, 90 (2013).
- [32] A. Planes, F.-J. Pérez-Reche, E. Vives, and L. Mañosa, *Scripta Materialia* **50**, 181 (2004).
- [33] J. Ortín, A. Planes, and L. Delaey, in *The Science of Hysteresis* (2006), pp. 467.
- [34] J. Ortín and L. Delaey, *International Journal of Non-Linear Mechanics* **37**, 1275 (2002).
- [35] T. Y. Elrasasi, University of Debrecen, 2012.

- [36] M. Wang, M. Jiang, G. Liao, S. Guo, and X. Zhao, *Progress in Natural Science: Materials International* **22**, 130 (2012).
- [37] H. Tong and C. Wayman, *Acta Metallurgica* **22**, 887 (1974).
- [38] R. J. Salzbrenner and M. Cohen, *Acta Metallurgica* **27**, 739 (1979).
- [39] D. L. Beke, L. Daróczy, and T. Y. Elrasasi, in *Shape Memory Alloys-Processing, Characterization and Applications* (InTech, 2013).
- [40] T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy, and G. Eggeler, *Acta Materialia* **58**, 1850 (2010).
- [41] O. U. Salman, A. Finel, R. Delville, and D. Schryvers, *Journal of Applied Physics* **111**, 103517 (2012).
- [42] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, and Y. Suzuki, *J. Phys. Colloques* **43**, C4 (1982).
- [43] B. Kockar, I. Karaman, J. I. Kim, Y. I. Chumlyakov, J. Sharp, and C. J. Yu, *Acta Materialia* **56**, 3630 (2008).
- [44] N. Vetoshkina, E. Panchenko, E. Timofeeva, Y. Chumlyakov, N. Surikov, K. Osipovich, and H. Maier, *Materials Today: Proceedings* **4**, 4797 (2017).
- [45] K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno, and T. Nishizawa, *Metallurgical and materials Transactions A* **22**, 441 (1991).
- [46] Y. Imano, T. Omori, K. Oikawa, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Materials Science and Engineering: A* **438**, 970 (2006).
- [47] J. Sui, Z. Gao, H. Yu, Z. Zhang, and W. Cai, *Scripta Materialia* **59**, 874 (2008).
- [48] E. E. Timofeeva, E. Y. Panchenko, Y. I. Chumlyakov, N. G. Vetoshkina, and H. J. Maier, *Materials Science and Engineering: A* **640**, 465 (2015).
- [49] T.-R. Lee, L. Chang, and C.-H. Chen, *Surface and Coatings Technology* **207**, 523 (2012).
- [50] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, and O. Gutfleisch, *Scripta Materialia* **59**, 1063 (2008).
- [51] B. Ludwig, C. Strothkaemper, U. Klemradt, X. Moya, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, *Applied Physics Letters* **94**, 121901 (2009).
- [52] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, *Acta Materialia* **55**, 4253 (2007).

- [53] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, *Acta Materialia* **54**, 233 (2006).
- [54] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y. Ren, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, *Advanced Functional Materials* **19**, 983 (2009).
- [55] A. S. Turabi, University of Kentucky, 2015.
- [56] V. A. Chernenko, J. M. Barandiarán, V. A. L'vov, J. Gutiérrez, P. Lázpita, and I. Orue, *Journal of Alloys and Compounds* **577**, S305 (2013).
- [57] T. Fukuda and T. Kakeshita, in *Disorder and Strain-Induced Complexity in Functional Materials*, edited by T. Kakeshita *et al.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012), pp. 79.
- [58] I. Karaman, H. E. Karaca, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, *Scripta Materialia* **55**, 403 (2006).
- [59] H. E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, D. C. Lagoudas, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, *Scripta Materialia* **55**, 803 (2006).
- [60] N. M. Bruno, S. Wang, I. Karaman, and Y. I. Chumlyakov, *Scientific Reports* **7**, 40434 (2017).
- [61] H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, K. Fukamichi, and R. Kainuma, *Applied Physics Letters* **90**, 062505 (2007).
- [62] E. Vives, D. Soto-Parra, L. Mañosa, R. Romero, and A. Planes, *Physical Review B* **80**, 180101 (2009).
- [63] A. Planes, L. Mañosa, and E. Vives, *Journal of Alloys and Compounds* **577**, S699 (2013).
- [64] M. Karsai, K. Kaski, A.-L. Barabási, and J. Kertész, *Scientific Reports* **2**, 397 (2012).
- [65] P. Bak, K. Christensen, L. Danon, and T. Scanlon, *Physical Review Letters* **88**, 178501 (2002).
- [66] Z. Danku, G. B. Lenkey, and F. Kun, *Applied Physics Letters* **106**, 064102 (2015).
- [67] E. K. H. Salje and K. A. Dahmen, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **5**, 233 (2014).
- [68] J. P. Sethna, K. A. Dahmen, and C. R. Myers, *Nature* **410**, 242 (2001).
- [69] L. Z. Tóth, L. Daróczy, S. Szabó, and D. L. Beke, *Physical Review B* **93**, 144108 (2016).

- [70] E. K. H. Salje, J. Koppensteiner, M. Reinecker, W. Schranz, and A. Planes, *Applied Physics Letters* **95**, 231908 (2009).
- [71] X. Balandraud, N. Barrera, P. Biscari, M. Grédiac, and G. Zanzotto, *Physical Review B* **91**, 174111 (2015).
- [72] F. Tolea, M. Sofronie, A. D. Crisan, B. Popescu, M. Tolea, and M. Valeanu, *Procedia Structural Integrity* **2**, 1473 (2016).
- [73] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, *Applied Physics Letters* **85**, 4358 (2004).
- [74] C. Picornell, J. Pons, E. Cesari, and J. Dutkiewicz, *Intermetallics* **16**, 751 (2008).
- [75] M. R. Sullivan, A. A. Shah, and H. D. Chopra, *Physical Review B* **70**, 094428 (2004).
- [76] F. A. Khalid and S. Z. Abbas, *Materials Characterization* **62**, 1134 (2011).
- [77] L. Z. Tóth, S. Szabó, L. Daróczy, and D. L. Beke, *Physical Review B* **90**, 224103 (2014).
- [78] J. Baró, J.-M. Martín-Olalla, F. J. Romero, M. C. Gallardo, E. K. Salje, E. Vives, and A. Planes, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 125401 (2014).
- [79] M. C. Gallardo, J. Manchado, F. J. Romero, J. Del Cerro, E. K. Salje, A. Planes, E. Vives, R. Romero, and M. Stipcich, *Physical Review B* **81**, 174102 (2010).
- [80] H. Zheng, M. Xia, J. Liu, Y. Huang, and J. Li, *Acta Materialia* **53**, 5125 (2005).
- [81] T. Y. Elrasasi, M. M. Dobróka, L. Daróczy, and D. L. Beke, *Journal of Alloys and Compounds* **577**, S517 (2013).
- [82] D. Lockner, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* **30**, 883 (1993).
- [83] P. J. de Groot, P. A. M. Wijnen, and R. B. F. Janssen, *Composites Science and Technology* **55**, 405 (1995).
- [84] A. P. Schniewind, S. L. Quarles, and S. H. Lee, *Wood Science and Technology* **30**, 273 (1996).
- [85] J. Baram and M. Rosen, *Acta Metallurgica* **30**, 655 (1982).
- [86] E. Faran, E. K. H. Salje, and D. Shilo, *Applied Physics Letters* **107**, 071902 (2015).

-
- [87] L. Daróczi, E. Piros, L. Z. Tóth, and D. L. Beke, *Physical Review B* **96**, 014416 (2017).
- [88] R. Niemann, J. Baró, O. Heczko, L. Schultz, S. Fähler, E. Vives, L. Mañosa, and A. Planes, *Physical Review B* **86**, 214101 (2012).
- [89] F.-J. Pérez-Reche, M. Stipcich, E. Vives, L. Mañosa, A. Planes, and M. Morin, *Physical Review B* **69**, 064101 (2004).
- [90] J. Baró, S. Dixon, R. S. Edwards, Y. Fan, D. S. Keeble, L. Mañosa, A. Planes, and E. Vives, *Physical Review B* **88**, 174108 (2013).
- [91] T. Okazaki, T. Ueno, Y. Furuya, M. Spearing, and N. W. Hagood, *Acta Materialia* **52**, 5169 (2004).
- [92] M. C. Kuntz and J. P. Sethna, *Physical Review B* **62**, 11699 (2000).
- [93] G. Durin, F. Bohn, M. A. Corrêa, R. L. Sommer, P. Le Doussal, and K. J. Wiese, *Physical Review Letters* **117**, 087201 (2016).
- [94] S. Papanikolaou, F. Bohn, R. L. Sommer, G. Durin, S. Zapperi, and J. P. Sethna, *Nature Physics* **7**, 316 (2011).
- [95] L. Laurson, G. Durin, and S. Zapperi, *Physical Review B* **89**, 104402 (2014).
- [96] A. Clauset, C. R. Shalizi, and M. E. Newman, *SIAM review* **51**, 661 (2009).
- [97] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes* (Cambridge University, 1988).
- [98] R. Schäfer, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- [99] O. Heczko, O. Perevertov, D. Král, M. Veis, I. V. Soldatov, and R. Schäfer, *IEEE Transactions on Magnetics* **53**, 1 (2017).
- [100] L. Carrillo, L. Mañosa, J. Ortín, A. Planes, and E. Vives, *Physical Review Letters* **81**, 1889 (1998).
- [101] E. Bonnot, L. Mañosa, A. Planes, D. Soto-Parra, E. Vives, B. Ludwig, C. Strothkaemper, T. Fukuda, and T. Kakeshita, *Physical Review B* **78**, 184103 (2008).
- [102] E. K. H. Salje, A. Planes, and E. Vives, *Physical Review E* **96**, 042122 (2017).
- [103] A. Planes and E. Vives, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 334001 (2017).

- [104] O. Heczko, L. Straka, and H. Seiner, *Acta Materialia* **61**, 622 (2013).
- [105] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, *Nature Materials* **11**, 620 (2012).
- [106] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, and A. Labarta, *Physical Review B* **68**, 094401 (2003).
- [107] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 233201 (2009).
- [108] V. A. L'Vov, A. Kosogor, J. M. Barandiaran, and V. A. Chernenko, *Journal of Applied Physics* **119**, 013902 (2016).
- [109] H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa, K. Fukamichi, R. Kainuma, T. Kanomata, and K. Ishida, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 076001 (2009).
- [110] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, and B. Martínez, *Physical Review B* **66**, 224413 (2002).