

**ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ ІНКОРПОРОВАНИХ КОМПОЗИТІВ ЗАЛІЗО –
МІДЬ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

М.С. Bouleklab, аспірант

S. Hamada, доктор філософії, професор

Y. Naoui, аспірант

Університет імені братів Ментурі Константіне 1, Алжир

В. В. Бойко, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Національний університет біоресурсів та природокористування України

К. І. Іваненко, кандидат фізико-математичних наук

С. Л. Рево, доктор фізико-математичних наук, професор

**С. Г. Неділько, доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

В. І. Шелудько, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Глухівський національний педагогічний університет ім. О. Довженка

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

Анотація. *Нанорозмірні композиційні системи Fe-Cu тривалий час привертають значну увагу завдяки привабливістю систем Fe-Cu для багатьох застосувань, що пов'язано з їх відомими високими показниками міцності, тепловими та електричними властивостями. У той же час синтез системи Fe-Cu стикається з низкою перешкод, які в основному пов'язані з низьким змішуванням компонентів у рівноважному стані, якщо їх температура нижче 700 °С.*

Механо-хімічна активація компонентів інтерметалічних систем дозволяє значно підвищити їх розчинність і, в той же час, є досить простим та ефективним способом отримання значної кількості наноконкомпозитів. Її застосування дозволило нам одержати концентраційний ряд наноконкомпозитів матеріалів Fe-Cu (співвідношення Fe:Cu = 4:1), легуваних багатостінними вуглецевими нанотрубками, (концентрація ВНТ складала 0; 0,5; 1,0; та 2,0 об. %) і дослідити їх деякі властивості.

Метою дослідження було встановлення залежності відносного лінійного розширення і коефіцієнта теплового розширення нанорозмірних композитів Fe-Cu

від температури та з'ясувати вплив багатостінних вуглецевих нанотрубок на ці залежності.

Досліджено вплив температури на дилатометричні характеристики (відносне лінійне розширення та коефіцієнт теплового розширення) таких композитів.

Отримані результати свідчать щодо значної ролі багатостінних вуглецевих нанотрубок у визначенні теплової поведінки нанокомпозитів Fe-Cu-ВНТ. Зокрема, теплове розширення практично, відсутнє в діапазоні температур 35 – 800 °С для зразків, що містять 2 об. % вуглецевих нанотрубок. Тому така композиція є дуже перспективною для використання у пристроях, які мають працювати в умовах зміни температури навколишнього середовища в широких межах.

Ключові слова: залізо, мідь, композит, вуглець, нанотрубка

Актуальність. Нанорозмірні композиційні системи Fe-Cu тривалий час привертають значну увагу, незважаючи на проблеми із їх виготовленням. Цей інтерес пов'язаний із привабливістю систем Fe-Cu для багатьох застосувань завдяки їх відомим високим показникам міцності, теплових та електричних властивостей [1 - 3]. У той же час, як і у випадку з іншими подібними метастабільними інтерметалічними системами, такими як V-Cu, Co-Cu тощо, синтез системи Fe-Cu стикається з низкою перешкод, які в основному пов'язані з низьким змішуванням компонентів у рівноважному стані, якщо їх температура нижче 700 °С [1, 3]. Механо-хімічне легування (активація) (МХА) компонентів інтерметалічних систем дозволяє значно підвищити їх розчинність і в той же час є досить простим та ефективним способом отримання значної кількості нанокомпозитів [4]. Саме застосування механо-хімічної активації дозволило нам одержати концентраційний ряд нанокомпозиційних матеріалів Fe-Cu (співвідношення Fe:Cu = 4:1) легованих багатостінними вуглецевими нанотрубками, (концентрація ВНТ складала 0; 0,5; 1,0; та 2,0 об. %) і дослідити їх деякі властивості.

Зокрема, в цій роботі досліджено вплив температури на дилатометричні характеристики (відносне лінійне розширення та коефіцієнт теплового розширення) таких композитів. Також проаналізовано можливі механізми впливу вуглецевих нанотрубок на характеристики теплового розширення нанокомпозитів Fe-Cu-ВНТ.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Виробництво нанокомпозитних матеріалів методом МХА є визнаним методом «холодної» обробки твердих

порошкоподібних композитів [5, 6]. Отримані таким способом матеріали виявляють нові важливі властивості, що і визначає тривалий інтерес до їх виготовлення та досліджень, порівняно з матеріалами, отриманими іншими способами. Зокрема, результати великої кількості досліджень підтвердили можливість виготовлення методом МХА метастабільних композицій Fe-Cu [7].

Тут доречно зазначити, що такі композити можна використовувати не тільки в традиційному «металургійному» напрямку. Так, метастабільний матеріал Fe-Cu вивчався як мезопористий шар, який можна використовувати як альтернативу добре відомому оксиду TiO_2 з метою підвищення ефективності сонячних комірок сенсibiliзованих барвниками [8].

Ось чому роль вуглецевих матеріалів у процесах МХА та у визначенні властивостей утворених композицій є предметом досліджень уже тривалий час. Так, раніше було показано, що кінетика твердотільних реакцій, а також фазовий склад виготовлених матеріалів залежать від типу використовуваної алотропної форми вуглецю, її вмісту в початковій суміші та від ступеня її деградації внаслідок механо-хімічного синтезу [5, 9].

Деякі дані щодо теплової поведінки композитів Fe-Cu, які містять інші форми вуглецю (наприклад, графіт), також наведені в літературі [10]. Результати наших досліджень щодо умов виготовлення та деяких характеристик Fe-Cu композитів, легуваних ВНТ, також, уже повідомлялися [11 – 13]. Однак даних щодо залежності розмірів композитів Fe-Cu від температури немає, як немає і даних стосовно впливу ВНТ на згадані залежності. У той же час характеристики такої поведінки є важливими як із наукового, так і практичного поглядів, зокрема, якщо розглядати перспективи використання нанокompозитів в автомобілебудуванні.

Мета дослідження – з'ясувати залежності відносного лінійного розширення і коефіцієнта теплового розширення нанорозмірних композитів Fe-Cu від температури та з'ясувати вплив багатостінних вуглецевих нанотрубок на ці залежності.

Матеріали і методи дослідження. Для виготовлення композитів використовували суміш порошків IP-1 (залізо) та PMS-1 (мідь). Багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) синтезували шляхом хімічного осадження пари [6]. Отримані ВНТ мали такі характеристики: середній діаметр між 10 і 20 нм; питома поверхня (визначається за допомогою Ar-адсорбції) - між 200 і 400 м²/г.

Після обробки в кульовому млині композити піддавали 40 %-му пресуванню з подальшим відпалом при температурі 950 °С протягом 30 хв у потоці аргону. Потім зразки прокатували і відпалювали при 900 °С у потоці аргону. Описаний цикл повторювали три рази. Товщина отриманих стрічок була близько 0,3 мм.

Для досліджень теплового розширення використовувався дилатометр NETZSCH 402C (NETZSCH, Selb, Німеччина) з точністю вимірювань 3 %. Швидкість нагрівання була близько 10 °С/хв.

Результати досліджень та їх обговорення. Зміни відносних розмірів (довжини) зразків та зміни їх коефіцієнтів теплового розширення (КТР) в залежності від типу зразків та температури $\Delta L/L_0(T)$ показано на рис. 1 та рис. 2, відповідно. По-перше, зазначимо, що при зміні температури від кімнатної до ~125 °С величини $\Delta L/L_0$ мають подібні значення для всіх зразків, і ці значення є досить близькими до їх стартової довжини. Максимальна різниця реалізується для зразка Fe-Cu при $T = \sim 90$ °С - $0.52 \cdot 10^{-3}$. Якщо температура зразків вища ніж 125 °С, то поведінка значень $\Delta L/L_0$ помітно залежить від концентрації ВНТ.

За характером змін можемо виділити три основних температурних інтервали на залежності $\Delta L/L_0(T)$ для зразка без ВНТ. Такими ділянками є ~35 – 200, 200 – 630 та 630 – 800 °С. Першу ділянку характеризує зменшення величини $\Delta L/L_0$ від 0 до $-0.8 \cdot 10^{-3}$, а отже точка екстремуму є поблизу ~200 °С. Вище цієї температурної точки, в області 200 – 630, зростання температури супроводжується значним зростанням відносного розширення.

Якщо ж, до зразка Fe-Cu додати ВНТ у кількості 0,5 об.%, то тенденція залежності $\Delta L/L_0(T)$ залишається практично такою ж, однак абсолютні значення $\Delta L/L_0$ є вищими у всьому температурному інтервалі (рис. 1, крива 2). Також

важливо зазначити, що це зростання і температурна поведінка є різними для різних температурних ділянок. Так, $\Delta L/L_0$, у середньому є вище на $0.5 \cdot 10^{-3}$ і її залежність є подібною для такої, що була для зразка Fe-Cu в інтервалі 35 - 375 °С. Зростання температури призводить до різкої зміни значення $\Delta L/L_0$ для композиту Fe-Cu-ВНТ(0,5): від значення $\sim 0.6 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 4.5 \cdot 10^{-3}$ при 600 - 630 °С. Подальше зростання температури для цього зразка веде до зменшення величини $\Delta L/L_0$ (рис. 1, крива 2). У результаті абсолютний максимум температурної залежності $\Delta L/L_0$ має місце при 716 С, і цей максимум дорівнює $5.85 \cdot 10^{-3}$. Отже, ми можемо констатувати, що вплив добавки ВНТ є різним для різних діапазонів температурної поведінки відносного лінійного розширення композиту Fe-Cu-ВНТ(0,5).

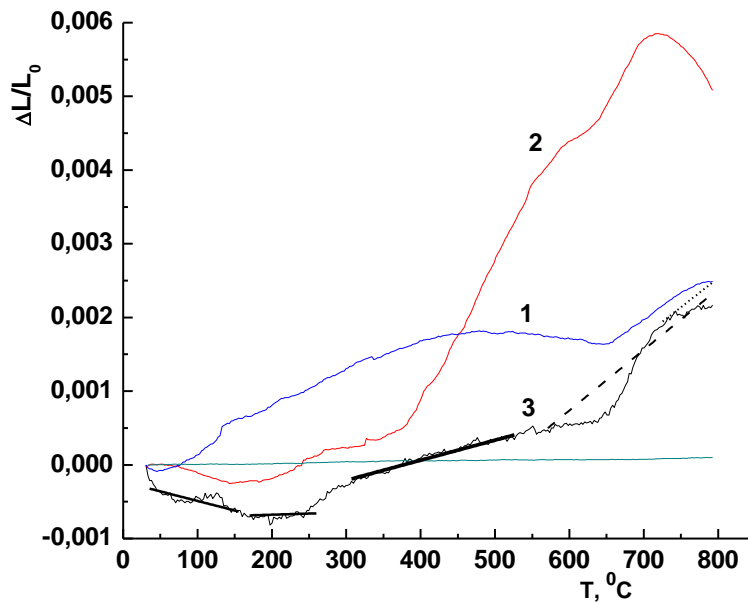


Рис. 1. Зміна відносної довжини зразків, $\Delta L/L_0$ (Т), Fe-Cu (1), Fe-Cu-ВНТ(0,5) (2), Fe-Cu-ВНТ(1,0) (3) і Fe-Cu-ВНТ(2,0) (4) Fe-Cu-ВНТ з температурою

Дві особливості мають бути підкреслені, коли розглядається поведінка композитів Fe-Cu-ВНТ при подальшому зростанні вмісту ВНТ до 1 об.%. Легко бачити (крива 3 на рис. 1), що на ділянці 35 – \sim 375 °С продовжується зростання величини $\Delta L/L_0$, тоді як в області температур 400 – 800 °С значення $\Delta L/L_0$ зменшуються приблизно у 2,5 рази. При цьому на ділянці 400 – 630 °С маємо навіть зменшення відносного лінійного розширення $\Delta L/L_0$ із підвищенням температури. Як

результат, значення $\Delta L/L_0$ та їх температурна залежність в діапазоні 650 - 800 °С є близькими до тих, що були виміряні для зразка без ВНТ. Значення $\Delta L/L_0(T)$ сягає максимуму ($2.9 \cdot 10^{-3}$) при $T \approx 790$ °С для композиту Fe-Cu-ВНТ(1.0).

Значення $\Delta L/L(T)$ практично не залежать від температури якщо концентрація ВНТ досягає 2 об.% (рис. 1, крива 3).

Додаткові деталі стосовно дилатометричної поведінки досліджених зразків можна виявити із температурної поведінки їх коефіцієнта теплового розширення, $\alpha(T)$ (рис. 2).

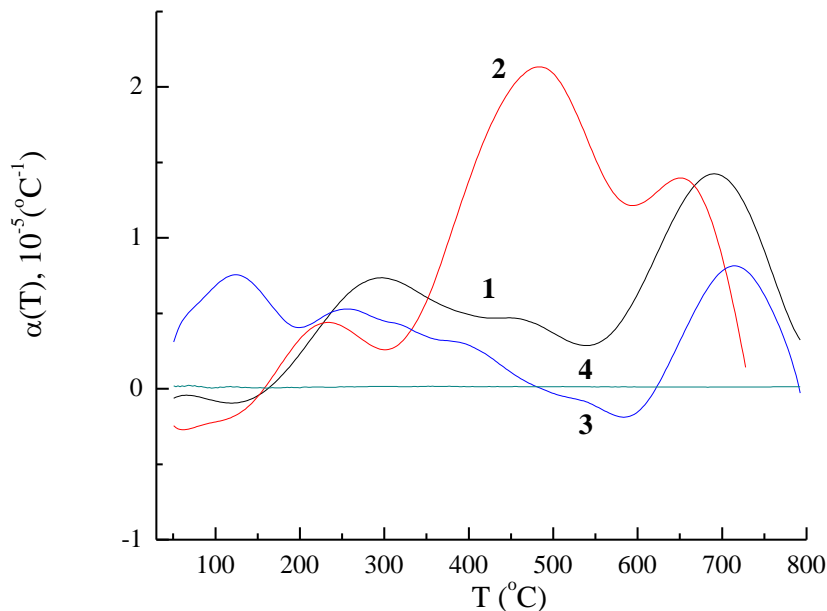


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплового розширення від температури для зразків: Fe-Cu (1), Fe-Cu-ВНТ(0,5) (2), Fe-Cu-ВНТ(1,0) (3) і Fe-Cu-ВНТ(2,0) (4).

Вставки ілюструють залежність α_m від v_2 відповідно до формули 4: зліва – для випадку $\alpha_2 > \alpha_1$ а справа – для випадку $\alpha_2 < \alpha_1$; прямі 1: α_2 відрізняється від α_1 на 10%, прямі 2: α_2 відрізняється від α_1 на 50%.

Форма дилатометричних кривих $\alpha(T)$ для всіх чотирьох матеріалів є різною. В той же час існують певні спільні деталі, які дають нам можливість виділити температурні діапазони, подібні до тих, що були зазначені для кривих $\Delta L/L_0$.

Стосовно зразка Fe-Cu, це твердження стосується таких температурних ділянок як: ~ 35 - 150, 200 – 325, 325 – 550, 575 – 700, and 700 – 800 °С (рис. 2, крива 1). Більш того, якщо порівнювати дані для зразків Fe-Cu, Fe-Cu-ВНТ(1,0), та Fe-Cu-ВНТ(2,0), то бачимо подібну поведінку кривих $\alpha(T)$ у діапазонах ~ 150 - 300, 300 - 600 і 600 – 800 °С. Однак, якщо значення $\alpha(T)$ для зразків Fe-Cu та Fe-Cu-ВНТ(1,0) є досить близькими, то для зразка із більшим вмістом ВНТ: Fe-Cu-ВНТ(2,0), вони є меншими на два порядки. Значення і поведінка кривих $\alpha(T)$ для зразків Fe-Cu і Fe-Cu-ВНТ(0,5) є подібними в діапазонах 0 – 125 - 200 °С, однак, в області 300 – 600 °С залежність $\alpha(T)$ для зразка Fe-Cu-ВНТ(0,5) радикально відрізняється від інших трьох кривих згаданих вище. Отже, описана ситуація є подібною, що спостерігали для даних $\Delta L/L_0$. Там, композит Fe-Cu-ВНТ(0,5) також вирізнявся з поміж інших трьох.

Аналіз отриманих нами даних щодо $\alpha(T)$ для композиту Fe-Cu дозволяє виділити щонайменше 5 ділянок із різною температурною поведінкою величини $\alpha_i(T)$ ($i = 1 \div 5$): $\Delta_i T = \sim 65 - 120, 165 - 260, 310 - 525, 575 - 650$ та $725 - 790$ °С, відповідно. Середні значення $\alpha_i(T)$ на цих діапазонах, $\langle \alpha_i(T) \rangle$, які було визначено за звичайною формулою обчислення середніх за діапазоном зміни значень фізичних величин

$$\langle \alpha_i(T) \rangle = \frac{1}{\Delta_i(T)} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \alpha(T) dT \quad (1)$$

є такими: - 0,26; 0,31; 0,27; 0,82 та 0,79. Ці значення $\langle \alpha_i(T) \rangle$ можна порівняти із відомими раніше для компонентів таких систем: залізо та мідь. Для їх об'ємних зразків коефіцієнти α лежать в досить широких межах значень, які залежать від складу (марки), а отже і від структури решітки та стану метала (температура тощо). Так, в діапазоні температур 100 – 300 °С для $\alpha - \text{Fe}$ можна навести такі значення, як $(12,8 - 14,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та $(12,4 - 14,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при вмісті вуглецю 0,05 та 0,5 %, відповідно. Для Cu значенням α в діапазоні температур 0 – 100 °С є $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як видно, ці величини в 4,3 та 5,5 рази перевищують оцінені нами значення коефіцієнту α для дослідженого композиту Fe-Cu в цьому ж діапазоні температур: ~100 – 300 °С. Приблизно такими ж співвідношення залишаються і при більш високих

температурах: 300 – 550 °С. Якщо ж проводити порівняння із порошковими зразками, компактами заліза або ж композиційними матеріалами Fe-Cu, то такі співвідношення, за нашими оцінками даних із [1 - 3], можуть сильно різнитися, причому вони можуть бути характерними як для масивних зразків заліза, тобто сильно різнитися від наших даних (4,0 і 5,5; 3,0 - 4,0; 5,0), так і бути їм близькими: 1,4 (див., наприклад, [3]).

Виконаний розгляд дилатометричних характеристик, без сумніву, показує, що їх складну поведінку слід пов'язувати із багатокомпонентним складом композитів Fe-Cu-BHT. Механізми їх теплового розширення/скорочення можна розглядати як із макромасштабного, так і з мікромасштабного погляду. Такими можливими механізмами є: теплове розширення кристалічної решітки твердого тіла; перетворення структури кристалічної решітки та фазові перетворення; скорочення / усадка внаслідок температурно-активованого виходу початкового адсорбованих газів та газів утворених в результаті теплового розкладу адсорбованих сполук; процеси спікання і, навпаки, розпаду зерен композиту в прокатаних матеріалах. З позиції мікро/наномасштабних явищ слід зазначити значну кількість можливих комбінацій, де згадані механізми можуть реалізовуватися. Такими комбінаціями є взаємодії зерен / частинок: залізо-залізо; мідь-мідь та залізо-мідь, а також певний вплив неконтрольованих факторів (пори, дефекти, домішки тощо. Крім того, результатом механо-хімічної активації може бути існування в досліджених композитах частинок заліза, де поверхневий шар є твердим розчином міді в залізі, і навпаки, частинок міді, де поверхневий шар є твердим розчином заліза в міді в [4]. Взаємодія такого типу частинок між собою та із зазначеними уже вище частинками типу «ядро-оболонка» також є чинником, що ускладнює дилатометричну поведінку досліджених матеріалів. Слід також наголосити, що активність зазначених процесів може суттєво залежати від розмірів зерен/частинок матеріалу. Точніше, залежно від розмірів частинок змінюється співвідношення об'єму поверхневого шару до об'єму центрального ядра частинки, а отже і роль відповідних зон в дилатометричних ефектах теж змінюється. Зрозуміло, що виявити роль всіх цих факторів у

температурній поведінці розмірів багатокомпонентних зразків Fe-Cu-VHT нині зробити неможливо, тому тут обмежимося розглядом так званого «чисто» теплового розширення кристалічної решітки на прикладі найбільш простої за складом системи: Fe-Cu.

«Чисто» теплові ефекти розширення – це ті, що викликані збільшенням рівноважної відстані між атомами твердого тіла внаслідок зростання амплітуди їх коливань при підвищенні температури. Для переважної кількості твердих тіл має місце їх розширення при підвищенні температури. Очевидно, що температурними діапазонами, де внесок «чисто» теплового розширення досліджених нами зразків є переважним, мають бути ті, де залежність $\Delta L/L_0$ близька до лінійної і, водночас, коефіцієнт α в цьому діапазоні не змінюється. Апроксимацію експериментальної залежності $\Delta L/L_0(T)$ для композиту Fe-Cu (рис. 1, крива.1) було нами виконано у припущенні лінійного розширення цього матеріалу. Для цього було використано обраховані вище значення $\langle \alpha_i(T) \rangle$. При цьому, початкові значення довжини зразка L_{0i} на кожному із температурних діапазонів $(\Delta T)_i$ ($i = 1 \div 5$) вибиралися як параметр, що відповідав фактичній довжині зразка при початковій температурі відповідного діапазону, T_{0i} . За такого наближення вважається що величина $L(T)$ є адитивною сумою прямих $L_i(T) = L_{oi}^* + L_{oi}^* \langle \alpha_i(T) \rangle (T - T_{0i})$, кожна із яких є актуальною у відповідному діапазоні температур $(\Delta T)_i$:

$$L(T) = \text{Сума} [L_{oi}^* + L_{oi}^* \langle \alpha_i(T) \rangle (T - T_{0i})]. \quad (2)$$

Побудовані в такий спосіб відрізки прямих $(L_i(T) - L_{0i}(T))/L_{0i}(T)$ наведено на рис. 1. Видно, що вони непогано описують хід експериментальної залежності $\Delta L/L_0(T)$ для перших трьох низькотемпературних діапазонів (35 – 550 °C), тоді як в області високих температур (575 – 800 °C) використання розрахованих значень $\langle \alpha_i(T) \rangle$, а отже і розгляд розширення композиту Fe-Cu у лінійному наближенні не дають задовільного результату (побудовані прямі на цьому температурному діапазоні наведено штрихом та крапками).

Враховавши виконаний вище аналіз поведінки $\Delta L/L_0$ і α від температури та апроксимацію залежності $\Delta L/L_0$ розрахунковими прямими, приходимо до висновку, що механізм «чисто» теплового розширення композиту Fe-Cu домінує в діапазоні температур 375 – 550 °С. Виявлення ролі інших механізмів у тепловому розширенні композитів Fe-Cu-ВНТ потребує подальших досліджень.

Висновки і перспективи. Механо-хімічний синтез є ефективною методикою виготовлення нанокompозитів Fe-Cu-ВНТ, адже використання високооборотного млина дозволило приготувати зразки на основі Fe-Cu, що містять багатостінні вуглецеві нанотрубки з концентрацією від 0,6 до 2 об.%.

Отримані результати свідчать щодо значної ролі багатостінних вуглецевих нанотрубок у визначенні теплової поведінки нанокompозитів Fe-Cu-ВНТ. Зокрема, теплове розширення є практично відсутнім у діапазоні температур 35 – 800 °С для зразків, які містять 2 об.% вуглецевих нанотрубок, що визначає таку композицію як дуже перспективну для використання у пристроях, які мають працювати в умовах зміни температури навколишнього середовища у широких межах.

Результати цього дослідження, в цілому, мають сприяти розвитку нанотехнологій в галузі інтерметалічних композитів.

Список літератури

1. C. Ying Yu. et al. Thermodynamic analysis of the iron-copper system I: the stable and metastable phase equilibria. MTA. A. – 1984. – Vol. 15. - P. 1921–1930.
2. Mazzone G., Antisari M. V. Structural and magnetic properties of metastable fcc Cu-Fe alloys. Phys. Rev. B. – 1996. - Vol. 54. - P. 441–446.
3. Sumiyama K. et al. Magnetic properties of metastable bcc and fcc Fe–Cu alloys produced by vapor quenching. J. Phys. Soc. Jpn. – 1984. – Vol. 53. - №. 9. – P. 3160–3165.
4. Ravi C. et al. Predicting metastable phase boundaries in Al–Cu alloys from first-principles calculations of free energies: the role of atomic vibrations. Europhys. Lett. - 2006. – Vol. 73. – P. 719.
5. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. Mechanically alloyed nanocomposites. Progr. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 58. - P. 383–502.
6. Le Brun P. et al. Structure and properties of Cu, Ni and Fe powders milled in planetary ball mill. Scr. Metall. Mater. – 1992. – Vol. 26. – P. 1743–1748.

7. Sun J. et al. Mechanical Alloying Influence on the Sintering of Cu-Fe Compound Powders. *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 353–358. – P. 1350–1353.
8. Alami A.H. et al. Fe-Cu metastable material as a mesoporous layer for dye-sensitized solar cells. *Energy Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 4. - P. 166–179.
9. Liu X. et al. Fabrication of the supersaturated solid solution of carbon in copper by mechanical alloying. *Mater. Charact.* – 2007. – Vol. 58. - P. 504–508.
10. Trudel Y., Angers R. Properties of iron copper alloys made from elemental or pre-alloyed powders. *Int. J. Powder. Metal. Powder Technol.* – 1975. – Vol. 11. - P. 5–16.
11. Boshko O. et al. Structure and Strength of Iron-Copper Carbon Nanotube Nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 1178, P. 1298-1305.
12. Revo S.L. et al. Structural Relaxation of the Iron–Copper–Carbon Nanotubes Materials after Mechanochemical Activation. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, Ukraine*. – 2016. – Vol. 14. – P. 169–180.
13. Revo S.L. et al. Structure Features, Strength, and Microhardness of Nanocomposites Obtained from Fe, Cu, and Carbon Nanotubes, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.), *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics*. – 2017. – Vol. 195. - P. 799 - 805.

References

1. C. Ying Yu., et al. (1984). Thermodynamic analysis of the iron-copper system I: the stable and metastable phase equilibria. *MTA. A*, 15, 1921–1930.
2. Mazzone, G., Antisari, M. V. (1996). Structural and magnetic properties of metastable fcc Cu-Fe alloys. *Phys. Rev. B.*, 54, 441–446.
3. Sumiyama K., et al. (1984). Magnetic properties of metastable bcc and fcc Fe–Cu alloys produced by vapor quenching. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53 (9), 3160–3165.
4. Ravi C., et al. (2006). Predicting metastable phase boundaries in Al–Cu alloys from first-principles calculations of free energies: the role of atomic vibrations. *Europhys. Lett.*, 73, 719.
5. Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N. (2013). Mechanically alloyed nanocomposites. *Progr. Mater. Sci.*, 58, 383–502.
6. Le Brun, P. et al. (1992). Structure and properties of Cu, Ni and Fe powders milled in planetary ball mill. *Scr. Metall. Mater.*, 26, 1743–1748.
7. Sun, J. et al. (2007). Mechanical Alloying Influence on the Sintering of Cu-Fe Compound Powders. *Key Engineering Materials*, 353–358, 1350–1353.
8. Alami, A.H. et al. (2016). Fe-Cu metastable material as a mesoporous layer for dye-sensitized solar cells. *Energy Science and Engineering*, 4, 166–179.
9. Liu, X. et al. (2007). Fabrication of the supersaturated solid solution of carbon in copper by mechanical alloying. *Mater. Charact.*, 58, 504–508.
10. Trudel, Y., Angers, R. (1975). Properties of iron copper alloys made from elemental or pre-alloyed powders. *Int. J. Powder. Metal. Powder Technol.*, 11, 5–16.
11. Boshko, O. et al. (2016). Structure and Strength of Iron-Copper Carbon Nanotube Nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.*, 1178, 1298-1305.

12. Revo, S.L. et al. (2016). Structural Relaxation of the Iron–Copper–Carbon Nanotubes Materials after Mechanochemical Activation. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, Ukraine*, 14, 169–180.

13. Revo, S.L. et al. (2017). Structure Features, Strength, and Microhardness of Nanocomposites Obtained from Fe, Cu, and Carbon Nanotubes, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.), *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics*, 195, 799 - 805.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ЖЕЛЕЗО - МЕДЬ ИНКОРПОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*М. С. Bouleklab, S. Hamada, Y. Naoui, В. В. Бойко, К. И. Иваненко,
С. Л. Рево, С. Г. Недилько*

Аннотация. *Наноразмерные композиционные системы Fe-Cu длительное время привлекают значительное внимание благодаря привлекательности систем Fe-Cu для многих применений, что связано с их известными высокими показателями прочности, тепловыми и электрическими свойствами. В то же время синтез системы Fe-Cu сталкивается с рядом препятствий, которые, в основном, связаны с низким смешиванием компонентов в равновесном состоянии, если их температура ниже 700 °С.*

Механо-химическая активация компонентов интерметаллических систем позволяет значительно повысить их растворимость и, в то же время, является достаточно простым и эффективным способом получения значительного количества нанокomпозитов. Ее применение позволило нам получить концентрационный ряд нанокomпозиционных материалов Fe-Cu (соотношение Fe: Cu = 4: 1), легированных многослойными углеродными нанотрубками (концентрация ВНТ составляла 0; 0,5; 1,0; и 2,0 об.%) и исследовать их некоторые свойства.

Целью исследования было установление зависимости относительного линейного расширения и коэффициента теплового расширения наноразмерных композитов Fe-Cu от температуры и выяснить влияние многостенных углеродных нанотрубок на эти зависимости.

Исследовано влияние температуры на дилатометрические характеристики (относительное линейное расширение и коэффициент теплового расширения) таких композитов.

Полученные результаты свидетельствуют о значительной роли многостенных углеродных нанотрубок в определении теплового поведения нанокomпозитов Fe-Cu-УНТ. В частности, тепловое расширение практически отсутствует в диапазоне температур 35 - 800 °С для образцов, содержащих 2 об. % углеродных нанотрубок. Поэтому такая композиция является очень перспективной для использования в устройствах, которые должны работать в условиях изменения температуры окружающей среды в широких пределах.

Ключевые слова: *железо, медь, композит, углерод, нанотрубка*

THERMAL EXPANSION OF THE IRON – COPPER COMPOSITES INCORPORATED WITH CARBON NANOTUBES

M.C. Bouleklab, S. Hamamda, Y. Naoui, V. Boyko, T. Avramenko, K. Ivanenko, S. Revo, S. Nedilko

Abstract. *Nanosized Fe-Cu composite systems have long attracted considerable attention due to the attractiveness of Fe-Cu systems for many applications, due to their known high strength, thermal and electrical properties. At the same time, the synthesis of the Fe-Cu system faces several obstacles, which are mainly due to the low mixing of the components in the equilibrium state, if their temperature is below 700 °C.*

The mechanical-chemical activation of the components of the intermetallic systems makes it possible to significantly increase their solubility and, at the same time, is a fairly simple and effective way of obtaining a large number of nanocomposites. Its application allowed us to obtain a concentration range of Fe-Cu nanocomposite materials (Fe: Cu = 4: 1 ratio) doped with multi-walled carbon nanotubes (BHT concentration was 0; 0.5; 1.0; and 2.0 vol. %) and explore some of their properties.

The aim of the study was to determine the dependence of the relative linear expansion and the thermal expansion coefficient of the nanoscale Fe-Cu composites on temperature and to find out the effect of multi-walled carbon nanotubes on these dependences.

The effect of temperature on the dilatometric characteristics (relative linear expansion and thermal expansion coefficient) of such composites is investigated.

The results obtained testify to the significant role of multi-walled carbon nanotubes in determining the thermal behavior of Fe-Cu-CNT nanocomposites. In particular, thermal expansion is practically absent in the temperature range of 35 - 800 °C for samples containing 2 vol. % carbon nanotubes. Therefore, such a composition is very promising for use in devices that are intended to operate in a wide range of ambient temperatures.

Key words: *iron, copper, composite, carbon, nanotube*