

PACS numbers: 75.50.Tt, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.40.Rs

**Вплив стану поверхні електроіскрових частинок  
на процес формування твердих розчинів  
при ультразвуковій обробці високодисперсних порошкових  
сумішей міді з залізом та кобальтом**

А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. В. Бондар, В. З. Войнаш,  
Т. В. Єфімова, В. П. Залуцький, Т. Г. Кабанцев

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Методами рентгеноструктурного аналізу та магнітометрії досліджено вплив ультразвукової обробки (УЗО) в кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнітні властивості високодисперсних порошкових сумішей (ВДПС) Міді з Ферумом (Cu + Fe) та Кобальтом (Cu + Co), сформованих із ВДП, отриманих в дистильованій воді. Показано, що ультразвукова обробка ВДПС Cu + Co та Cu + Fe призводить до зменшення кількості феромагнітних фаз Co–Cu і  $\alpha$ -Fe–Cu та збільшення кількості оксидів. Показано також, що для обох ВДПС майже без змін залишається концентрація металів в твердих розчинах Co–Cu і  $\alpha$ -Fe–Cu, але помітно зростає дисперсність майже всіх фазових складових. Магнітні властивості ВДПС після УЗО змінюються відповідно до зміни їх фазового складу та дисперсності. Припускається, що вказані особливості структурно-фазових характеристик після УЗО можуть бути обумовлені наявністю на поверхні частинок оксидних чи карбідних оболонок.

**Ключові слова:** електроіскрова обробка, високодисперсні порошкові суміші, ультразвукове розмелювання, механічне стоплення, рентгеностру-

Corresponding author: Anatoliy Omelyanovych Perekos  
E-mail: perekos@ukr.net

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. Ye. Perekos, B. M. Mordyuk, V. V. Bondar, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, and T. G. Kabantsev, Effect of Surface State of Electric-Spark Particles on Solid Solution Formation during Ultrasonic Ball Milling of Copper–Cobalt and Copper–Iron Ultrafine-Grained Powder Blends, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 197–213 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.02.0197](https://doi.org/10.15407/mfint.42.02.0197).

ктурний аналіз, магнітометрія.

The influence of ultrasonic ball milling (USBM) on structural-phase characteristics and magnetic properties of ultra-fine powder mixtures (UFPMs) of copper with iron (Cu + Fe) and cobalt (Cu + Co) is investigated by X-ray analysis and magnetic methods. Powder mixtures are formed from ultra-fine powders, obtained by electric-spark method in the distilled water. As shown, USBM of UFPMs (Cu + Co and Cu + Fe) results in the decrease of the volume fractions of Cu–Co and Cu–Fe ferromagnetic phases and in the increase of oxides fractions. As also shown, the metals' concentrations in the Cu–Co and  $\alpha$ -Fe–Cu solid solutions remain almost unchanged, but the dispersity of almost all phase components is increased. After USBM, the magnetic properties are changed accordingly to the phase state and dispersity of UFPMs. As assumed, the mentioned peculiarities of structural-phase characteristics after USBM are caused by the presence of oxide and carbide coatings on the particles' surfaces.

**Key words:** electric-spark treatment, ultra-fine powder mixtures, ultrasonic grinding, mechanical melting, X-Ray analysis, magnetic measurements.

Методами рентгеноструктурного аналізу та магнітометрії досліджено вплив ультразвукової обробки (УЗО) в шаровій мельниці на структурно-фазові характеристики та магнітні властивості високодисперсних порошкових смесей (ВДПС) міді з залізом (Cu + Fe) та кобальтом (Cu + Co). Показано, що ультразвукова обробка ВДПС Cu + Co та Cu + Fe призводить до зменшення кількості ферромагнітних фаз Co–Cu та  $\alpha$ -Fe–Cu та збільшенню кількості оксидів. Показано також, що для обох ВДПС майже без змін залишаються концентрації металів у твердих розчинах Co–Cu та  $\alpha$ -Fe–Cu, але помітно зростає дисперсність майже всіх фазових складових. Магнітні властивості ВДПС після УЗО змінюються в відповідності з змінами їх фазового складу та дисперсності. Передбачається, що вказані особливості структурно-фазових характеристик після УЗО можуть бути обумовлені наявністю на поверхні частинок оксидних або карбидних оболонок.

**Ключевые слова:** високодисперсные порошковые смеси, электроискровая обработка, ультразвуковой размол, рентгеноструктурный анализ, магнитометрия.

*(Отримано 10 липня 2019 р.; остаточн. варіант — 3 жовтня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Системи з обмеженою розчинністю компонентів на основі Міді, зокрема, Cu–Co, Cu–Fe, Cu–Ni–Fe та інші, викликають особливий інтерес фізиків та технологів завдяки їх унікальним електричним та магнітним властивостям та можливості практичного використання цих властивостей в різних областях науки та техніки. Структурні та фізичні характеристики цих систем в значній мірі визначаються

їх хімічним складом, кристалічною структурою, наявністю тих чи інших фаз, розмірами структурних елементів фазових складових і їх розподілом в матеріалі.

В роботі [1] дослідження впливу ультразвукової обробки (УЗО) в кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнітні властивості крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС)  $\text{Cu} + \text{Co}$  і  $\text{Cu} + \text{Fe}$  показали, що процес розчиноутворення в цих бінарних сумішах йде до кінця, тобто до повного взаємного розчинення компонентів. Було також показано, що УЗО КЗПС  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$  призводить до значного подрібнення структури (зменшення розмірів об'ластей когерентного розсіювання) та підвищення щільності дислокацій. При цьому значне (більше за 20 годин) збільшення тривалості УЗО приводило до насичення КЗПС киснем та утворення значної кількості оксидів, що погіршувало магнітні характеристики отриманих порошків.

Вплив ультразвукової обробки в кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнітні властивості високодисперсних порошкових сумішей (ВДПС)  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$  досліджено в роботі [2]. Проведення подібних досліджень, на наш погляд, є доцільним в зв'язку з тим, що процеси розчино та фазо утворення в ВДПС можуть мати ряд особливостей. В першу чергу, це особливості, пов'язані з впливом розмірного фактору на термодинаміку та кінетику вказаних процесів (адже розміри вихідних порошків в КЗПС і в ВДПС відрізняються майже на два порядки) [3–5]. Крім цього особливості процесів розчино- та фазоутворення в ВДПС також можуть мати місце через те, що фазовий склад вихідних високодисперсних порошків (ВДП)  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  та  $\text{Fe}$ , котрі використовували для виготовлення ВДПС, суттєво відрізняється від фазового складу крупнозернистих порошків (КЗП) тих же металів. В цитованій вище роботі [2] показано, що в той час як КЗП  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  та  $\text{Fe}$  практично не мають в своєму складі оксидів і карбідів, ВДП цих же металів, отриманих в етанолі (саме вони були використані в цій роботі для приготування ВДПС  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$ ), містять в собі досить значну кількість оксидів і карбідів (найбільшу для ВДП заліза  $\approx 25\%$ ), які, як правило, зосереджені на поверхні частинок ВДП [6]. Така будова високодисперсних частинок може суттєво впливати на перебіг в них процесів, пов'язаних з дифузією атомів чи пластичною деформацією. Як показано в цитованій роботі, ультразвукова обробка ВДПС  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$  на відміну від відповідних КЗПС майже не змінює дисперсність фазових складових для обох ВДПС та концентрацію металів в твердих розчинах  $\text{Co}-\text{Cu}$  і  $\alpha\text{-Fe}-\text{Cu}$ . Припускається, що вказані особливості структурно-фазових характеристик ВДПС при УЗО в порівнянні з КЗПС можуть бути обумовлені наявністю на поверхні частинок оксидних чи карбідних оболонок. Якщо виходити із цього припущення, то процеси розчино- та фазоутво-

рення в ВДПС при УЗО мають залежати від умов отримання ВДП, із яких вони формуються, бо саме умови отримання визначають фазовий склад та дисперсність ВДП та їх поверхневих шарів [7]. Заміна робочої рідини може суттєво вплинути як на фазовий склад порошків і їх поверхневих шарів в бік зменшення кількості карбідів та збільшення кількості оксидів [7], так і на кінетику процесів фазо та розчино утворення в ВДПС при їх УЗО.

В даній роботі проаналізовані зміни структурно-фазових характеристик і магнітних властивостей високодисперсних порошкових сумішей (ВДПС) міді з залізом та кобальтом (Cu + Co та Cu + Fe), сформованих із ВДП, отриманих в дистильованій воді. Проведено порівняння з даними роботи [2], де досліджено вплив УЗО в етанолі на отримані в етанолі ВДПС.

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами досліджень в даній роботі були високодисперсні порошкові суміші Міді з Кобальтом та Ферумом, які формували із високодисперсних порошків Міді, Кобальту та Феруму, отриманих методом електроіскрового диспергування [7] в дистильованій воді. Після закінчення процесу диспергування частинки порошку осаджували в робочій рідині та висушували при кімнатній температурі на повітрі. Масове співвідношення вихідних високодисперсних порошків Кобальту та Міді в ВДПС Cu + Co було 1:2, а Феруму та Міді в ВДПС Cu + Fe 1:1. Ці співвідношення були вибрані такими для того, щоб інтенсивності ліній від вихідних високодисперсних порошків на дифрактограмах були однаковими чи близькими за величиною, що робить спостереження за процесами розчино- та фазоутворення в ВДПС більш точним і наглядним.

Отримані ВДПС Cu + Fe та Cu + Co разом зі сталевими кульками із сталі ШХ-15 ( $\varnothing$  3 та 12 мм) завантажували в робочу камеру ультразвукового млина  $\varnothing$  14 мм [8, 9]. Співвідношення маси кульок до маси порошку складало 10:1. Частота та максимальна амплітуда ультразвукових коливань складала, відповідно, 20 кГц та 10 мкм. Тривалість УЗО змінювали від 5 до 10 годин. Обробку проводили в середовищі етанолу при накладанні змінного магнітного поля частотою 50 Гц та амплітудою 40 кА/м.

Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 в кобальтовому випромінненні. Розміри областей когерентного розсіяння (ОКР) визначали за розширенням Рентгенових ліній на дифрактограмах за формулою Селякова–Шеррера [10, 11]. Фазовий аналіз здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Магнітні вимірювання проводили за допомогою балістичного магнітометра в інтервалі полів до 800 кА/м при кім-

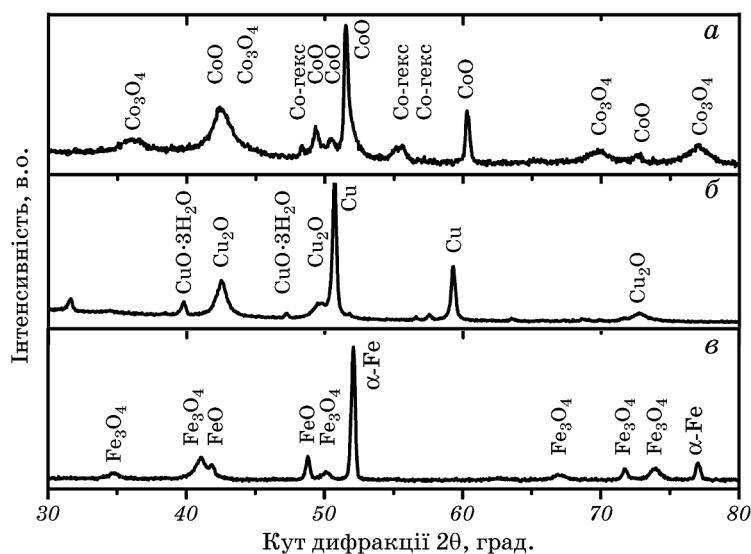
натній температурі. Концентрації компонент в твердих розчинах визначали з використанням табличних значень параметрів ґратниць чистих металів та експериментально визначених параметрів ґратниць сформованих твердих розчинів з використанням правила Вегарда [12, 13]. Значення параметрів решіток чистих металів були взяті із довідника Барабаша і Коваля [13].

За процесом формування твердих розчинів в феромагнітних стопах можна також слідкувати вимірюючи намагніченість насичення феромагнітних стопів, яка, як правило, для бінарних стопів Феруму, Кобальту та Ніклю з немагнітними металами зменшується з ростом концентрації немагнітних компонент, причому для багатьох стопів це зменшення має лінійний характер (наприклад, для стопів Ніклю з Міддю, Алюмінієм, Силіцієм, Титаном) [14, 15].

Детально методика визначення концентрації стопів Міді з Ферумом і Кобальтом за значеннями їх параметрів ґратниць і питомих намагніченостей насичення описана в роботі [16].

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 1–5 та в табл. 1, 2. Інформація про фазовий склад і дисперсність ВДП,



**Рис. 1.** Рентгенограми високодисперсних порошків Co (а), Cu (б), Fe (в), отриманих в дистильованій воді.

**Fig. 1.** XRD patterns of Co (a), Cu (б), Fe (в) ultra-fine powders produced in distilled water.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Фазовий склад та дисперсність ВДП Co, Cu, Fe, отриманих в воді.**TABLE 1.** Phase content and dispersity of Co, Cu, Fe ultra-fine powders produced in water.

| ВДП | Фазові складові                | Вміст фаз, % | Дисперсність, нм | Товщина оболонки, нм |
|-----|--------------------------------|--------------|------------------|----------------------|
| Co  | Co (куб.)                      | 45           | 40               | 14                   |
|     | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 40           | 10               |                      |
|     | CoO                            | 10           | 30               |                      |
|     | Co (гекс.)                     | 5            | 20               |                      |
| Cu  | Cu                             | 60           | 150              | 33                   |
|     | Cu <sub>2</sub> O              | 35           | 15               |                      |
|     | CuO·3H <sub>2</sub> O          | 5            | 70               |                      |
| Fe  | α-Fe                           | 85           | 70               | 4                    |
|     | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 10           | 20               |                      |
|     | FeO                            | 5            | 40               |                      |

отриманих в воді, наведена в табл. 1, яка свідчить про те, що всі порошки містять в собі значну кількість оксидів як Феруму, так і Кобальту і Міді. На противагу цим даним ВДП, отримані в етанолі, крім оксидів містять також значну кількість карбідів цих же металів (табл. 2, взята із роботи [2]). Також дані, наведені в табл. 1, 2, свідчать про те, що дисперсність як ВДП, отриманих в етанолі, так і ВДП, отриманих в воді, знаходяться в нанодіапазоні. Головний висновок, який можна зробити, виходячи із наведених даних, полягає в тому, що фазовий склад ВДП (а значить, і поверхневих шарів високодисперсних частинок), отриманих в двох різних рідинах, суттєво відрізняється. Саме цей результат є основою даної роботи.

Фрагменти рентгенівських дифрактограм ВДПС Cu + Co та Cu + Fe, сформованих із ВДП, отриманих в дистильованій воді, після їх УЗО показані на рис. 1, а їх фазово-структурні характеристики наведені на рис. 2 і рис. 3. Вони вказують на те, що як фазовий склад, так і параметри ґратниць твердих розчинів металів та їх концентрації практично не змінюються, а значить, не змінюються й концентрації металів в ВДПС (в зв'язку з цим не було потреби в відповідних розрахунках). Можна наголошувати лише на наявному зменшенні на 5–10% кількості твердих розчинів металів і на відповідному збільшенні кількості оксидів. Так, загальна кількість твердих розчинів Co–Cu і Cu–Co в ВДПС Cu + Co в результаті УЗО зменшується на 20%, а загальна кількість оксидів Міді і Кобальту, відповідно, збільшується на тих же 20% (рис. 2, а), Майже така ж картина спостерігається і для ВДПС Cu + Fe після УЗО (рис. 3, а). Ще менші зміни мають місце для параметрів ґратниць твердих роз-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Фазовий склад та дисперсність ВДП Co, Cu, Fe, отриманих в етанолі [2].**TABLE 2.** Phase content and dispersity of Co, Cu, Fe ultra-fine powder produced in ethanol [2].

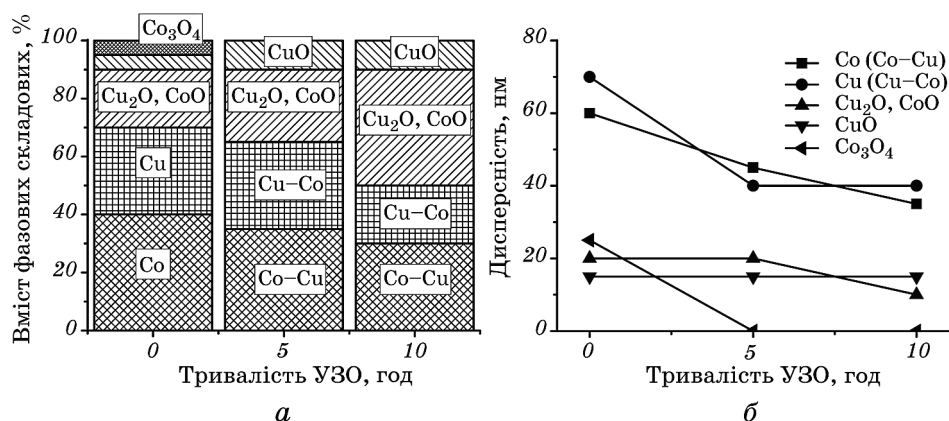
|    | Фазові складові                | Вміст фаз, % | Дисперсність, нм | Товщина оболонки, нм |
|----|--------------------------------|--------------|------------------|----------------------|
| Co | Co (куб.)                      | 90           | 40               | 1,5                  |
|    | Co <sub>3</sub> C              | 10           | –                |                      |
| Cu | Cu                             | 100          | 40               | 0,3                  |
|    | Cu <sub>2</sub> O              | сліди        | –                |                      |
| Fe | α-Fe                           | 50           | 35               | 2                    |
|    | γ-Fe                           | 35           | 15               |                      |
|    | Fe <sub>3</sub> C              | 10           | 10               |                      |
|    | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 5            | –                |                      |

чинів і концентрацій розчинених в них металів. Отримані результати радикально відрізняються від результатів, отриманих при УЗО КЗПС Cu + Co та Cu + Fe в роботі [1], але непогано узгоджуються з тими, котрі були зафіксовані при УЗО ВДПС в роботі [2]. Така поведінка порошкових сумішей при УЗО не викликає ніяких труднощів, якщо мати на увазі ті ідеї, які розвинуті в роботах [2, 6]. Нагадаємо: в цих роботах припускалося, що вказані розбіжності структурно-фазових характеристик ВДПС при УЗО в порівнянні з КЗПС можуть бути обумовлені наявністю на поверхні високодисперсних частинок оксидних чи карбідних оболонок і з їх гальмівною дією на перебіг дифузійних процесів ВДПС.

Наближений розрахунок товщини оксидного чи карбідного шару на поверхні ВДЧ можна зробити, виходячи із результатів рентгенівського фазового аналізу, наведених в табл. 1 та 2, скориставшись стандартною методикою [11], згідно з якою, при реєстрації на дифрактометрі дифрактограми порошкового зразка, що являє собою суміш кількох фаз, інтенсивність  $I_{ij}$   $j$ -лінії  $i$ -фази можна записати у вигляді:

$$I_{ij} = (1/\mu)CV_iG_{ij}, \quad (1)$$

де  $\mu$  — середній лінійний коефіцієнт поглинання суміші фаз,  $C$  — коефіцієнт, спільний для всіх фаз суміші,  $V_i$  — об'ємна доля кожної з фаз,  $G_{ij}$  — теоретична інтенсивність  $j$ -лінії  $i$ -фази. Теоретична інтенсивність  $G_{ij}$  залежить від багатьох параметрів, що визначаються кристалічною та атомною структурою кожної із фаз суміші, довжиною хвилі рентгенівського випромінення та умовами реєстрації дифрактограми. Для дифракційних ліній з однаковими індексами



**Рис. 2.** Зміна фазового складу (а) та розмірів (б) ВДПС (Cu + Co) в залежності від тривалості УЗО в кульовому млині (ВДП отримані електроіскровим диспергуванням у дистильованій воді).

**Fig. 2.** Changes in phase composition (a) and sizes (b) of ultra-fine powder blends (Cu + Co) after ultrasonic ball milling (ultra-fine powders were produced by electric-spark dispersion in distilled water).

двох фаз 1 і 2 однакової симетрії для відношення їх об'ємних часток після скорочення однакових чи близьких за величиною параметрів і деяких спрощень можна отримати формулу:

$$V_1/V_2 = kI_{i1}/I_{i2}, \quad (2)$$

де  $k$  — коефіцієнт, що залежить від атомних факторів розсіювання та об'ємів елементарних ґратниць кожної з фаз, а також від форми частинок.

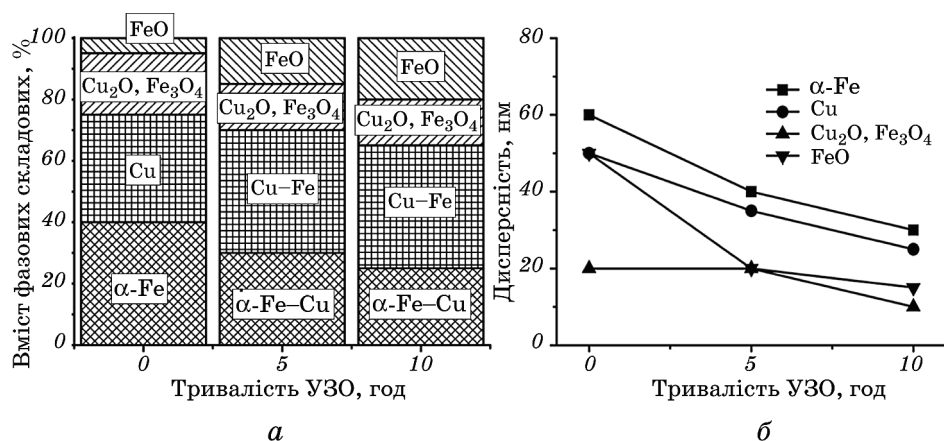
В багатьох випадках наночастинки мають будову типу ядро-оболонка, коли одна із фаз, наприклад 1, утворює внутрішній об'єм частинки (ядро), а інша фаза 2 розподілена на її поверхні (оболонка). Тоді для товщини  $h$  прошарку фази 2 на поверхні частинок сферичної форми діаметром  $D$  фази 1 за умови  $h \ll D$  можна отримати просту формулу:

$$h \sim (D/3)(I_{i2}/I_{i1}), \quad (3)$$

Результати розрахунків товщини цих прошарків поміщено в останню колонку табл. 1 і 2. Ці результати показують, що товщина прошарків на поверхні наночастинок Co, Cu, Fe змінюється в інтервалі від 0,3 до 33 нм і залежить від розмірів металічного ядра та робочої рідини.

Варто проаналізувати, як впливає відмінність фазового складу



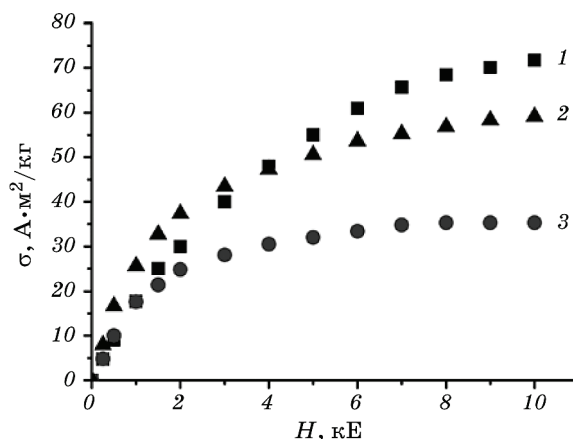


**Рис. 3.** Зміна фазового складу (а) та розмірів (б) ВДПС (Cu + Fe) в залежності від тривалості УЗО в кульовому млині (ВДП отримані електроіскровим диспергуванням у дистильованій воді).

**Fig. 3.** Changes in phase composition (a) and sizes (b) of ultra-fine powder blends (Cu + Fe) after ultrasonic ball milling (ultra-fine powders were produced by electric-spark dispersion in distilled water).

ВДПС і поверхневих шарів високодисперсних частинок на процеси фазо- та розчино-утворення при їх УЗО. Порівняння результатів, отриманих в даній роботі, із результатами роботи [2] (нагадаємо, що в цій роботі використовували ВДПС, які були сформовані із ВДП, отриманих в етанолі) свідчить про те, що вихідні ВДП, отримані в воді, містять в собі значно більшу кількість оксидів металів і, відповідно, мають значно більшу товщину оксидного прошарку, ніж ВДП, отримані в етанолі (див. також табл. 1, 2). Так, кількість оксидів в ВДП Cu та Co, отриманих в воді, досягає 40–50% (для порівняння кількість оксидів в ВДП Cu та Co, отриманих в етанолі, не перевищувала 5% [2]), а товщина оксидного шару змінюється від 4 нм для ВДЧ заліза до 33 нм для ВДЧ міді (зазначимо, що в цьому випадку фактично уже не можна говорити про наявність шару на поверхні ВДЧ, а скоріше має місце наявність двох фаз, але все ж очевидно, що певна частина Оксигену буде зосереджена на поверхні частинок Міді).

Не зважаючи на таку велику різницю в кількості оксидів, результати УЗО ВДПС в нашій роботі принципово мало відрізняються від тих, котрі отримані в роботі [2] на порошках, отриманих в етанолі, — як фазовий склад, так і концентрації металів в твердих розчинах майже не змінюють своїх значень в порівнянні з вихідним станом при збільшенні тривалості УЗО. Це свідчить про те, що навіть незначної кількості оксидів металів на поверхні частинок міді



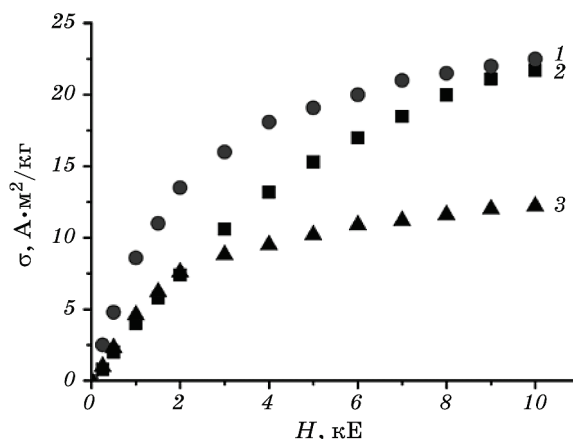
**Рис. 4.** Польові залежності намагніченості ВДПС (Cu + Co) у вихідному стані (1) та після УЗО впродовж 5 (2) та 10 годин (3).

**Fig. 4.** Field dependences of specific magnetization of Cu + Co ultra-fine powder blends in initial state (1) and after ultrasonic ball milling during 5 (2) and 10 h (3).

достатньо, щоб суттєво загальмувати перебіг дифузійних процесів в ВДПС при їх УЗО [2]. Подальше збільшення кількості оксидів і товщини оксидної оболонки, яке має місце для ВДП, отриманих в воді, майже нічого не міняє — відбувається лише зміна фазового складу порошків при УЗО за рахунок збільшення кількості оксидів (табл. 1, 2).

Отримані в обох роботах результати підтверджують гіпотезу, висловлену авторами робіт [2, 6], і дозволяють зробити загальний висновок про те, що наявні в ВДП оксиди (в усякому разі частково) розміщені на поверхні високодисперсних частинок, адже лише в цьому разі при малій їх загальній кількості вони можуть суттєво впливати на перебіг дифузійних процесів.

Проведені рентгеноструктурні дослідження впливу УЗО на фазово-структурні характеристики ВДПС дозволяють легко прокоментувати наявні зміни магнітних характеристик. Результати магнітних вимірювань свідчать про зменшення питомої намагніченості насичення з ростом тривалості УЗО як для ВДПС Cu + Co (рис. 4, 6), так і для ВДПС Cu + Fe (рис. 5, 7). Ці зміни, звичайно, обумовлені не стільки розчиненням атомів Міді в Ферумі та Кобальті, бо воно незначне (параметри ґратниць Феруму (0,2867 нм) та Кобальту (0,3546 нм) майже незмінні). Такі суттєві зміни питомої намагніченості насичення порошкових сумішей головним чином слід пов'язати зі зменшенням кількостей феромагнітних фаз Co–Cu та  $\alpha$ -Fe–Cu в ВДПС в процесі УЗО та значним зменшенням їх розмірів



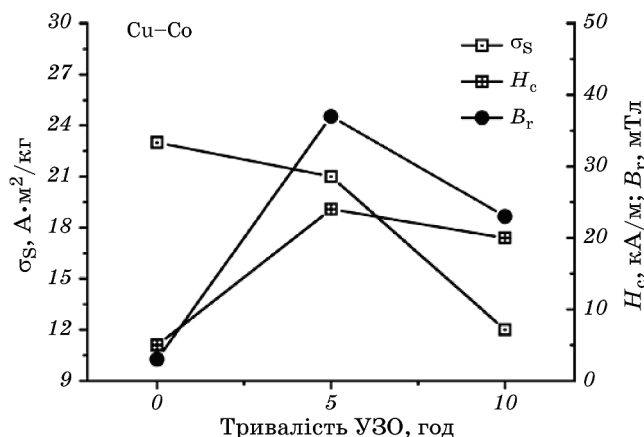
**Рис. 5.** Польові залежності намагніченості ВДПС (Cu + Fe) у вихідному стані (1) та після УЗО впродовж 5 (2) та 10 годин (3).

**Fig. 5.** Field dependences of specific magnetization of Cu + Fe ultra-fine powder blends in initial state (1) and after ultrasonic ball milling during 5 (2) and 10 h (3).

(рис. 2, б, 3, б), що також буде приводити до значного зменшення питомої намагніченості в зв'язку з переходом певної частки феромагнітних частинок до суперпарамагнітного стану (рис. 6, 7).

Коерцитивна сила та залишкова індукція в ВДПС в процесі УЗО ведуть себе однаково: спочатку вони зростають, а при подальшому збільшенні тривалості УЗО починають спадати (рис. 6, 7). Початкове збільшення вказаних магнітних характеристик природно пов'язати зі зміною механізму перемагнічування високодисперсних частинок при зменшенні їх розмірів від механізму зміщення магнітних стінок між доменами до механізму обертання магнітних моментів окремих частинок при накладанні зовнішнього магнітного поля. Цей перехід може мати місце в ВДПС завдяки зменшенню розмірів частинок в результаті УЗО до значень, менших критичного для переходу ВДЧ до однодоменного стану. Як відомо, такий процес зміни механізму перемагнічування магнітних частинок супроводжується ростом як коерцитивної сили, так і залишкової індукції [2, 15, 17–19]. Теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження показують, що значення критичного діаметру переходу феромагнітних частинок до однодоменного стану знаходяться в інтервалах 15–34 і 16–35 нм для ВДЧ заліза і кобальту, відповідно [17–19]. Порівняння цих значень із результатами для дисперсності фазових складових, наведених в табл. 1, 2, показують, що в цілому ряді випадків вони співрозмірні.

Коерцитивну силу  $H_c$  процесу перемагнічування сферичних од-



**Рис. 6.** Намагніченість насичення  $\sigma_s$ , коерцитивна сила  $H_c$  та залишкова індукція  $B_r$  ВДПС Cu + Co в залежності від тривалості УЗО.

**Fig. 6.** Dependences of saturation magnetization  $\sigma_s$ , coercive force  $H_c$  and residual induction  $B_r$  Cu + Co ultra-fine powder blends on the ultrasonic milling time.

нодомених ізольованих феромагнітних частинок за рахунок обертання їх магнітних моментів можна оцінити за формулою [14, 15, 19, 20]:

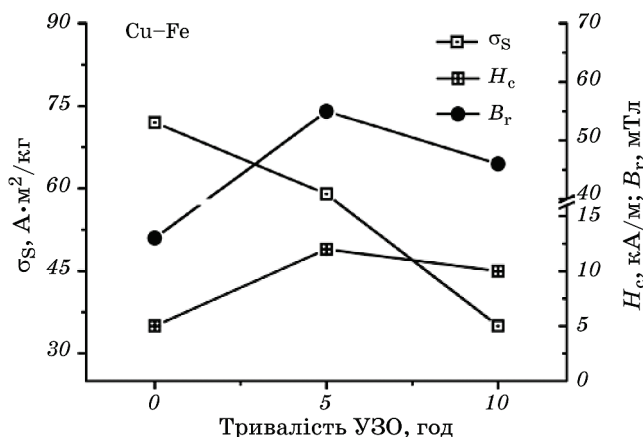
$$H_c = (2K/I_s), \quad (4)$$

$K$  — константа кристалографічної магнітної анізотропії, а  $I_s$  — намагніченість насичення феромагнітного матеріалу.

Для полікристалічного зразка або системи хаотично орієнтованих ізольованих феромагнітних однодомених частинок формула (4) зберігається, але з іншим коефіцієнтом:

$$H_c = (0,64K/I_s), \quad (5)$$

Розрахунок коерцитивної сили однодомених частинок Феруму і Кобальту за формулою (5) приводить до значень 15,4 та 109 кА/м, відповідно. Варто зазначити, що розраховані за формулою (2) значення значно більші (зокрема для Кобальту) експериментальних значень (рис. 6, 7), що може бути пов'язано з кількома причинами: перемагнічуванням деякої частини ВДЧ все ще за механізмом зміщення магнітних стінок між доменами, адже розміри значної частини ВДЧ можуть бути більшими за величину критичного діаметру переходу ВДЧ до однодоменого стану (табл. 1, 2); проникненням атомів Міді в кристалічні ґратниці Феруму та Кобальту, що може



**Рис. 7.** Намагніченість насичення  $\sigma_s$ , коерцитивна сила  $H_c$  та залишкова індукція  $B_r$  ВДПС Cu + Fe в залежності від тривалості УЗО.

**Fig. 7.** Dependences of saturation magnetization  $\sigma_s$ , coercive force  $H_c$  and residual induction  $B_r$  Cu + Fe ultra-fine powder blends on the ultrasonic milling time.

привести до зменшення величини константи кристалічної магнітної анізотропії; переходом деякої частини феромагнітних частинок до суперпарамагнітного (СПМ) стану. Дійсно, критичний діаметр  $D_b$  однодомених феромагнітних частинок, нижче якого вони переходять до СПМ стану, можна вирахувати за формулою [15, 21]:

$$D_b \sim (150kT/\pi K)^{1/3}, \quad (6)$$

де  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютна температура.

Оцінка діаметру переходу частинок Феруму і Кобальту до СПМ стану за формулою (6) приводить до значень, рівних 11,6 і 5,6 нм, відповідно. Ці значення досить близькі, особливо для ВДПС Cu + Fe, до тих результатів обчислення дисперсності фазових складових, які наведені на рис. 2, б, 3, б.

Нарешті варто нагадати ще про одну причину можливого зменшення коерцитивної сили ВДП. Справа в тому, що формули (4), (5) для коерцитивної сили виведені для системи ізольованих феромагнітних однодомених частинок. В порошках, особливо в спресованих, має місце взаємодія між магнітними моментами ВДЧ, яка, як правило, теж приводить до зменшення коерцитивної сили [18, 22–23].

Подальше зменшення магнітних характеристик при збільшенні тривалості УЗО, на нашу думку, знову ж таки може бути обумовлено переходом певної частини високодисперсних частинок до СПМ

стану, для якого характерне хаотичне, термічно активоване обертання їх магнітних моментів і, таким чином, низькі значення коерцитивної сили та залишкової індукції [17–19]. Ймовірність такого переходу досить висока, зважаючи на те, що дисперсність фазових складових в ВДПС після УЗО того ж порядку (табл. 3, 4), що і значення критичного радіусу переходу до СПМ стану для частинок заліза і кобальту [15, 17, 18, 21]. Про можливість такого переходу свідчить також характер кривих польових залежностей питомої намагніченості ВДПС до і після УЗО, наведених на рис. 4 і 5: очевидне не тільки суттєве падіння питомої намагніченості після УЗО, а також значне зменшення нахилу кривих, що може бути пов'язане як із зміною фазового складу ВДПС, так і із суперпарамагнетизмом частинок Феруму і Кобальту. Варто також нагадати про можливий вплив розмірних факторів на магнітні властивості ВДЧ, складність і конкуренцію процесів розчино- і фазоутворення, які відбуваються при УЗО, а також пов'язаних з ними змінами фазового складу, дисперсності фаз, густини дислокацій, напруженого стану, тощо.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Фазовий склад ВДП, отриманих методом електроіскрового диспергування, суттєво залежить від умов їх синтезу.
2. На відміну від крупнозернистих порошкових сумішей ультразвукова обробка ВДПС  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$  в кульовому млині практично не впливає на їх фазовий склад та концентрації металів в твердих розчинах, але суттєво збільшує їх дисперсність.
3. Гальмівна дія електроіскрового диспергування на хід дифузійних процесів в ВДПС при їх УЗО напевно обумовлена наявністю поверхневих прошарків із оксидів чи карбідів металів, які формуються на високодисперсних частинках при їх отриманні, і практично не залежить від особливостей їх фазового складу.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. М. Надутов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, В. З. Войнаш, В. П. Залуцький, Н. А. Пискун, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 4: 525 (2017).
2. В. М. Надутов, А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Єфімова, В. П. Залуцький, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 501 (2018).
3. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик, *Ультрадисперсные металлические среды* (Москва: Атомиздат: 1967).
4. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы* (Москва: Физматлит: 2001).
5. Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля, *Наноструктурные материалы* (Москва:

- Academa: 2005).
6. В. М. Надутов, А. Е. Перекос, В. В. Кокорин, С. М. Коноплюк, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 12: 1679 (2014).
  7. А. В. Булгаков, Н. М. Булгакова, И. М. Бураков, Н. Ю. Быков, А. Н. Волков, Б. Дж. Гаррисон, К. Гурье, Л. В. Жигилей, Д. С. Иванов, Т. Е. Итина, Н. И. Кускова, М. Кьеллберг, Е. Е. Б. Кэмпбелл, П. Р. Левашов, Э. Левегль, Ж. Лин, Г. А. Лукьянов, В. Марин, И. Озеров, А. Е. Перекос, М. Е. Поварницын, А. Д. Рудь, В. С. Седой, К. Хансен, М. Хеден, К. В. Хищенко, *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество* (Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН: 2009).
  8. V. M. Nadutov, V. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
  9. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Г. И. Прокопенко, Т. В. Ружицкая, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1413 (2008).
  10. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Издательство МГУ: 1972).
  11. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
  12. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).
  13. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
  14. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1956).
  15. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
  16. В. М. Надутов, А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 3: 327 (2018).
  17. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
  18. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка: 1985).
  19. Н. Ф. Кушечская, А. Е. Перекос, И. В. Уварова и др., *Доповіди НАН України*, № 11: 93 (2007).
  20. O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbik, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 5: 625 (2018).
  21. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 423 (2018).
  22. Ч. Киттель, *Физика ферромагнитных областей* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1951).
  23. Т. Пейн, *Магнитные свойства металлов и сплавов* (Москва: Издательство иностранной литературы: 1961).

## REFERENCES

1. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, V. P. Zalutskiy,

- N. A. Piskun, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 525 (2017) (in Russian).
2. V. M. Nadutov, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Yefimova, V. P. Zaluts'kyy, and T. H. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 501 (2018) (in Ukrainian).
3. I. D. Morokhov, L. I. Trusov, and S. P. Chizhik, *Ul'tradispersnyye Metallicheskie Sredy* [Ultrafine Metallic Media] (Moscow: Atomizdat: 1967) (in Russian).
4. A. I. Gusev and A. A. Rempel', *Nanokristallicheskie Materialy* [Nanocrystalline Materials] (Moscow: Fizmatlit: 2001) (in Russian).
5. R. A. Andrievskiy and A. V. Ragulya, *Nanostrukturnye Materialy* [Nanostructured Materials] (Moscow: Academia: 2005) (in Russian).
6. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, V. V. Kokorin, S. M. Konoplyuk, T. V. Efimova, and V. P. Zalutskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 12: 1679 (2014) (in Russian).
7. A. V. Bulgakov, N. M. Bulgakova, I. M. Burakov, N. Yu. Bykov, A. N. Volkov, B. Dzh. Garrison, K. Gur'e, L. V. Zhigiley, D. S. Ivanov, T. E. Itina, N. I. Kuskova, M. K'ellberg, E. E. B. Kempbell, P. R. Levashov, E. Levegl', Zh. Lin, G. A. Luk'yanov, V. Marin, I. Ozerov, A. E. Perekos, M. E. Povarnitsyn, A. D. Rud', V. S. Sedoy, K. Khansen, M. Kheden, and K. V. Khishchenko, *Sintez Nanorazmernykh Materialov pri Vozdeystvii Moshchnykh Potokov Energii na Veshchestvo* [Synthesis of Nanosized Materials under Effect of Power Energy Flows on Material] (Novosibirsk: Institut Teplofiziki SO RAN: 2009) (in Russian).
8. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
9. A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, T. V. Ruzhitskaya, T. V. Efimova, and V. P. Zalutskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 12: 1413 (2008) (in Russian).
10. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: Izdatel'stvo MGU: 1972) (in Russian).
11. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Microscopic Analysis] (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
12. Ya. S. Umanskiy and Yu. A. Skakov, *Fizika Metallov* [Physics of Metals] (Moscow: Atomizdat: 1978) (in Russian).
13. O. M. Barabash and Yu. N. Koval', *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
14. R. Bozort, *Ferromagnetizm* [Ferromagnetism] (Moscow: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1956) (in Russian).
15. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
16. V. M. Nadutov, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Yefimova, V. P. Zaluts'kyy, and T. H. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 3: 327 (2018) (in Ukrainian).
17. Yu. I. Petrov, *Fizika Malykh Chastits* [Physics of Small Particles] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).



18. S. A. Nepiyko, *Fizicheskie Svoystva Malykh Metallicheskih Chastits* [Physical Properties of Small Metallic Particles] (Kyiv: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
19. N. F. Kushchevskaya, A. E. Perekos, I. V. Uvarova et al., *Dopovidi NAN Ukrainy*, No. 11: 93 (2007) (in Russian).
20. O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, № 5: 625 (2018).
21. M. V. Abramov, S. P. Turans'ka, and P. P. Horbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian).
22. Ch. Kittel', *Fizika Ferromagnitnykh Oblastey* [Physics of Ferromagnetic Domains] (Moscow: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1951) (in Russian).
23. T. Peyn, *Magnitnye Svoystva Metallov i Splavov* [Magnetic Properties of Metals and Alloys] (Moscow: Izdatel'stvo Inostrannoy Literatury: 1961) (in Russian).