

УДК 538.915; 53.04
PACS 75.20.En, 07.20.Fw

Калориметрия фазовых переходов «ферромагнетик ↔ парамагнетик» в железе, кобальте, никеле

Л. В. Спивак[†], Н. С. Волохов[‡]

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

[†] lspivak@psu.ru

[‡] nikiton@bk.ru

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы эффекты изменения интенсивности теплового потока при прямом и обратном фазовых превращениях II рода «ферромагнетик ↔ парамагнетик» в некоторых металлах, обладающих природным ферромагнетизмом: железе, кобальте, никеле высокой чистоты. Обнаружены аномалии в ходе зависимостей интенсивности теплового потока от температуры. Выявлено, что в диапазоне скоростей термоциклирования 5–10–20–40 К/мин наблюдается смещение в область более высоких температур при нагреве или более низких температур – при охлаждении интервала температур регистрации фазового перехода II рода. Показана возможность использования калориметрических измерений для оценки температуры Кюри при переходах «ферромагнетик ↔ парамагнетик» в обладающих ферромагнетизмом металлах. Обращено внимание на необходимость учета в общем балансе теплового потока при проведении калориметрических измерений высокого разрешения возможного вклада от эффектов, связанных с фазовыми переходами II рода, в частности, при переходах «ферромагнетик ↔ парамагнетик».

Ключевые слова: ферромагнетизм; парамагнетизм; калориметрия; фаза; температура Кюри; тепловой поток

Поступила в редакцию 04.03.2024; после рецензии 23.04.2024; принята к опубликованию 30.04.2024

Calorimetry of ferromagnetic ↔ paramagnetic phase transitions in iron, cobalt, nickel

L. V. Spivak[†], N. S. Volokhov[‡]

Perm State University, Perm, Russia

[†] lspivak@psu.ru

[‡] nikiton@bk.ru

There are some special features in calorimetry signal introduced by the ferromagnetic ↔ paramagnetic phase transitions in magnetic materials. The purpose of this study was to investigate, by means of high-resolution differential scanning calorimetry, the effects of heat flux change during direct and reverse second-order phase transformations of the type ferromagnetic ↔ paramagnetic in some high-purity metals possessing natural ferromagnetism: iron, cobalt, and nickel. The literature review indicates that so far there has been no research describing such phase transitions with the help of differential scanning calorimetry. Our study detected anomalies in the dependences of heat flux intensity on temperature. There was noted a shift to the region of higher temperatures during heating in the range of thermocycling rates of 5-10-20-40 K/min. A shift to the region of lower temperatures during cooling in the same range of thermocycling rates was observed in the area of registration of

second-order phase transition. The possibility of using calorimetric measurements for estimating the Curie temperature at ferromagnetic \leftrightarrow paramagnetic transitions in the metals is shown. The authors highlight that, when conducting high-resolution calorimetric measurements, it is essential to take into consideration in the total heat flux balance the possible contribution from the effects associated with second-order phase transitions, including, in particular, ferromagnetic \leftrightarrow paramagnetic transitions.

Keywords: ferromagnetism; paramagnetism; calorimetry; phase; Curie temperature; heat flux

Received 04 March 2024; revised 23 April 2024; accepted 30 April 2024

doi: 10.17072/1994-3598-2024-2-27-32

1. Введение

При фазовом переходе второго рода, в частности, при переходе металла из ферромагнитного состояния в парамагнитное по достижению температуры Кюри (T_c), наблюдается (см. [1-3]) изменение теплоёмкости вещества при постоянном давлении (C_p). Как правило, зависимость $C_p(T)$ в районе реализации фазового перехода II рода характеризуется наличием сингулярной точки, температура которой принимается за температуру Кюри. Следует отметить, что эта зависимость не имеет симметричного характера.

Форма кривых зависимости сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) от температуры объясняется тем фактом, что при фазовом переходе второго рода происходят скачки термодинамических величин, выражающиеся производными второго порядка от Гиббсового потенциала G . В их числе теплоемкость, вносящая вклад в сигнал DSC [1–6]:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\lambda \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_f - \beta \lambda (C_{p,s} - C_{p,r}) - \lambda C_{p,s} \frac{\partial (T_s - T_r)}{\partial T}, \quad (1)$$

где λ – теплосопrotивление образца (величина, обратная теплопроводности), $(\partial Q/\partial t)_f$ – дополнительный тепловой поток от образца, вызванный превращением или реакцией, β – скорость нагрева образца и эталона, $C_{p,s}$ и $C_{p,r}$ – теплоемкость при постоянном давлении образца и эталона соответственно, T_s и T_r – температура образца и эталона соответственно.

Так как при фазовом превращении второго рода не происходит ни поглощения, ни выделения теплоты, дополнительный тепловой поток от образца равен нулю. Считая λ и $C_{p,r}$ постоянными, можно утверждать, что вклад в форму кривой исходящего сигнала вносит теплоемкость исследуемого образца $C_{p,s}$. Наличие пика на кривой объясняется ростом теплоёмкости ферромагнитной фазы при приближении к точке Кюри.

Априори понятно, что при регистрации сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур такого превращения следует

ожидать появления некоторых особенностей, обусловленных изменением C_p материала. Однако, если говорить о таком фазовом переходе, как переход «ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик», данных по DSC этого перехода нами не обнаружено.

Наличие на DSC зависимости особенностей, обусловленных такой фазовой трансформацией, имеет принципиальный методический интерес, поскольку многие структурно-фазовые превращения при термоциклировании сплавов, обладающих ферромагнетизмом, могут сопровождаться эндотермическими или экзотермическими эффектами, на которых накладываются вклады в общий регистрируемый тепловой поток и от перехода «ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик». В общем случае сигнал DSC складывается из компонентов, которые как раз и входят C_p [4, 5].

С целью анализа возникающих при таком фазовом переходе изменений сигнала DSC, методом калориметрии высокого разрешения проведено исследование на типичных ферромагнетиках, какими являются железо, кобальт, никель.

2. Методика исследования

В качестве исследуемых образцов были взяты:

- Железо (Fe) зонной очистки с содержанием примесей менее 0.001 в виде прутка диаметром 0.90 мм и длиной 5.06 мм.
- Кобальт (Co), полученный электролитическим методом с содержанием примесей менее 0.01 % в виде бруска размерами 4.46/4.21/8.12 мм, отполированного со стороны соприкосновения со стенками тигля.
- Никель (Ni), полученный электролитическим методом с содержанием примесей менее 0.01 % в виде бруска размерами 2.66/5.29/5.60 мм, отполированного со стороны соприкосновения со стенками тигля.

Для того, чтобы удостовериться в составе образцов, был проведён элементный анализ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) компании «TESCAN» модели «VEGA» при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе STA «Jupiter» 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение образцов про-

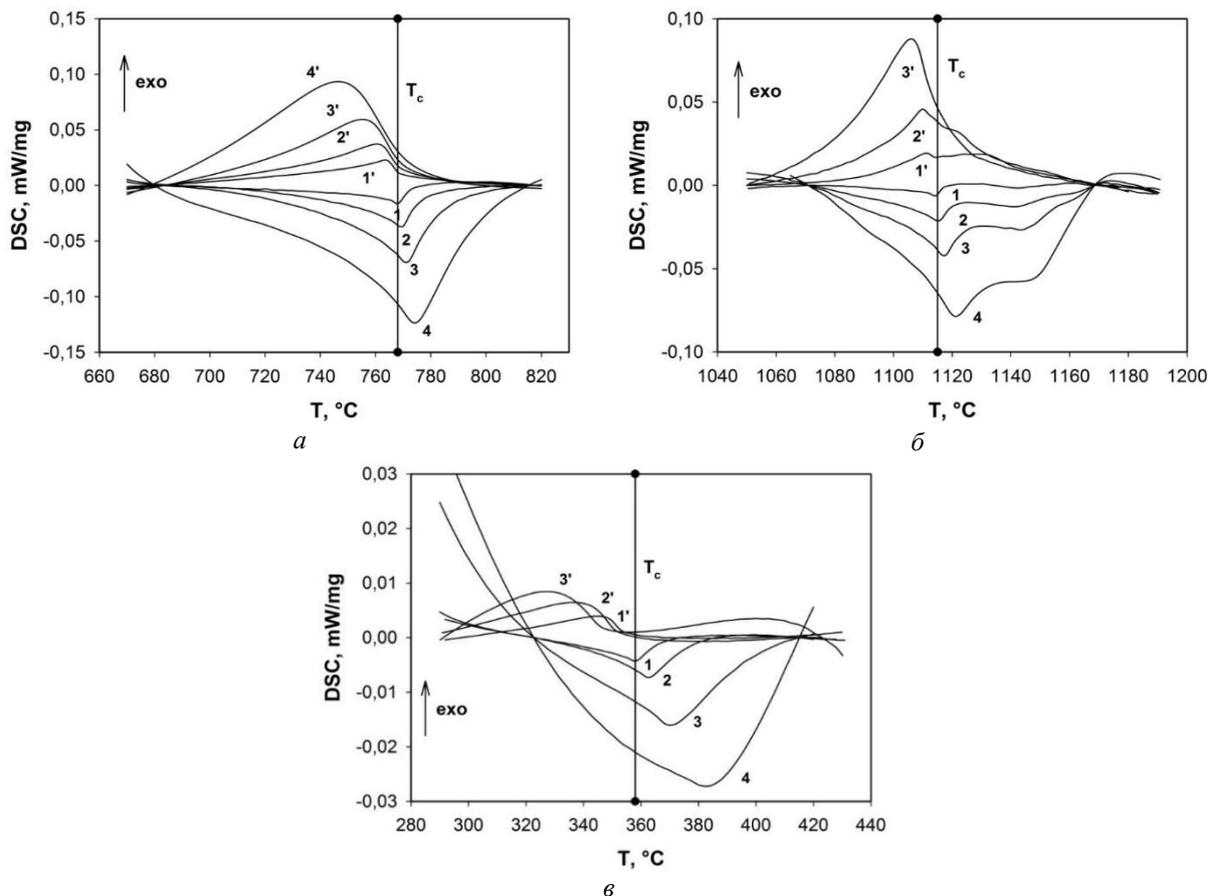


Рис. 1. Изменение сигнала DSC при термоциклировании кобальта в районе температур точки Кюри. Вертикальная линия указывает температуру Кюри для: а – Fe; б – Co; в – Ni; 1 и 1' – нагрев и охлаждение со скоростью 5 К/мин; 2 и 2' – нагрев и охлаждение со скоростью 10 К/мин; 3 и 3' – нагрев и охлаждение со скоростью 20 К/мин; 4 и 4' – нагрев и охлаждение со скоростью 40 К/мин

изводили со скоростью 5, 10, 20 и 40 К/мин в атмосфере аргона (99.998% Ar). Скорость потока газа 25–30 мл/мин. Масса образцов лежала в пределах 180–210 мг.

Обработка экспериментальных данных по DSC, в том числе и определение температур критических точек, реализованы с использованием программного обеспечения «Proteus Analyses». Для уменьшения влияния на DSC-измерения трудно учитываемых факторов, проводили аппроксимацию экспериментальной зависимости сигнала DSC полиномом 6-8-й степени.

Реализован вариант постановки эксперимента, в котором для каждого металла термоциклирование проведено на одном и том же образце. Это позволяло исключить разброс экспериментальных данных из-за даже небольших отклонений в массе образцов, связанных с инерционными эффектами при измерениях.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, а показано изменение сигнала DSC при термоциклировании образца железа в районе

температур точки Кюри. При нагреве форма кривой DSC определяется в значительной степени характером изменения C_p при нагреве железа в этом интервале температур [8]. Температуре Кюри ($T_c = 768$ °C) на рис. 1 соответствует вертикальная линия. С увеличением скорости нагрева увеличивается диапазон температур, в котором сигнал DSC реагирует на изменение теплоемкости металла при переходе ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик. Температура минимума сигнала DSC (T_m) с увеличением скорости нагрева смещается в сторону более высоких температур. При этом отличие T_m от T_c увеличивается. Для оценки роли такого смещения при анализе данных DSC зависимостей в ходе изучения фазовых переходов I рода была проведена оценка вклада этой составляющей в определяемую величину энергии активации фазового перехода.

Если при нагреве со скоростью 5 К/мин температуры $T_m \approx T_c$, то при охлаждении (см. рис. 1, а) различие между температурой максимума сигнала DSC (T'_m) и T_c заметно больше и возрастает с увеличением скорости охлаждения. Кроме того, при охлаждении изменяется и форма кривой DSC в этом температурном интервале.

К сожалению, нам не удалось найти в литературе данных по изменению теплоемкости C_p и намагниченности железа при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

На рис. 1, б показано изменение сигнала DSC при термоциклировании в районе температур перехода «ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик» кобальта. Здесь форма DSC зависимости тоже в определенной степени адекватна характеру изменения C_p при нагреве в этом интервале температур [9].

Как и в железе, с увеличением скорости нагрева увеличивается расхождение между температурами T_m и T_c и интервал температур, в котором регистрируется отклик сигнала DSC на переход кобальта из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

При охлаждении (рис. 1, б) наблюдаются изменение формы кривой DSC и смещение температуры T'_m по отношению к температуре T_c , значение которой взято из справочной литературы [9]. Точно также, как в случае экспериментов на железе, не удалось обнаружить данные по изменению C_p и намагниченности при охлаждении кобальта из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

На рис. 1, в представлены данные по изменению сигнала DSC при термоциклировании в районе температур перехода «ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик» никеля.

При сохранении общих закономерностей, присутствующих при таких экспериментах железу и кобальту, в данном случае следует отметить и некоторые специфические особенности. Существенно в большей степени наблюдается влияние скорости нагрева и охлаждения на взаимные расположения температурных точек T_c и T_m , и T'_c и T'_m . Фиксируется более широкий температурный интервал отклика сигнала DSC при приближении к температуре Кюри. В этом случае оказалось, что данные по DSC при охлаждении со скоростью 40 К/мин выходят за рамки масштаба рис. 1, в.

Тем не менее изучение на железе, кобальте и никеле калориметрических эффектов в районе температур реализации фазового перехода II рода «ферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик» позволило установить следующие закономерности.

Наименьшая разность значений T_c , измеренных при нагревании и охлаждении для одинаковой скорости изменения температуры, соответствует наименьшей скорости термоциклирования 5 °С/мин.

Влияние увеличения скорости изменения температуры зависит от вещества. В случае железа и кобальта функции $T_m(\beta)$ и $T'_m(\beta)$ линейны и выражаются соотношением $T_m = T_{m0} + b\beta$. Для никеля функции $T_m(\beta)$ и $T'_m(\beta)$ имеют экспоненциальный характер вида: $T_m = T_{m0} + Ae^{-\beta t}$. Значения коэффициентов для каждого из материалов указаны в табл. 1–3.

Табл. 1. Значения коэффициентов функций $T_m(\beta)$ и $T'_m(\beta)$ никеля

Коэффициент	Значение для функции нагревания	Значение для функции охлаждения
b	0.17	-0.37
T_{m0}	767.3	765.7

Табл. 2. Значения коэффициентов функций $T_m(\beta)$ и $T'_m(\beta)$ кобальта

Коэффициент	Значение для функции нагревания	Значение для функции охлаждения
b	0.17	-0.13
T_{m0}	1113.7	1113.7

Табл. 3. Значения коэффициентов функций $T_m(\beta)$ и $T'_m(\beta)$ никеля

Коэффициент	Значение для функции нагревания	Значение для функции охлаждения
A	-45.97	15.26
T_{m0}	399.4	344.1
t	43.35	9.78

Угол наклона аппроксимированных зависимостей остается практически одинаковым для различных металлов (рис. 2), что свидетельствует о единой природе наблюдаемых эффектов. Экстраполируя скорость нагрева к нулю, можно получить значения T_m и T'_m , близкие к значениям T_c , полученным магнитными методами. С другой стороны, значения T_m , полученные для каждого материала при скорости 5 К/мин, близки к значениям $T_c - \Delta T < 1$ °С. В работе [10] отсутствует смещение T_m никеля при нагреве со скоростью 10 К/мин, а расхождение с T_c также составляет менее 1 °С.

Вероятным объяснением отличий в форме кривых является неоднородность распределения тепловых потоков в образце. Смещение пиков кривых сигнала может быть объяснено процессом разрушения доменов, которое не происходит мгновенно, как и процесс их образования. Данные вопросы будут подробнее рассмотрены в следующей работе.

Судя по T_c для железа (768 °С), учет влияния вклада магнитного превращения в температурную зависимость сигнала DSC при нагреве или охлаждении стали выше точек A_1 и A_3 , должен быть рассмотрен при изучении структурно-фазовых превращений в доэвтектидных сталях и системе Fe-C. По результатам проведенного исследования этот вклад не должен оказать значимого влияния на определение термодинамических характеристик фазовых переходов, происходящих в сталях.

В заключение нужно упомянуть, что ещё одной из причин смещения максимумов и минимумов сигнала DSC могут являться скрытые инерционные эффекты, связанные с устройством самого калориметра.

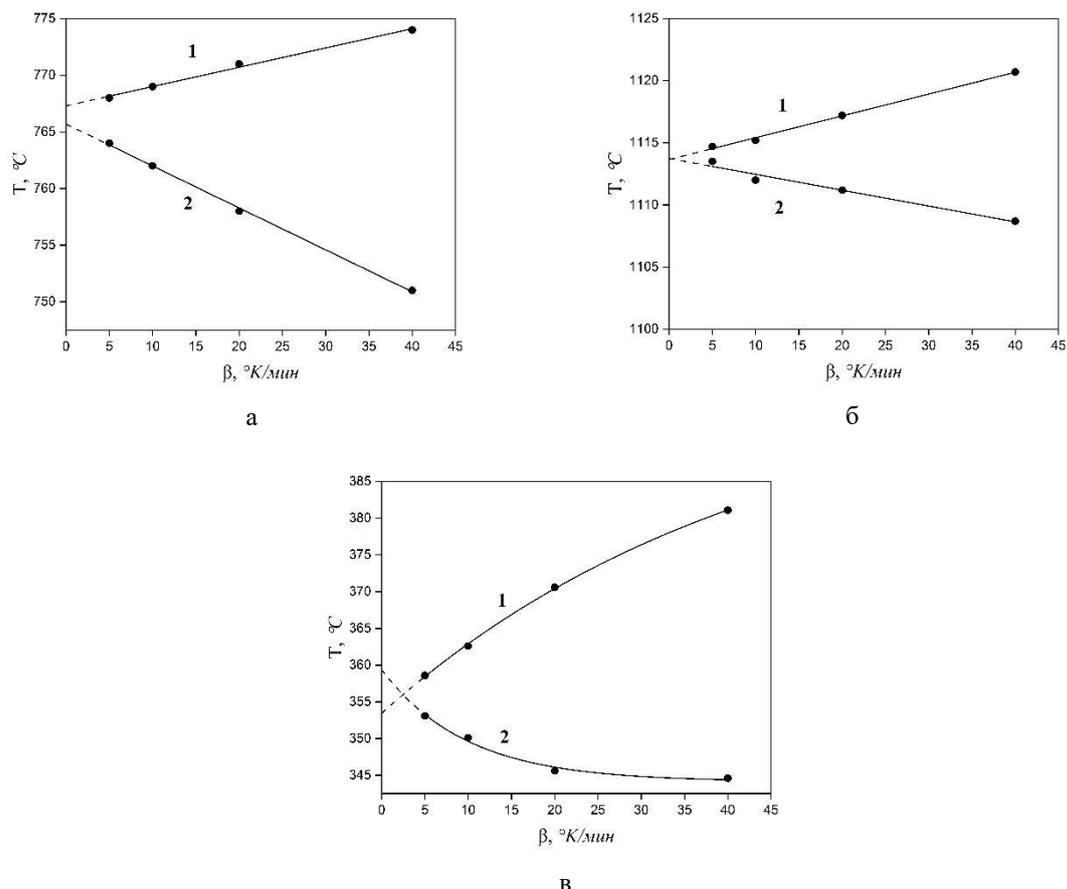


Рис. 2. Зависимость температур экстремальных точек $T_m(1)$ и $T_m(2)$ от скорости изменения температуры образцов металлов: а – Fe; б – Co; в – Ni

метра. На момент публикации данного исследования в литературе не найдено информации о кривых сигнала и смещении его максимумов в зависимости от скорости изменения температуры при охлаждении.

Список литературы

1. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
2. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
4. Gray A. P. A simple generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurement. In: Porter R. S., Johnson J. F. (Eds) Analytical Calorimetry. Boston: Springer, 1968. P. 209–218.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
6. Šesták J. Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis. Prague: Academia, 1984. 456 p.

7. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. N. 11. P. 1702–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045
8. Desai P. D. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. Vol. 15. N. 3. P. 967–983.
9. McBride B. J., Gordon S., Reno M. A. Thermodynamic Data for Fifty Reference Elements. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2001. 237 p.
10. Шипицын А. П., Непомилуев А. М., Тюрина А. Е. Стандартные образцы температуры фазовых переходов (температуры Кюри) на основе алюминия, никеля и силицида железа // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19. № 2. С. 35–46. DOI: 10.20915/2077-1177-2023-19-2-35-46

References

1. Rumer Yu. B., Ryvkin M. S. *Termodinamika, statisticheskaia fizika i kinetika* [Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics]. Moscow: Nauka, 1972. 400 p. (In Russian).
2. Umansky Ya. S., Skakov Yu. A. *Fizika metallov. Atomnoe stroenie metallov i splavov* [Physics of

- Metals. Atomic Structure of Metals and Alloys]. Moscow: Atomizdat, 1978. 352 p. (In Russian).
3. Landau L. D., Lifshits E. M. *Statistical Physics. Part I* (Course of Theoretical Physics, Volume 5). Oxford: Butterworth–Heinemann, 1980. 564 p.
 4. Gray A. P. A Simple generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurement. In: Porter R. S., Johnson J. F. (Eds) *Analytical Calorimetry*. Boston: Springer, 1968, pp. 209–218.
 5. Wendlandt W. W. *Thermal methods of analysis*. New York: Wiley, 1974. 505 p.
 6. Šesták J. *Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*. Prague: Academia, 1984. 456 p.
 7. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. DOI: 10.1021/ac60131a045
 8. Desai P. D. Thermodynamic properties of iron and silicon. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, vol. 15, no. 3, pp. 967–983.
 9. McBride B. J., Gordon S., Reno M. A. *Thermodynamic Data for Fifty Reference Elements*, Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2001. 237 p.
 10. Shipitsyn A.P., Nepomiluev A.M., Tyurnina A.E. Reference materials for the phase transition temperatures (Curie temperature) based on alumel, nickel and iron silicide. *Measurement Standards. Reference Materials*, 2023, vol. 19, no. 2, pp. 35–46. (In Russian). DOI: 10.20915/2077-1177-2023-19-2-35-46

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Спивак Л. В., Волохов Н. С. Калориметрия фазовых переходов «ферромагнетик ↔ парамагнетик» в железе, кобальте, никеле // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 2. С. 27–32. doi: 10.17072/1994-3598-2024-2-27-32

Please cite this article in English as:

Spivak L. V., Volokhov N. S. Calorimetry of ferromagnetic ↔ paramagnetic phase transitions in iron, cobalt, nickel. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 2, pp. 27–32. doi: 10.17072/1994-3598-2024-2-27-32

Сведения об авторах

1. Лев Волькович Спивак, д-р. физ.-мат. наук, профессор кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
2. Никита Сергеевич Волохов, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068

Author information

1. Lev V. Spivak, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia
2. Nikita S. Volokhov, Student, Institute of Physics and Mathematics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia