

# مطالعه اثر مدت زمان بازپخت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آلیاژ

## حافظه‌پذیر فرومغناطیس $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$

علی قطبی ورزنده<sup>۱</sup>، پرویز کاملی<sup>۱\*</sup>، فتح‌اله کریم زاده<sup>۲</sup> و هادی سلامتی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۲/۰۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۸/۲۴)

**چکیده** - در این پژوهش آلیاژ  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  پذیر فرومغناطیس به روش آلیاژسازی مکانیکی ساخته شد. بدین منظور مخلوط پودرهای اولیه در آسیای سیاره‌ای در اتمسفر آرگون به مدت ۳ ساعت تحت آسیاب‌کاری قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار بلوری آلیاژ هویسلر را تایید کرد. دلیل تنش‌های وارده در مرحله آسیاب‌کاری نمونه ساختار کاملاً منظم نداشت و در منحنی پذیرفتاری آن گذار مارتنزیتی مشاهده نشد. همین دلیل برای دست بردن آلیاژ با نظم بلوری بهتر و دارای گذار مارتنزیتی - ی ساعت آسیاب شده در لوله‌هایی از جنس کوارتز و تخلیه‌شده از هوا قرار داده شد و در زمان‌های مختلف در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شد. سپس اثر زمان بازپخت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج حاصل از مقاومت الکتریکی نمونه‌های دارای گذار مارتنزیتی رفتار فلز-گونه را در محدوده گذار مارتنزیتی نشان داد. نتایج نشان داد زمان ۳ ساعت مدت زمان بهینه برای ساخت این آلیاژ است. این نمونه با دارا بودن دمای گذار بالاتر نسبت به نمونه ساخته شده روش ذوب قوسی ای مناسب برای کاربرد در یخچال‌های مغناطیسی است.

واژگان کلیدی: آلیاژ حافظه‌پذیر فرومغناطیس آسیاب‌کاری، اثر بازپخت

## Effect of Isothermal Ageing on Structural and Magnetic Properties of $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ Ferromagnetic Shape Memory Alloy

A. Ghotbi varzaneh<sup>1</sup>, P. Kameli<sup>1\*</sup>, F. Karimzadeh<sup>2</sup> and H. Salamati<sup>1</sup>

1- Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

2- Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: kameli@cc.iut.ac.ir

**Abstract:** In this investigation,  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  ferromagnetic shape memory alloy was prepared by mechanical alloying. The metal powders were ball milled in argon atmosphere for 20 hours. X-ray diffraction pattern confirmed formation of crystalline structure of Heusler alloy. As-milled powder samples were sealed in quartz tubes under high vacuum and subjected to heat treatments at  $950^{\circ}C$  for different time durations. Then, the effect of isothermal ageing on structural, magnetic and electrical properties of samples was investigated. Results of electrical resistance displayed a metal-like behavior around martensitic transformation. The results showed that 16 hours of annealing was the optimal time for producing this alloy which could be an appropriate candidate for magnetic refrigerant.

**Keywords:** Ferromagnetic shape memory alloy, Mechanical alloying, Annealing effect

## ۱- مقدمه

ساختار بلوری این ترکیبات می‌شود. از جمله ویژگی‌های آلیاژهای هویسلر که با اعمال میدان مغناطیسی صورت می‌گیرد اثر مغناطوگرمایی است. این اثر در هر ماده‌ی مغناطیسی رخ می‌دهد و ناشی از وابستگی گرما و ویژگی‌های مغناطیسی است. در اثر اعمال میدان، گشتاورهای مغناطیسی هم‌راستا می‌شوند و با توجه به وابستگی ویژگی‌های گرمایی و مغناطیسی، منجر به تغییر دمای ماده می‌شوند. از این ویژگی در یخچال‌های مغناطیسی استفاده می‌شود. این یخچال‌ها نسبت به یخچال‌های معمولی دارای بازدهی بیش‌تری هستند و مشکلات تولید گاز-های گلخانه‌ای را ندارد و هم‌چنین از لحاظ اقتصادی مقرون‌به-صرفه‌ترند [۳، ۴]. موادی که برای کاربردهای عملی اثر مغناطو-گرمایی به کار می‌روند باید مقرون‌به‌صرفه باشند و در میدان‌های مغناطیسی پایین نیز (کم‌تر از ۲ تسلا) بتوانند این خاصیت را از خود نشان دهند. از این رو پژوهش‌هایی به‌منظور یافتن موادی که اثر مغناطوگرمایی مناسبی را در دماها و میدان‌های در دسترس از خود نشان دهند ادامه دارد [۵]. یکی دیگر از ویژگی‌هایی که آلیاژهای هویسلر از خود نشان می‌دهند اثر حافظه‌پذیری مغناطیسی است. مواد حافظه‌پذیر موادی هستند که قادرند بعد از یک تغییر شکل بزرگ، شکل خود را بازیابی کنند. این مواد به دو دسته حافظه‌پذیر گرمایی و مغناطیسی طبقه‌بندی می‌شوند. یکی از مشکلات مواد حافظه‌پذیر گرمایی پاسخ کند آن‌ها به اثرات گرمایی است. در اثر حافظه‌پذیری مغناطیسی علاوه بر دما و فشار، میدان مغناطیسی نیز وجود دارد که می‌تواند موجب بروز اثرات مورد نظر شود. امکان کنترل حافظه‌پذیری با میدان، با فرکانس بالاتری امکان‌پذیر است و این

آلیاژهای هویسلر دسته‌ای از موادند که در دهه اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. هنوز هم با وجود گذشت بیش از یک قرن از کشف این ترکیبات، پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی آن‌ها در حال انجام است. این حجم مطالعات به ویژگی‌های متنوعی که این مواد از خود نشان می‌دهند ارتباط دارد. در مطالعات انجام شده بر روی این آلیاژها تاکنون ویژگی‌هایی نظیر ابرسانایی، نیمه‌رسانایی، ترموالکتریک، حافظه‌پذیری مغناطیسی، مغناطوگرمایی و مغناطومقاومت مورد بررسی قرار گرفته است [۱، ۲]. در این بین برخی از این ویژگی‌ها، هم‌چون حافظه‌پذیری مغناطیسی، مغناطوگرمایی و مغناطومقاومت متأثر از اعمال میدان مغناطیسی بر نمونه است. به‌منظور درک بهتر ویژگی‌های فیزیکی این آلیاژها، مطالعاتی بر روی ساختار الکترونی آن‌ها انجام شده است. نتایج به‌دست آمده نشان داده است که ویژگی‌های این آلیاژها تحت تاثیر تعداد الکترون‌های ظرفیت آن‌ها است به‌صورتی که برخی ویژگی‌های این آلیاژها با توجه به تعداد الکترون‌های ظرفیت قابل پیش‌بینی است [۱]. برای مثال آلیاژهای هویسلر غیر مغناطیسی با ۲۷ الکترون ظرفیت ابرسانا هستند. هم‌چنین ترکیبات تمام هویسلر با ۲۴ الکترون ظرفیت و نیم‌هویسلر با ۱۸ الکترون ظرفیت ویژگی‌های نیمه‌رساناگونه از خود نشان می‌دهند. گاف نواری این ترکیبات با تغییر نسبت ترکیبات شیمیایی می‌توانند از ۰ تا ۴ eV تغییر کنند. بنابراین دارای پتانسیل بالایی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی و کاربردهای ترموالکتریک هستند و تغییر در تعداد الکترون‌های ظرفیت منجر به تغییر ویژگی‌های مغناطیسی و

مکانیکی ساخته شد. بدین منظور پودر اولیه با خلوص بالا با استوکیومتری مشخص ( $\text{Sn}=13$  و  $\text{Ni}=47$ ,  $\text{Mn}=40$ ) درون آسیای سیاره‌ای با نسبت وزنی گلوله به پودر  $10^{\circ}$  به مدت  $20$  ساعت آسیاب شدند. دلیل انتخاب این نسبت استوکیومتری، دماهای گذار ساختاری و مغناطیسی آن است که به کمک دیگر فاز تخمین زده شده است. این نسبت طوری انتخاب شده است که دماهای گذار ساختاری و مغناطیسی آن در محدوده اندازه گیری دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش باشد. انتخاب نسبت گلوله به پودر با توجه به اندازه‌ی کاپ‌های مورد استفاده و اینکه برای آسیاب کاری بهتر باید نیمی از فضای کاپ خالی باشد، انتخاب شده است. برای جلوگیری از اکسیداسیون از اتمسفر آرگون در حین آسیاب کاری استفاده شد و سرعت آسیاب کاری  $250$  دور بر دقیقه انتخاب شد. در ادامه نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای انجام عملیات حرارتی در زمان‌های مختلف مقداری از نمونه پودری آسیاب‌شده درون قالب ریخته و توسط پرس هیدرولیک تحت فشار قرار داده شد تا نمونه حجمی مکعب مستطیل با ابعاد تقریبی  $10 \times 3 \times 1$  میلی‌متر مکعب حاصل شود. سپس نمونه‌ها داخل لوله‌هایی از جنس کوارتز قرار گرفت و هوای داخل آن تخلیه شد. پس از ایجاد خلاء مناسب دهانه لوله‌ها با دمای بالا بسته شد. این کار به منظور جلوگیری از اکسید شدن نمونه در حین بازپخت انجام شد. بعد از بازپخت، نمونه تحت سردسازی سریع در مخلوط آب و یخ قرار گرفت. استفاده از لوله‌های کوارتز باعث تسهیل فرایند سردسازی می‌شود. شکل ۱ نمونه بازپخت شده را هنگام سردسازی سریع در مخلوط آب و یخ نشان می‌دهد. الگوی پراش ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Philips مدل XPERT MPD ( $\text{Cu K} : =0.154\text{nm}$ ) انجام شد. از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM120 ساخت شرکت Philips برای تعیین اندازه ذرات استفاده شد. پذیرفتاری مغناطیسی AC نمونه‌ها توسط دستگاه پذیرفتاری سنج مدل ۷۰۰۰ ساخت شرکت Lake shore اندازه‌گیری شد. مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه

باب جدیدی در تولید حسگرها و محرک‌های مکانیکی فراهم کرده است. مشخصه اساسی آلیاژهای حافظه پذیر گذار فاز ساختاری است. با سرد کردن این نوع مواد گذار از فاز با تقارن بالا (آستنیت) به فاز با تقارن کم‌تر (مارتنزیت) رخ می‌دهد. این گذار در یک بازه دمایی معین رخ می‌دهد و ساختار اتم‌ها به گونه‌ای تغییر می‌کند که انرژی ترموالاستیک کمینه شود [۶]. در این آلیاژها دمای گذار ساختاری از نقطه نظر کاربردی دارای اهمیت بالایی است، زیرا اثرات حافظه پذیری و هم‌چنین مغناطوگرایی در نزدیکی دمای گذار ساختاری (مارتنزیتی) رخ می‌دهد. آلیاژهای هویسلر بر پایه  $\text{Ni-Mn}$  به‌عنوان طبقه‌ای از این آلیاژها به دلیل جفت شدگی قوی بین مغناطیس و ساختار، رفتار پیچیده‌ای از خود نشان می‌دهند و دمای گذار ساختاری و مغناطیسی این آلیاژها به شدت به میزان ترکیبات آن‌ها، روش ساخت، عملیات حرارتی و غیره حساس است [۷]. این آلیاژها به آلیاژهای حافظه پذیر فرومغناطیس معروف‌اند. مطالعه و بررسی دمای گذار نقش به‌سزایی در بحث پدیده شناختی و کاربردی این آلیاژها دارند. برای ساخت آلیاژهای حافظه پذیر فرومغناطیس روش‌های مختلفی وجود دارد. روش مرسوم برای تولید این آلیاژها ذوب قوسی است. اخیراً گزارش‌هایی مبنی بر ساخت این آلیاژها با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی منتشر شده است [۹،۸]. با توجه به فرایند آسیاب‌کاری به مدت چندین ساعت مشکلات مربوط به ناهمگنی در این روش نسبت به روش ذوب قوسی کم‌تر است. این روش به‌صورت محدود برای ساخت این گونه آلیاژها استفاده شده است، از این رو به نظر می‌رسد پتانسیل بالایی برای کار در این زمینه وجود داشته باشد. در این مقاله به ساخت آلیاژ حافظه پذیر فرومغناطیس  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  به روش آلیاژسازی مکانیکی و بررسی اثر مدت زمان بازپخت بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آن پرداخته شده است.

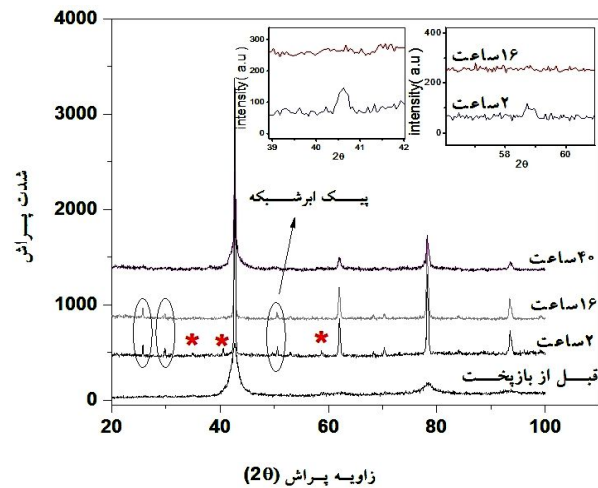
## ۲- مواد و روش پژوهش

در این پژوهش آلیاژ  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  به روش آلیاژسازی

قرص در آمد و در ۳ لوله کوارتز به طور مجزا در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و در مدت زمان های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت بازپخت شد و تحت سردسازی سریع قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می دهد. کاهش اندازه بلورکها و افزایش کرنش شبکه طی آسیاب کاری عامل پهن بودن قلهها در الگوی پراش ایکس نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده است. به دلیل تنش های وارده در این مرحله قلههای ابرشبه که ناشی از نظم بلند برد شبکه است در این نمونه مشاهده نمی شود. همان طور که مشاهده می شود با انجام فرایند بازپخت، قلهها تیزتر شده اند. این تغییر را می توان به کاهش کرنش داخلی شبکه و افزایش اندازه بلورکها نسبت داد. با قرار گرفتن نمونه در دماهای بالا امکان جوش خوردن ذرات در مرزدانه فراهم و امکان رشد بلورکها و افزایش اندازه آنها ایجاد می شود. بازپخت نمونه باعث حذف نابجایی های بلوری و در نتیجه کرنش های ایجاد شده طی فرایند آسیاب کاری آزاد می شوند. نکته قابل توجه دیگر پیدایش قلههای ابرشبه در نمونه ی بازپخت شده به مدت ۲ ساعت است که در شکل ۲ مشخص شده اند. این قلهها نشان دهنده تشکیل فاز  $L2_1$  با نظم اتمی بالا هستند [۷]. همان گونه که مشاهده می شود در این نمونه هر دو فاز آستنیت و مارتنزیت در الگوی پراش حضور دارند. قلههای فاز مارتنزیت در زوایای ۳۵، ۴۱ و ۵۹ درجه به چشم می خورد که در تصویر نشان داده شده است، اما فاز غالب آستنیت ( $L2_1$ ) است. در نمونه بازپخت شده به مدت ۱۶ ساعت نیز قلههای ابرشبه وجود دارد که نشان دهنده نظم بلندبرد در شبکه است. اما در این نمونه اثری از فاز مارتنزیت دیده نمی شود و افزایش زمان بازپخت باعث تقویت فاز آستنیت و منجر به دستیابی به نمونه ای تقریباً تک فاز با نظم اتمی بلند برد شده است. با افزایش مدت زمان بازپخت به ۴۰ ساعت تمامی قلههای ابرشبه حذف شده اند و نمونه ساختار  $A_2$  ( $L2_1$  بی نظم) به خود گرفته است، بدین معنی که اتم ها به صورت تصادفی در جایگاه یک دیگر قرار می گیرند. از این رو زمان بازپخت طولانی باعث تغییر تقارن بلوری



شکل ۱- نحوه سرد سازی نمونه های بازپخت شده در مخلوط آب و یخ



شکل ۲- الگوی پراش ایکس نمونه های بازپخت شده در مدت زمان های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت (نشان دهنده حذف قله های فاز مارتنزیت)

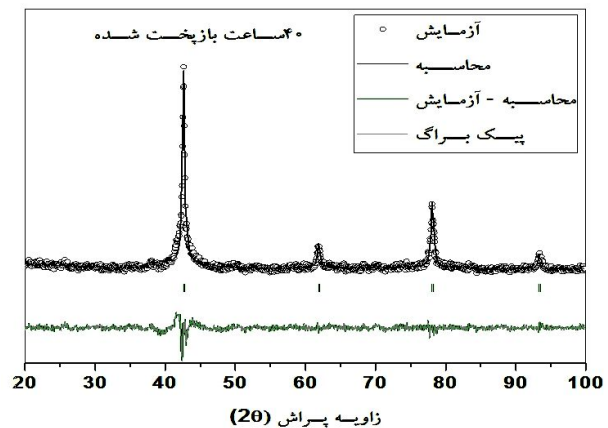
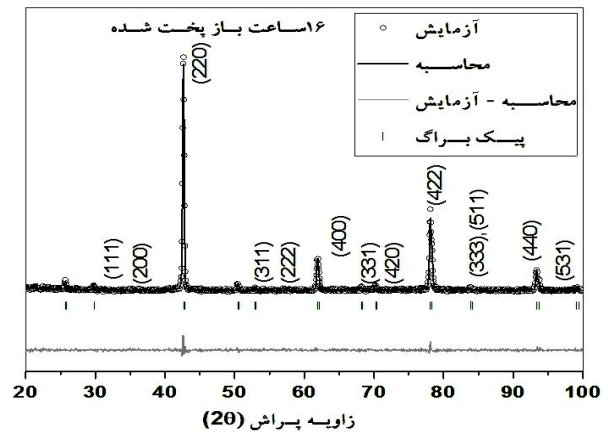
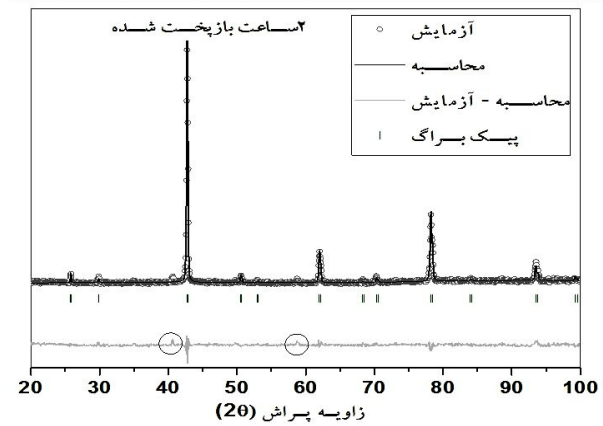
مقاومت ۴ میله ای اندازه گیری شد. هم چنین برای اندازه گیری مغناطش نمونه ها از دستگاه مغناطش سنج نمونه ارتعاشی model 10 ADE انستیتو ساختار مواد ایتالیا استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

عملیات آسیاب کاری به مدت ۲۰ ساعت روی پودر اولیه انجام شد. سپس نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده (S20)، به صورت

نمودار قرمز رنگ مربوط به داده‌های تجربی طیف XRD است. نمودار مشکی طیف محاسباتی تطبیق داده شده توسط نرم افزار ریتولد را نشان می‌دهد. نمودار آبی تفاضل دو طیف تجربی و محاسباتی و خطوط سبز رنگ موقعیت صفحات براگ را نمایش می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه‌ی بازپخت شده به مدت ۲ ساعت قله‌های مربوط به فاز دیگر و عدم تطابق نتایج محاسباتی و تجربی دیده می‌شود. مابقی قله‌ها با یک طیف نظری تک فاز مطابقت داده شده‌اند. نمونه بازپخت شده به مدت ۱۶ ساعت، تقریباً تک فاز است و تمامی قله‌ها در این شکل با نتیجه محاسباتی نمونه تک فاز آستنیت با تقارن بلوری  $L2_1$  تطابق دارند. اما در نمونه بازپخت شده به مدت ۴۰ ساعت قله‌های ابرشبهه وجود ندارند. به همین دلیل این نمونه ساختار  $L2_1$  بی نظم (A2) دارد و پارامتر شبکه آن نصف شده است. به نظر می‌رسد در این گستره از مطالعه، زمان بازپخت ۱۶ ساعت زمان بهینه در ساخت این آلیاژ است و مدت زمان بیش‌تر باعث تغییر در تقارن بلوری می‌شود. در آلیاژ  $Ni_{48}Mn_{39}In_{13}$  ساخته شده به روش ذوب قوسی نیز این تغییر پارامتر شبکه مشاهده شده است. در نمونه  $Ni_{48}Mn_{39}In_{13}$  نیز تغییر تقارن بلوری باعث شده نمونه دارای پارامتر شبکه ۲/۹۹ آنگستروم باشد [۱۰]. جدول ۱ نتایج حاصل از تحلیل ریتولد را روی نمونه‌ها با زمان مختلف بازپخت نشان می‌دهد. در این جدول عدد  $\chi_2$  معیاری از کیفیت تطابق نتایج تجربی و محاسباتی است که برای نمونه‌ی ۱۶ ساعت بازپخت شده عدد ۰/۹۵ به دست آمده است که نشان‌گر تطابق بهتر نتایج تجربی و محاسباتی در این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر است.

برای مطالعه اثر بازپخت بر ویژگی‌های مغناطیسی نمونه، پذیرفتاری مغناطیسی اندازه‌گیری شد. شکل ۴ پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده در محدوده دمای اتاق، گذاری مغناطیسی از فاز فرومغناطیس به پارامغناطیس را از خود نشان می‌دهد که در تصویر



شکل ۳- تحلیل ریتولد نمونه‌های بازپخت شده در مدت زمان‌های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت

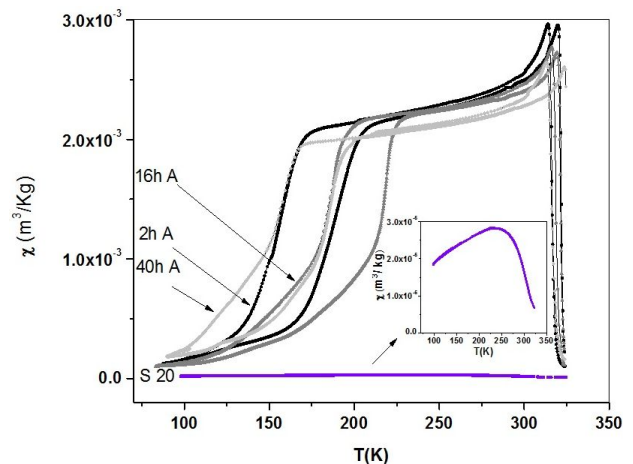
به سمت شبکه‌ای با نظم کم‌تر شده است.

برای اطمینان از تشکیل فاز، تحلیل ریتولد بر روی الگوی پراش پرتو ایکس انجام شد. شکل ۳ تحلیل ریتولد را بر روی الگوی پراش پرتو ایکس هر سه نمونه نشان می‌دهد. در اینجا

جدول ۱- نتایج حاصل از الگوی پراش ایکس و تحلیل ریتولد نمونه‌های بازپخت شده در زمان‌های مختلف

| آماده سازی  | ساختار | $\chi_2$ | پارامتر شبکه (آنگستروم) |
|---|--------|----------|-------------------------|
| آسیاب کاری + بازپخت شده در دمای ۹۵۰ سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت  | Fm3m   | ۱/۸۹     | ۵/۹۸۲                   |
| آسیاب کاری + بازپخت شده در دمای ۹۵۰ سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت | Fm3m   | ۰/۹۵     | ۵/۹۸۸                   |
| آسیاب کاری + بازپخت شده در دمای ۹۵۰ سانتی‌گراد به مدت ۴۰ ساعت | Im3m   | ۱/۵۳     | ۲/۹۹۷                   |

تحت آسیاب کاری قرار دادند و حذف گذارهای مغناطیسی و ساختاری را در اثر آسیاب کاری مشاهده کردند. در این پژوهش واپیچش شبکه و ریزتر شدن اندازه ذرات طی برخورد گلوله با پودر دلیل حذف گذارهای ساختاری و مغناطیسی عنوان شده است [۱۳]. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند افزایش یافته است. بازپخت نمونه رشد بلورک‌ها و در نتیجه کاهش اثرات مرزدانه‌ای را به همراه دارد که منجر به افزایش قابل ملاحظه پذیرفتاری شده است. در نمونه‌های بازپخت شده در محدوده دمایی ۷۳- درجه سانتی‌گراد (۲۰۰ درجه کلون) گذار فاز ساختاری همراه با پسماند دیده می‌شود. در این نمونه‌ها با کاهش دما، گذار ساختاری رخ می‌دهد و تغییراتی در فاصله منگنزها رخ می‌دهد. با توجه به این‌که برهم‌کنش تبادل یون‌های منگنز با تغییر فاصله آن‌ها تغییر می‌کند، با وقوع گذار مارتزیتی به دلیل تغییر در فواصل اتم‌های منگنز، برهم‌کنش آن‌ها از فرومغناطیس به پادفرومغناطیس تغییر می‌یابد و منجر به کاهش پذیرفتاری مغناطیسی نمونه با ورود به فاز مارتزیت می‌شود [۱۴]. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه بازپخت شده به مدت ۱۶ ساعت دمای گذار (دمای کوری) بالاتری نسبت به بقیه دارد که دلیل آن کیفیت ساختاری منظم و تک‌فاز نمونه با تقارن  $L2_1$  است. دمای گذار این نمونه تقریباً ۲۳۳- درجه سانتی‌گراد (۴۰ درجه کلون) بالاتر از نمونه مشابه ساخته شده به روش ذوب قوسی است، از این رو نمونه ایده‌آل‌تری برای اثر مغناطوگرمایی است [۷]. شکل ۵ نمودار عکس پذیرفتاری

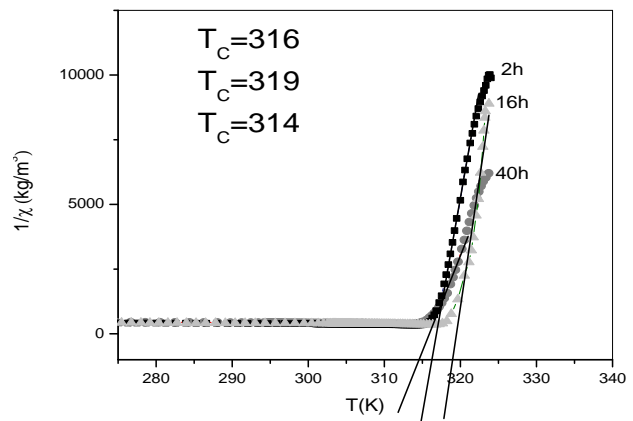


شکل ۴- پذیرفتاری مغناطیسی نمونه قبل از بازپخت و بعد از بازپخت در مدت زمان‌های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت

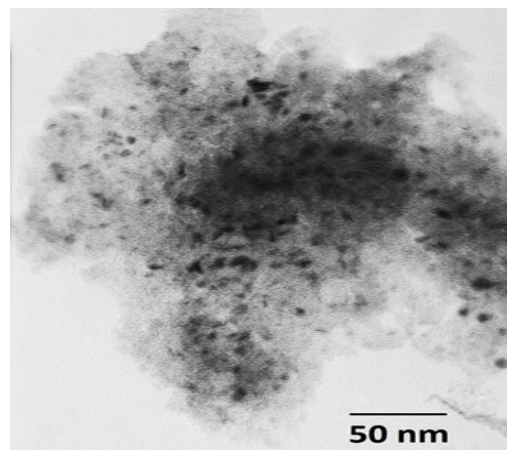
به صورت مجزا نشان داده شده است. پهن بودن گذار مغناطیسی در این نمونه ناشی از نانومتري بودن اندازه ذرات آن‌ها است. دمای کوری نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده به کمک نمودار عکس پذیرفتاری، ۱۹ درجه سانتی‌گراد (۲۹۲ درجه کلون) تخمین زده شد. با وجود مشاهده گذار مغناطیسی فاز آستنیت، هیچ اثری از گذار ساختاری (گذار فاز مارتزیت) در دمای پایین در این نمونه مشاهده نمی‌شود. به نظر می‌رسد عدم مشاهده گذار ساختاری به تشکیل نشدن فاز هویسلر با نظم بلند برد و ریز بودن اندازه ذرات برمی‌گردد [۱۱]. هم‌چنین در نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده پسماند گرمایی مشاهده نمی‌شود که دلیلی بر عدم وجود گذار فاز ساختاری مرتبه اول در آن‌ها است [۱۲]. تیان و همکاران [۱۳] در آلیاژ Ni-Mn-Ga بعد از ساخت نمونه به روش ذوب قوسی، نمونه را به مدت ۴ ساعت

نسبت به دما را نشان می‌دهد که در آن نمونه با نظم بلوری بهتر دارای دمای کوری بالاتری است. نمونه ۴۰ ساعت به دلیل نظم کم‌تر، دمای کوری کم‌تری نیز دارد. نظم بلوری بهتر، فاز آستنیت را پایدارتر می‌کند و دمای گذار مغناطیسی افزایش پیدا می‌کند [۱۵]. در آلیاژهای  $Ni-Mn-Ga$  و  $Ni-Mn-In$  بالارفتن نظم اتمی منجر به جابه‌جایی دمای گذار به سمت دماهای بالاتر شده است [۱۶، ۱۷]. سانچز و همکاران [۱۸] در آلیاژ  $Ni-Mn-Sn$  ساخته‌شده به‌روش ذوب قوسی، عدم وابستگی دمای گذار ساختاری و مغناطیسی را به عملیات حرارتی گزارش کرده‌اند، اما در آلیاژ ساخته شده به‌روش آسیاب‌کاری تغییر دماهای گذار با عملیات حرارتی مشاهده می‌شود از این‌رو تنظیم دماهای گذار با تغییر عملیات حرارتی ممکن خواهد بود.

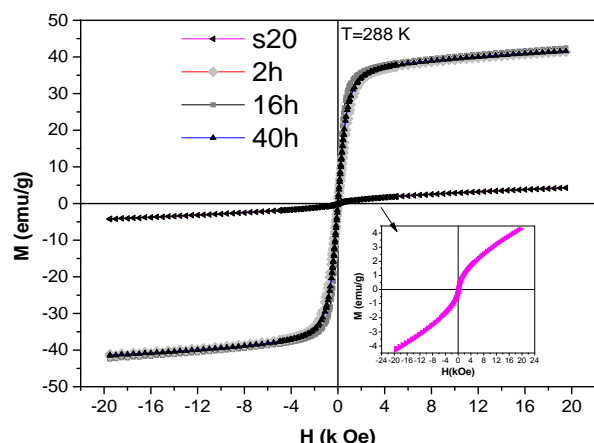
تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۶ نشان داده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات دارای اندازه تقریبی ۵ نانومترند. با استفاده از دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی حلقه پسماند نمونه ۲۰ ساعت آسیاب و نمونه‌های تحت عملیات حرارتی قرار گرفته اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود نمونه آسیاب شده در میدان‌های بالا نیز کاملاً به اشباع نرسیده است. نانوساختار بودن و وجود کرنش در شبکه باعث شده که مغناطش به حالت اشباع نرسد. با توجه به این‌که مغناطش اشباع نیکل خالص در حدود  $55 \text{ emu/g}$  است مقدار کم مغناطش در این نمونه خود بیانگر تشکیل فازی جدید با مغناطش اشباع کم‌تر است. با توجه به پسماند مغناطیسی ناچیز، نمونه از نوع فرومغناطیس نرم محسوب می‌شود. مغناطش اشباع نمونه بازپخت شده ده برابر نسبت به مغناطش اشباع قبل از بازپخت بیش‌تر است. با بازپخت نمونه، تنش‌هایی که در مرحله آسیاب‌کاری به نمونه وارد شده‌اند آزاد می‌شوند و مقدار کرنش شبکه از  $0.57\%$  به  $0.26\%$  تقلیل پیدا می‌کند، بنابراین حرکت حوزه‌های مغناطیسی و چرخش اسپین‌ها راحت‌تر و مغناطش اشباع نمونه افزایش یافته است [۱۹]. تغییر مغناطش اشباع هم‌چنین به حذف



شکل ۵- نمودار معکوس پذیرفتاری: محاسبه دمای کوری نمونه‌های بازپخت شده در مدت زمان‌های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ۲۰ ساعت آسیاب شده

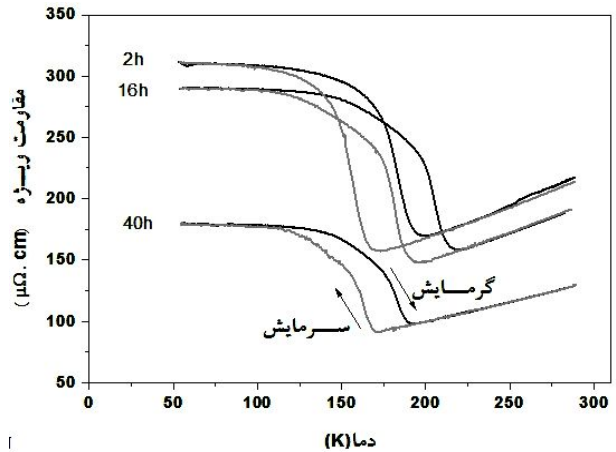


شکل ۷- نمودار حلقه پسماند نمونه‌ها قبل از بازپخت و بعد از بازپخت در مدت زمان‌های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت

الکتريکی افزايش می‌یابد. اين تغيير رفتار مقاومت الکتريکی هم‌زمان با گذار مغناطوساختاری از فاز فرومغناطيس آستنيت به فاز مارتنزيت با مغناطش ضعيف است که در کارهای ديگران نیز گزارش شده است [۲۴]. مقاومت الکتريکی فاز مارتنزيت تقريباً دو برابر مقاومت فاز آستنيت است که اين به واسطه وقوع گذار مارتنزيتی است. اين رفتار نشان دهنده تغيير چگالی حالت الکترونی در محدوده تراز فرمی با وقوع گذار است [۲۵]. گفتنی است که ساختار فاز مارتنزيت با فاز آستنيت تفاوت دارد. بنابراین تغيير چگالی حالت‌ها در محدوده تراز فرمی ناشی از تغيير تقارن بلوری است که افزايش مقاومت در فاز مارتنزيت را به‌همراه دارد. از آن جایی که گذار مارتنزيتی در هر سه نمونه وجود دارد، تغيير رفتار هر سه نمونه دردهماهای پايين مشابه یک‌ديگر است. با افزايش مدت زمان بازپخت مقدار مقاومت الکتريکی نمونه‌ها کاهش یافته است که می‌تواند ناشی از کاهش عيوب شبکه و تهی جاها، اثرات مرزدانه‌ای و هم‌چنين کرنش شبکه باشد. هم‌چنين بالاتر بودن دمای گذار نمونه ۱۶ ساعت در تغيير رفتار مقاومت الکتريکی آن نیز مشهود است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

ترکیب  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  به روش آلیاژسازی مکانیکی ساخته شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده به مدت ۲ و ۱۶ ساعت یک ساختار منظم شامل فاز غالب  $L2_1$  را نشان داد. بازپخت نمونه به مدت ۴۰ ساعت منجر به حذف قله‌های ابرشبکه شد. هم‌چنين گذارهای مغناطیسی و ساختاری در نمودار پذیرفتاری نمونه‌های بازپخت شده مشاهده شد. اين امر به دليل آن است که در دمای بالا، اتم‌ها می‌توانند مکان تعادلی خود را بیابند و نواقص شبکه را برطرف کنند. به دليل تغيير در نظم بلوری و کاهش اثرات مرز دانه‌ای، نمونه بازپخت شده از نظر نظم مغناطیسی قوی‌تر است. نتایج نشان داد بازپخت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت منجر به بروز ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی متفاوت می‌شود،



شکل ۸- نمودار مقاومت الکتريکی نمونه‌های بازپخت شده در مدت زمان‌های ۲، ۱۶ و ۴۰ ساعت

عيوب شبکه، بالا رفتن نظم آن و کاهش اثرات مرزدانه‌ای مربوط است. مغناطش اشباع به دست آمده برای نمونه‌های بازپخت شده در میدان ۲ تسلا (۲۰kOe) تقريباً  $42 \text{ emu/g}$  است. اين مقدار  $4 \text{ emu/g}$  از نمونه مشابه ساخته شده به روش ذوب قوسی بيش‌تر است [۲۰]. هم‌چنين عامل مهم در اين تغيير، کاهش کرنش شبکه طی فرایند بازپخت است [۲۱]. افزايش ناچيز مغناطش بين میدان ۰/۲۵ تا ۲ تسلا ناشی از وجود چندین ناحیه با انرژی ناهمسان‌گردی مغناطوبلوری متفاوت در نمونه است [۲۲]. پسماند مغناطيس موجود در هر سه نمونه ناچيز است. هم‌چنين با تغيير زمان بازپخت تغيير چندانی در مغناطش اشباع نمونه‌ها اتفاق نیفتاده است. البته مغناطش اشباع نمونه بازپخت شده به مدت ۴۰ ساعت  $41/39 \text{ emu/g}$  ( $1/91 \mu_B$ ) و نمونه بازپخت شده به مدت ۱۶ ساعت  $42/47 \text{ emu/g}$  ( $1/97$  مگنتون بوهر) است که به دليل نظم بلوری بهتر در نمونه ۱۶ ساعت و حساس بودن مغناطش اشباع به درجه نظم مورد انتظار است [۲۳].

شکل ۸ مقاومت الکتريکی نمونه‌های بازپخت شده در زمان‌های متفاوت را طی سرد شدن و گرم شدن نشان می‌دهد. در محدوده دمای اتاق، نمونه‌ها در فاز آستنيت هستند و رفتار فلزگونه دارند و سهم پراکنده‌گی الکترون-فونون در اين ناحیه غالب است. اما با کاهش دما و رخداد گذار مارتنزيتی، مقاومت



## تشکر و قدردانی

از زحمات دکتر واروارو از انستیتو ساختار مواد ایتالیا، در اندازه‌گیری مغناطش نمونه‌ها و دکتر اصلی بیگی تشکر و قدردانی می‌شود.

به‌طوری‌که زمان ۱۶ ساعت مدت زمان بهینه برای ساخت این آلیاژ است. نمونه ساخته شده در این پژوهش با دارا بودن دمای گذار بالاتر نسبت به نمونه ساخته شده به‌روش ذوب قوسی نمونه‌ای مناسب‌تر برای کاربرد در یخچال‌های مغناطیسی است.

## منابع

- Graf, T., Felser, C. and Parkin, S. S., "Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 39, pp. 1-50, 2011.
- Planes, A., Manosa, L. and Acet, M., "Magnetocaloric Effect and its Relation to Shape-Memory Properties in Ferromagnetic Heusler Alloys", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, pp. 233201-233230, 2009.
- Pathak, A.K., "Exploration of New Multifunctional Magnetic Materials Based on a Variety of Heusler Alloys and Rare-Earth Compounds," Ph.D. Thesis, Southern Illinois University, Carbondale, 2011.
- Ghotbi Varzaneh, A., Kameli, P., Karimzadeh, F., Aslibeiki, B., Varvaro, G. and Salamati, H., "Magnetocaloric Effect in  $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$  Alloy Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 598, pp. 6-10, 2014.
- Dincer, I., Yüzüak, E. and Elerman, Y., "Influence of Irreversibility on Inverse Magnetocaloric and Magnetoresistance Properties of the  $(Ni, Cu)_{50}Mn_{36}Sn_{14}$  Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 506, pp. 508-512, 2010.
6. زاهدی، و.، "بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی آلیاژ حافظه‌پذیر فرو مغناطیس  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ "، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۹۱.
- Muthu, S.E., Rao, N.R., Raja, M.M., Kumar, D.R., Radheep, D.M. and Arumugam, S., "Influence of Ni/Mn Concentration on the Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties in  $Ni_{50-x}Mn_{37+x}Sn_{13}$  Heusler Alloys", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 43, p. 425002-425007, 2010.
- Hakimi, M., Kameli, P. and Salamati, H., "Structural and Magnetic Properties of  $Co_2CrAl$  Heusler Alloys Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, pp. 3443-3446, 2010.
- Ren, Z., Li, S. and Luo, H., "Structure and Magnetic Properties of  $Fe_2CoGe$  Synthesized by Ball-Milling", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 405, pp. 2840-2843, 2010.
- Zhao, X., Hsieh, C., Lai, J., Cheng, X., Chang, W., Cui, W., Liu, W. and Zhang, Z., "Effects of Annealing on the Magnetic Entropy Change and Exchange Bias Behavior in Melt-Spun Ni-Mn-In ribbons", *Scripta Materialia*, Vol. 6, pp. 250-253, 2010.
- Wang, Y., Ren, Y., Nie, Z., Liu, D., Zuo, L., Choo, H., Li, H., Liaw, P., Yan, J. and McQueeney, R.J., "Structural Transition of Ferromagnetic  $Ni_2MnGa$  Nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, pp. 063530-063536, 2007.
- Han, Z., Chen, X., Zhang, Y., Chen, J., Qian, B., Jiang, X., Wang, D. and Du, Y., "Martensitic Transformation and Magnetocaloric Effect in Mn-Ni-Nb-Sn Shape Memory Alloys: The effect of 4d transition-metal doping", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 515, pp. 114-118, 2012.
- Tian, B., Chen, F., Tong, Y., Li, L., Zheng, Y., Liu, Y. and Li, Q., "Phase Transition of Ni-Mn-Ga Alloy Powders Prepared by Vibration Ball Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 4563-4568, 2011.
- Chieda, Y., Kanomata, T., Fukushima, K., Matsubayashi, K., Uwatoko, Y., Kainuma, R., Oikawa, K., Ishida, K., Obara, K. and Shishido, T., "Magnetic Properties of Mn-rich  $Ni_2MnSn$  Heusler Alloys under Pressure", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486, pp. 51-54, 2009.
- Sánchez-Alarcos, V., Recarte, V., Pérez-Landazábal, J., Gómez-Polo, C. and Rodríguez-Velamazán, J., "Role of Magnetism on the Martensitic Transformation in Ni-Mn-Based Magnetic Shape Memory Alloys", *Acta Materialia*, Vol. 60, pp. 459-468, 2012.
- Sánchez-Alarcos, V., Pérez-Landazábal, J., Recarte, V., Rodríguez-Velamazán, J. and Chernenko, V., "Effect of Atomic Order on the Martensitic and Magnetic Transformations in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 22, p. 166001-166007, 2010.
- Recarte, V., Pérez-Landazábal, J., Sánchez-Alarcos, V. and Rodríguez-Velamazán, J., "Dependence of the Martensitic Transformation and Magnetic Transition

- on the Atomic Order in Ni–Mn–In Metamagnetic Shape Memory Alloys", *Acta Materialia*, Vol. 60, pp. 1937-1945, 2012.
18. Sánchez-Alarcos, V., Pérez-Landazábal, J., Recarte, V., Lucia, I., Vélez, J. and Rodríguez-Velamazán, J., "Effect of High-Temperature Quenching on the Magnetostructural Transformations and the Long-Range Atomic Order of Ni–Mn–Sn and Ni–Mn–Sb Metamagnetic Shape Memory Alloys", *Acta Materialia*, Vol. 66, pp. 4676-4682, 2013.
  19. Vallal Peruman, K., Mahendran, M., Seenithurai, S., Chokkalingam, R., Singh, R. and Chandrasekaran, V., "Internal Stress Dependent Structural Transition in Ferromagnetic Ni–Mn–Ga Nanoparticles Prepared by Ball Milling", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 71, pp. 1540-154 , 2010.
  20. Esakki Muthu, S., Rama Rao, N., Manivel Raja, M., Arumugam, S., Matsubayasi, K. and Uwatoko, Y., "Hydrostatic Pressure Effect on the Martensitic Transition, Magnetic, and Magnetocaloric Properties in  $Ni_{50-x}Mn_{37+x}Sn_{13}$  Heusler Alloys", *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, pp. 083902-083904, 2011.
  ۲۱. حکیمی، م.، "ساخت و مطالعه‌ی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی برخی از آلیاژهای هویسلر"، رساله دکتری، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۹۱.
  22. Pushpanathan, K., Chokkalingam, R., Senthurpandi, R. and Mahendran, M., "Effect of Annealing on Transformation Temperature and Magnetization in the Ni–Mn–Ga Alloy", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 26, pp. 223-229, 2011.
  23. Miyamoto, T., Ito, W., Umetsu, R. Y., Kanomata, T., Ishida, K. and Kainuma, R., "Influence of Annealing Conditions on Magnetic Properties of  $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$  Heusler-Type Alloys", *Materials Transactions*, Vol. 52, pp. 1836-1839, 2011.
  24. Xuan, H., Xie, K., Wang, D., Han, Z., Zhang, C., Gu, B. and Du, Y., "Effect of Annealing on the Martensitic Transformation and Magnetocaloric Effect in NiMnSn Ribbons", *Applied Physics Letters*, Vol. 92, p. 242506-242506-3, 2008.
  25. Ye, M., Kimura, A., Miura, Y., Shirai, M., Cui, Y., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M., Ueda, S. and Kobayashi, K., "Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of  $Ni_2Mn_{1+x}Sn_{1-x}$  Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculation", *Physical Review Letters*, Vol. 104, p. 176401-176501-6, 2010.