

УДК 620.2 : 536.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-59-62

Температурная зависимость теплоемкости порошкообразных наноматериалов Fe–M (M – C, Ge, Sn)

© 2016 г. Л.Д. Загребин, А.М. Артанов, С.М. Перевозчиков, И.Ю. Мухаметшина

Ижевский государственный технический университет (ИжГТУ)

Статья поступила в редакцию 26.05.15 г., доработана 22.10.15 г., подписана в печать 26.10.15 г.

В интервале температур 300–450 К калориметрическим прибором ИТ-с-400 определена теплоемкость механоактивированного нанокристаллического карбонильного железа и образцов нанокompозита железа с добавлением изоэлектронных *sp*-элементов (C, Ge, Sn) с размером зерна порядка 2–5 нм. Теплофизические исследования температурной зависимости теплоемкости проводились на различающихся по составу смесей нанокompозитах 68 ат.% Fe – 32 ат.% M (M – Ge, Sn) и 95 ат.% Fe – 5 ат.% C. Показано, что введение *sp*-элементов в нанокристаллическое железо приводит к существенным изменениям теплоемкости во всем исследуемом температурном интервале. Теплоемкость сильно зависит от вводимого *sp*-элемента и степени разупорядоченности полученного материала.

Ключевые слова: металл, наноструктура, температурная зависимость, теплоемкость.

Загребин Л.Д. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры перспективных материалов и технологий ИжГТУ (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7). E-mail: zagrebin38@mail.ru.

Артанов А.М. – аспирант этой кафедры. E-mail: artanov525@mail.ru.

Перевозчиков С.М. – канд. физ.-мат. наук, вед. инженер НПО «Эксан» (426068, г. Ижевск, ул. им. Барышникова, 53, оф. 120). E-mail: psm@idz.ru.

Мухаметшина И.Ю. – вед. инженер кафедры физики и оптотехники ИжГТУ. E-mail: ilmira.74.74@mail.ru.

Для цитирования: Загребин Л.Д., Артанов А.М., Перевозчиков С.М., Мухаметшина И.Ю. Температурная зависимость теплоемкости порошкообразных наноматериалов Fe–M (M – C, Ge, Sn) // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 59–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-59-62.

Zagrebin L.D., Artanov A.M., Perevozchikov S.M., Mukhametshina I.Yu.

Temperature dependency of the Fe–M (M – C, Ge, Sn) nanopowder heat capacity

Heat capacity of mechanically activated nano-crystalline carbonyl iron and iron nanocomposite samples with added isoelectronic *sp*-elements (*sp* – C, Ge or Sn) with the grain size of about 2–5 nm was determined in the 300–450 K temperature range using the IT-s-400 calorimeter. Thermo-physical studies of the specific heat temperature dependence were performed on 68 at.% Fe – 32 at.% M (M – Ge, Sn) and 95 at.% Fe – 5 at.% C nanocomposites with different mixture compositions. It was shown that penetration of *sp*-elements into nanocrystalline iron leads to significant changes in the heat capacity over the entire temperature range under investigation. The heat capacity turned out to depend strongly on the introduced *sp*-element and the degree of disorder in the material obtained.

Keywords: metal, nanostructure, temperature dependence, heat capacity.

Zagrebin L.D. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of advanced materials and technologies, Izhevsk State Technical University (IzhSTU) (426069, Russia, Izhevsk, Student str., 7). E-mail: zagrebin38@mail.ru.

Artanov A.M. – Postgraduate Student, Department of advanced materials and technologies, IzhSTU. E-mail: artanov525@mail.ru.

Perevozchikov S.M. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Engineer of NPO «Eksan» (426068, Russia, Izhevsk, Baryshnikov name str., 53, office 120). E-mail: psm@idz.ru.

Mukhametshina I.Yu. – Leading Engineer of the Department of physics and optical engineering of IzhSTU. E-mail: ilmira.74.74@mail.ru.

Citation: Zagrebin L.D., Artanov A.M., Perevozchikov S.M., Mukhametshina I.Yu. Temperaturnaya zavisimost' teploemkosti poroshkoobraznykh nanomaterialov Fe–M (M – C, Ge, Sn). *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 59–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-59-62.

Введение

Металлические порошковые наноматериалы находят широкое применение во многих современных технологиях [1] и используются в качестве наполнителей для получения различных композитов [2, 3]. В последнее время начал распространяться метод получения наноматериалов с помо-

щью механической активации [4–7], изменяющей их физические свойства.

Известно, что данные о температурной зависимости теплоемкости позволяют судить о структурных изменениях в веществе, а информация о температурной зависимости теплопроводности —

о механизмах переноса тепла. Ранее [8] были рассмотрены теплоемкость при температуре 298 К и температурная зависимость теплопроводности механоактивированных нанокристаллических сплавов железа с *sp*-элементами (C, Si, Ge, Sn), а также [9] температурная зависимость теплоемкости и теплопроводности эпоксидных полимеров, модифицированных медь/углеродными наноструктурами. В продолжение этих исследований в данной работе обсуждаются результаты измерений температурной зависимости теплоемкости материалов на основе железа в интервале температур 300–450 К. Высказаны предположения о влиянии на теплоемкость добавок в железо *sp*-элементов.

Объекты и методика эксперимента

В качестве объекта теплофизического исследования было выбрано карбонильное железо с добавлением *sp*-элементов (C, Ge, Sn) [10]. Механическое сплавление изучаемых материалов осуществлялось при одинаковых условиях в инертной среде в шаровой планетарной мельнице. С использованием ЯГРС-4М и ДРОН-3М показано, что при заданных условиях измельчения α -Fe достигает наноструктурного состояния с размером зерна 10 нм.

Для получения данных о температурной зависимости теплоемкости были проведены исследования теплоемкости на автоматизированной измерительной установке на основе прибора ИТ-с-400 [11]. Обобщенная функциональная схема автоматизированного измерителя приведена на рис. 1.

Модернизация прибора заключалась в замене блока выработки опорного напряжения ($U_{оп}$) на новый, работающий под управлением компьютера, и добавлении предварительных усилителей сигналов с термопар для сопряжения с АЦП. Для связи с

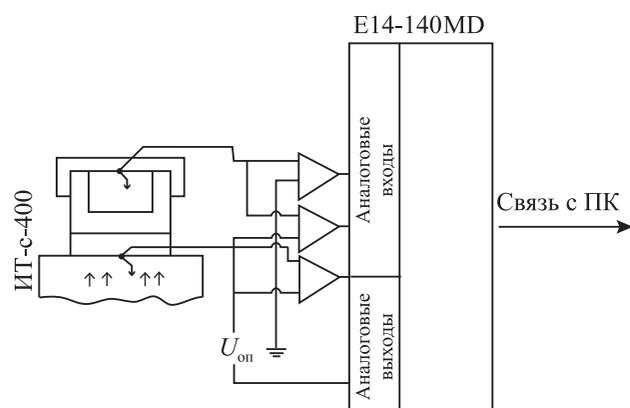


Рис. 1. Структурная схема стенда ИТ-с-400

компьютером применялся модуль E14-140MD [12], содержащий АЦП и ЦАП.

Во время цикла измерений генератор прибора ИТ-с-400 задает постоянный тепловой поток, нагревающий образец. Под управлением компьютера вырабатывается опорное напряжение, равное ЭДС термопар при заданной температуре. С помощью усилителей и каналов аналогового преобразования сигналы с термопар вводятся в компьютер и обрабатываются. По разнице времени достижения $U_{оп}$ сигналами с термопар вычисляется теплоемкость образца при заданной температуре.

Проведенная модернизация позволила автоматизировать процесс работы на приборе, что привело к значительному сокращению трудоемкости и повышению точности измерений.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости (c) в интервале температур 300–450 К различных по составу смесей нанокомпозитов 68 ат.% Fe — 32 ат.% М (М — Ge, Sn) и смеси порошка 95 ат.% Fe — 5 ат.% C. Последняя была выбрана в связи с тем, что образующийся в процессе механического измельчения цементит полностью растворяется в железе, а большее атомное процентное содержание углерода замедляет указанный процесс растворения [13]. При этом

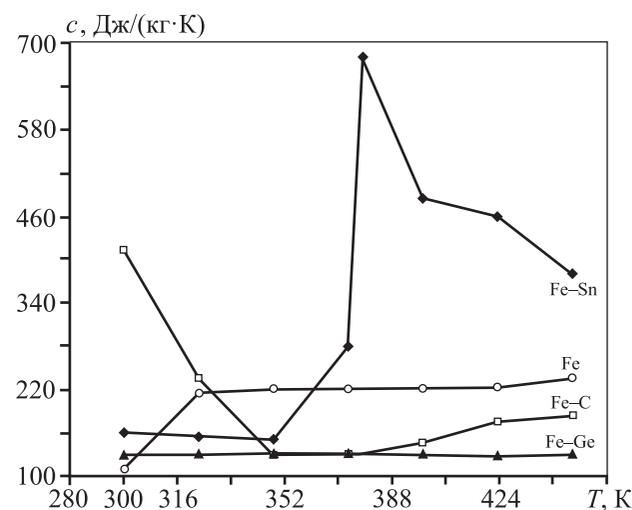


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости наноструктурируемого чистого железа, а также наноматериалов 68 ат.% Fe — 32 ат.% М (М — Ge, Sn) и 95 ат.% Fe — 5 ат.% C

остаточный цементит незначительно влияет на теплофизические свойства образца.

В системе Fe—C в диапазоне $T = 300\div 350$ К происходит уменьшение теплоемкости, связанное с тем, что структура в процессе механического сплавления и отжига не завершила процесс полного перехода в нанокристаллическую фазу и присутствует остаточная аморфная фаза [14]. Предположительно при $T = 350$ К процесс перехода из аморфной фазы завершается и материал переходит в более стабильную нанокристаллическую фазу, сопровождающуюся выделением тепловой энергии (экзотермическая реакция). Дальнейшее увеличение теплоемкости с ростом температуры может быть связано с переходом в ферромагнитную кубическую фазу.

Известно, что смесь 68 ат.% Fe — 32 ат.% Sn при комнатной температуре представляет собой антиферромагнетик [15]. При $T = 378$ К его магнитные свойства теряются, теплоемкость достигает максимального значения и композит превращается в парамагнетик. Результаты измерений теплоемкости материалов, полученных методом механического сплавления, представленные на рис. 2, значительно отличаются от данных для интерметаллических соединений, полученных в вакуумных печах [16].

Теплоемкость смеси 68 ат.% Fe — 32 ат.% Ge во всем изученном температурном интервале практически не изменяется (см. рис. 2), подчиняясь закону Дюлонга и Пти.

Заключение

Исследованы теплофизические свойства соединений *sp*-элементов (C, Ge, Sn) с железом.

В системе Fe—C в результате перехода из аморфной фазы в нанокристаллическую происходит значительное изменение теплоемкости в рассматриваемом температурном интервале.

Сделано предположение что введение *sp*-элементов в нанокристаллическое железо приводит к существенным изменениям теплоемкости, которая сильно зависит от вводимого *sp*-элемента и степени разупорядоченности полученного материала.

Литература

1. Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. Лазерное спекание нанокompозитов Fe—Ni // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. No. 1. С. 54—63.

2. Тринеева В.В., Вахрушина М.А., Грозина Л.А., Кодолов В.И. Модификация полимерных композиционных материалов сверхмалыми количествами металл/углеродных наноструктур // Хим. физика и мезоскопия. 2013. Т. 15. No. 1. С. 110—116.
3. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Клименко Н.Н., Дулин В.Ю. Высококремнеземистый строительный материал, армированный углеродными нанотрубками // Изв. ВолгГТУ. 2011. No. 8. С. 155—159.
4. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. Mechanical alloying in binary Fe—M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) system // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5071—5079.
5. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46. P. 1—184.
6. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
7. Малкин А.И., Киселев М.Р., Клюев В.А., Лознецова Н.Н., Топоров Ю.П. Влияние механоактивации на теплоемкость порошкообразного вольфрама // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. No. 11. С. 26—30.
8. Загребин Л.Д., Артанов А.М., Мухаметшина И.Ю., Ульянов А.Л. Теплоемкость и температурная зависимость теплопроводности механически сплавленных наноструктурируемых бинарных систем Fe—*sp* (*sp* = C, Si, Ge, Sn) // Нанотехника. 2014. Т. 35. No. 1. С. 79—81.
9. Артанов А.М., Загребин Л.Д., Мухаметшина И.Ю., Кодолов В.И., Чашкин М.А. Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности оксидных материалов, модифицированных металл/углеродными наноструктурами // Нанотехника. 2013. Т. 33. No. 1. С. 57—59.
10. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А. Механическое сплавление бинарных систем Fe—M (M = C, Si, Ge, Sn): кинетика, термодинамика и механизм атомного перемешивания // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. No. 10. С. 59—68.
11. Платунов Е.С., Баранов И.В., Буравой С.Е. Теплофизические измерения. СПб: СПбГУНиПТ, 2010.
12. E14-140. Руководство пользователя. М.: L-CARD, 2009.
13. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Ульянов А.Л. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения в нанокompозитах железо—цементит // Изв. РАН. Сер. Физ. 2005. Т. 69. No. 10. С. 1465—1469.
14. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Фомин В.М., Коньгин Г.Н., Загайнов А.В., Маратканова А.Н. Механически сплавленные порошки Fe (100 — *x*) — C (*x*); *x* = 5÷25 ат.%. Структура, фазовый состав и температурная стабильность // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94. No. 4. С. 43—54.

15. *Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Коныгин Г.Н., Ульянов А.Л.* Формирование неравновесных структур в системе Fe—Sn при механическом сплавлении // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. С. 131—135.
 16. *Каракулов О.Е., Загребин Л.Д., Шабанова И.Н.* Измерение температуропроводности образцов в виде шара. Система Fe—Sn // *Теплофизика высоких температур*. 2010. Т. 48. No. 3. С. 368—372.
- References**
1. *Kharanzhevskii E.V., Krivilev M.D.* Lazernoe spekanie nanokompozitov Fe—Ni [Laser sintering of Fe—Ni nanocomposites]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2011. Vol. 111. No. 1. P. 54—63.
 2. *Trineeva V.V., Vakhrushina M.A., Grozina L.A., Kodolov V.I.* Modifikatsiya polimernykh kompozitsionnykh materialov sverkhmalymi kolichestvami metall/uglerodnykh nanostruktur [Modification of polymer composites minute quantities metal-carbon nanostructures]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2013. Vol. 15. No. 1. P. 110—116.
 3. *Sarkisov P.D., Orlova L.A., Klimenko N.N., Dulin V.Yu.* Vysokokremnezemisty stroytel'ny material, armirovanny uglevodnymi nanotrubkami [The high-silica material of building purpose reinforced carbon nanotube]. *Izvestiya VolgGTU*. 2011. No. 8. P. 155—159.
 4. *Yelsukov E.P., Dorofeev G.A.* Mechanical alloying in binary Fe—M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) system. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5071—5079.
 5. *Suryanarayana S.* Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. P. 1—184.
 6. *Valiev R.Z., Aleksandrov I.V.* Nanostrukturnye materialy, poluchennye intensivnoi plasticheskoi deformatsiei [Nanostructured materials produced by severe plastic deformation]. Moscow: Logos, 2000.
 7. *Malkin A.I., Kiselev M.R., Klyuev V.A., Loznetsova N.N., Toporov Yu.P.* Vliyanie mekhanoaktivatsii na teploemkost' poroshkoobraznogo vol'frama [Effect of mechanical activation on the heat capacity of the powdered tungsten]. *Pis'ma v ZhTF*. 2012. Vol. 38. No. 11. P. 26—30.
 8. *Zagrebina L.D., Artanov A.M., Mukhametshina I.Yu., Ul'yanov A.L.* Teploemkost' i temperaturnaya zavisimost' teploprovodnosti mekhanicheski splavlennykh nanostrukturiruemykh binarnykh sistem Fe—sp (sp = C, Si, Ge, Sn) [Capacity and the temperature dependence of thermal conductivity mechanically alloyed nanostructured binary systems Fe—sp (sp = C, Si, Ge, Sn)]. *Nanotekhnika*. 2014. Vol. 35. No. 1. P. 79—81.
 9. *Artanov A.M., Zagrebina L.D., Mukhametshina I.Yu., Kodolov V.I., Chashkin M.A.* Temperaturnye zavisimosti teploemkosti i teploprovodnosti epoksidnykh materialov, modifitsirovannykh metall-uglerodnymi nanostrukturami [Temperature dependences of the thermal capacity and heat conductivity of epoxy materials modified by metal-carbon nanostructures]. *Nanotekhnika*. 2013. Vol. 33. No. 1. P. 57—59.
 10. *Elsukov E.P., Dorofeev G.A.* Mekhanicheskoe splavlenie binarnykh sistem Fe—M (M = C, Si, Ge, Sn): kinetika, termodinamika i mekhanizm atomnogo peremeshivaniya [Mechanical alloying binary systems Fe—M (M = C, Si, Ge, Sn): kinetics, thermodynamics, and atomic mixing mechanism]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2002. No. 10. P. 59—68.
 11. *Platunov E.S., Baranov I.V., Buravoi S.E.* Teplofizicheskie izmereniya [Thermal measurement]. Sankt-Peterburg: SPbGUNIPT, 2010.
 12. E14-140. Rukovodstvo pol'zovatelya [User guide]. Moscow: L-CARD, 2009.
 13. *Dorofeev G.A., El'sukov E.P., Ul'yanov A.L.* Deformatsionno-indutsirovannye strukturno-fazovye prevrashcheniya v nanokompozitakh zhelezo—tsementit [Deformation-induced structural phase transformations in iron-cementite nanocomposites]. *Izvestiya RAN. Ser. Fizicheskaya*. 2005. Vol. 69. No. 10. P. 1465—1469.
 14. *Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M., Konygin G.N., Zagainov A.V., Maratkanova A.N.* Mekhanicheski splavlennyye poroshki Fe (100 — x) — C (x); x = 5÷25 at.%. Struktura, fazovyi sostav i temperaturnaya stabil'nost' [Mechanically alloyed powders of Fe (100 — x) — C (x); x = 5÷25 at.%. Structure, phase composition and thermal stability]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2002. Vol. 94. No. 4. P. 43—54.
 15. *Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Konygin G.N., Ul'yanov A.L.* Formirovanie neravnovesnykh struktur v sisteme Fe—Sn pri mekhanicheskom splavlenii [Of pattern formation in the Fe—Sn during mechanical alloying]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 1998. Vol. 6. P. 131—135.
 16. *Karakulov O.E., Zagrebina L.D., Shabanova I.N.* Izmerenie temperaturoprovodnosti obratsov v vide shara. Sistema Fe—Sn [Measurement of thermal diffusivity of samples in the form of a ball. The system Fe—Sn]. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 2010. Vol. 48. No. 3. P. 368—372.