Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2020, vol. 42, No. 12, pp. 1641–1658
https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1641
Reprints available directly from the publisher

© 2020 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 43.35.+d, 61.43.Gt, 64.75.Nx, 75.50.Tt, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Rs

Дослідження впливу ультразвукової обробки на фазовий склад і магнетні властивості високодисперсних порошків стопів Cu–Co і Cu–Fe, одержаних методом електроіскрового диспергування в різних рідинах

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

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

Методами рентґеноструктурного аналізу та магнетометрії досліджено вплив ультразвукової обробки (УЗО) у кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнетні властивості високодисперсних порошків (ВДП) стопів Cu–Co і Cu–Fe, одержаних у різних рідинах. Показано, що ультразвукова обробка ВДП приводить до зменшення кількості феромагнетних фаз Co–Cu і α-Fe–Cu та збільшення кількості оксидів. Показано також, що в результаті УЗО дисперсність всіх фазових складових для ВДП обох стопів суттєво збільшується, а концентрація Феруму і Кобальту у твердих розчинах α-Fe–Cu і Co–Cu зменшується. Магнетні властивості ВДП після УЗО змінюються відповідно до зміни їхнього фазового складу та дисперсності: питома намагнеченість насичення зменшується від 60,3 до 14,6 А·м^2/кг, коерцитивна сила збільшується від 0,15 до 28 кА/м, а залишкова індукція — від 16,2 до 461 мТл. До того ж коерцитивна сила і залишкова індукція у разі збільшення тривалості УЗО переходять через максимум, пов'язаний із переходом високодисперсних частинок (ВДЧ)

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. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, T. G. Kabantsev, N. O. Piskun, and V. V. Bondar, Investigation of Effect of Ultrasonic Ball Milling on Phase Content and Magnetic Properties of Ultrafine Powders of Cu–Co and Cu–Fe Alloys Produced by Spark Dispersion in Different Liquids, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 12: 1641–1658 (in Ukrainian) (2020), DOI: 10.15407/mfint.42.12.1641.

спочатку до однодоменного, а потім до суперпарамагнетного стану. Припускається, що вказані особливості структурно-фазових характеристик після УЗО можуть бути обумовлені наявністю на поверхні частинок оксидних чи карбідних оболонок, які формуються як у процесі одержання ВДЧ, так і у процесі їх УЗО. Оцінка товщини поверхневих прошарків свідчить про її залежність від розмірів ВДЧ, умов їх одержання та тривалості УЗО та змінюється в інтервалі від 1,3 до 5,8 нм.

Ключові слова: високодисперсні порошки, електроіскрова обробка, ультразвукове розмелювання, рентґеноструктурний аналіз, фазовий склад, магнетні властивості.

The influence of ultrasonic ball milling (USBM) on the structure-phase characteristics and magnetic properties of ultrafine powders (UFPs) of Cu–Co and Cu–Fe alloys is investigated by X-ray analysis and magnetic methods. The UFPs are obtained by electric-spark method in different liquids. As shown, the USBM process of UFPs results in the decrease of the volume fractions of Co–Cu and α-Fe–Cu ferromagnetic phases and in the increase of the amount of oxides. As also shown, the USBM leads to essential increase of the dispersion of all phase components for UFPs of two alloys and to the decrease of the cobalt and iron concentrations in the Co–Cu and α-Fe–Cu solid solutions, respectively. After USBM, magnetic properties of UFPs are changing accordingly to the variations of their phase states and dispersion, *viz.* the specific saturations magnetization decreases from 60.3 to 14.6 $A \cdot m^2/kg$, coercive force increases from 0.15 to 28 kA/m, and residual magnetization increases from 16.2 to 467 mT. In a case of the USBM increasing, coercive force and residual magnetization pass through the maxima related to the transition to the one-domain state and further to superparamagnetic state. As assumed, the indicated structural-phase peculiarities are caused by the presence of the oxide or carbide shells on the particles' surface. These shells are formed both during the UFPs production and during the USBM process. The estimation of the surface shells' thickness shows its changes in the interval from 1.3 to 5.8 nm and its dependences on the size of ultrafine particles, the production conditions, and USBM duration.

Key words: ultrafine powders, electro-spark treatment, ultrasonic ball milling, X-ray structural analysis, structure-phase state, magnetic properties.

(Отримано 4 жовтня 2019 р.; остаточн. варіант — 7 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом підвищений інтерес фізиків та технологів викликають системи на основі міді з обмеженою розчинністю компонентів, зокрема Cu–Co, Cu–Fe, Cu–Ni–Fe та інші, які нерідко мають унікальні фізико-хемічні властивості (електричні, магнетні, оптичні, каталітичні тощо) і реальні можливості їх практичного використання у різних галузях науки та техніки. Структурні й фізичні характеристики цих систем значною мірою визначаються їхнім хе-

мічним складом, кристалічною структурою, наявністю тих чи інших фаз, розмірами структурних елементів фазових складових і їх розподілом у матеріялі, технологічними режимами термо-механохемічної обробки.

Відомо, що у процесі електроіскрової обробки (ЕІО) матеріял зазнає значних механічних навантажень, близьких до його межі плинності, та нагрівається до високих температур, часто вищих за його температуру топлення [1]. Розтоплені краплинки та тверді розжарені частинки матеріялу електродів під дією електроіскрового розряду потрапляють в оточуючу електроди робочу рідину, що приводить до їх надшвидкого охолодження. Крім цього, атоми металів, що входять до складу матеріялу електродів, у процесі охолодження, як правило, активно взаємодіють з атомами та молекулами робочої рідини. Перелічені фактори свідчать про те, що ЕІО може суттєво впливати на структуру, фазовий склад та дисперсність матеріялів [1–5].

У роботі [6] для дослідження впливу ЕІО на структурні та магнетні характеристики матеріялів використано високодисперсні порошки (ВДП) стопів Cu–66,6 ат.% Co і Cu–50 ат.% Fe, одержані у різних рідинах (дистильованій воді, етиловому спирті та гасі). Показано, що у процесі електроіскрової обробки в порошинках формуються пересичені тверді розчини між міддю, залізом і кобальтом та їхні оксиди CoO, Cu_2O, FeO і карбіди Co_3C, Fe_2C і Fe_3C, кількість яких суттєво залежить від типу робочої рідини. Крім того, показано, що електроіскрова обробка призводить до значного подрібнення структури; до цього форма частинок порошків близька до сферичної, а їхні розміри знаходяться в інтервалі від 0,1 до 10 мкм. Концентрація металів у твердих розчинах після електроіскрової обробки набагато (на 2–3 порядки) перевищує рівноважні значення концентрації для цих систем у масивних зразках.

Дослідження впливу ультразвукової обробки (УЗО) у кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнетні властивості крупнозернистих (КЗПС) та високодисперсних (ВДПС) порошкових сумішей Cu + Co і Cu + Fe здійснено у роботах [1, 2]. Показано, що процес розчиноутворення в КЗПС йде до кінця з утворенням пересичених твердих розчинів Cu–Fe та Fe–Cu. Також показано, що УЗО КЗПС Cu + Co та Cu + Fe призводить до значного подрібнення структури (зменшення розмірів областей когерентного розсіювання) та підвищення щільності дислокацій. Вплив ультразвукової обробки у кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнетні властивості ВДПС Cu + Fe та Cu + Co, сформованих із високодисперсних порошків, одержаних методом електроіскрової обробки, досліджено у роботі [2]. Показано, що дисперсність фазових складових для обох ВДПС майже не змінюється за УЗО і знаходиться в інтервалі 20–50 нм; майже без змін залишається також конце-

нтрація металів у твердих розчинах Co–Cu і α-Fe–Cu. Автори висловили припущення, що вказані особливості структурно-фазових характеристик за УЗО ВДПС можуть бути обумовлені наявністю на поверхні частинок оксидних чи карбідних оболонок. Виходячи із гіпотези авторів роботи [2], оксиди і карбіди, які містять у собі ВДП стопів Cu–Co та Cu–Fe, зосереджені на поверхні порошинок, і їхня кількість визначається типом робочої рідини.

Метою даної роботи є дослідження змін фазово-структурних характеристик ВДП стопів Cu–Co та Cu–Fe, сформованих ЕІО у різних рідинах, за їх подальшої УЗО у кульовому млині.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Таким чином, об'єктами досліджень у даній роботі були ВДП стопи Cu–Co і Cu–Fe. Стопи Cu–66,6 ат.% Co та Cu–50 ат.% Fe виготовляли індукційним способом в атмосфері арґону. Високодисперсні порошки одержували методом електроіскрового диспергування [1] у трьох рідких середовищах — дистильованій воді, етанолі та гасі. Після закінчення процесу диспергування частинки порошка осаджували в робочій рідині та висушували за кімнатної температури на повітрі.

Одержані ВДП разом зі сталевими кульками із сталі ШХ-15 (∅ 3 та 12 мм) завантажували у робочу камеру ультразвукового кульового млина ∅ 14 мм [7, 8]. Співвідношення маси кульок до маси порошка складало 10:1. Частота та максимальна амплітуда ультразвукових коливань складали, 20 кГц та 10 мкм відповідно. Ультразвукову обробку проводили протягом 5 та 10 годин у середовищі етанолу з накладанням змінного магнетного поля частотою 50 Гц та амплітудою 40 кА/м.

Рентґеноструктурні дослідження проводили на рентґенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у кобальтовому випроміненні. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за розширенням рентґенівських ліній на дифрактограмах за формулою Селякова–Шеррера [9, 10]. Фазовий аналіз наближено здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах.

Магнетні вимірювання проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м за кімнатної температури. Концентрації компонент у твердих розчинах визначали з використанням табличних значень параметрів ґратниць чистих металів та їх експериментально визначених значень у сформованих твердих розчинах [11, 12].

Детально методику визначення концентрації твердих розчинів Cu–Co і Cu–Fe за значеннями їхніх параметрів ґратниць детально описано у роботі [6].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментальних досліджень наведено на рис. 1, 2 та проаналізовано на рис. 3–9. Для прикладу на рис. 1 наведено дифрактограми ВДП стопу Cu–Fe, а на рис. 2 — польові залежності питомої намагненості ВДП стопу Cu–Co, одержаних у різних рідинах, у вихідному стані та після УЗО. Результати рентґенівського структурного і фазового аналізу (рис. 3–5) свідчать про те, що розміри високодисперсних частинок у вихідних порошках після електроіскрового диспергування знаходяться в інтервалі від 50 до 200 нм. Також показано, що вихідні порошки містять у собі тверді розчини Cu–Co і Cu–Fe, а також значну кількість оксидів і карбідів,

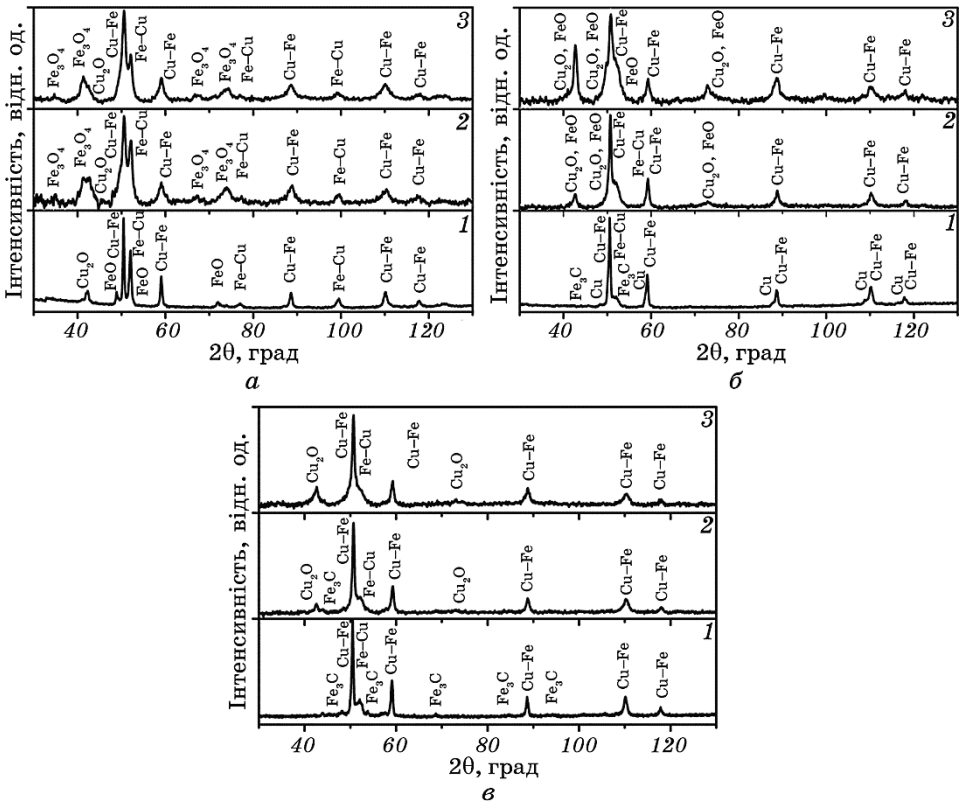

Рис. 1. Дифрактограми ВДП стопів Cu–Fe, одержаних у різних рідинах: воді (*а*), етанолі (*б*) та гасі (*в*) у вихідному стані (*1*) та після УЗО протягом 5 (*2*) та 10 (*3*) годин.

Fig. 1. XRD patterns of ultrafine powder of Cu–Fe alloys produced in different liquids: water (*a*), ethanol (*б*), and kerosene (*в*) in initial state (*1*) and after ultrasound treatment for 5 (*2*) and 10 (*3*) hours.

яка залежить від робочої рідини. Наявність оксидів і карбідів у ВДП обумовлена взаємодією атомів металів з атомами елементів, з яких побудовано робочу рідину і що є продуктами її розпаду під дією електричного розряду [4–6]. З тих же рис. 4, 5 слідує, що взаємна розчинність атомів Купруму, Феруму і Кобальту значно перевищує значення, характерні для масивних матеріялів [12].

Аномально високі значення взаємної розчинності металів у ВДП, на нашу думку, обумовлені кількома причинами: високими температурами (кілька тисяч градусів К) розтоплених крапель, надвисокими швидкостями охолодження (10^6–10^9 К/с) високодисперсних частинок (що реалізуються у плазмовому каналі в процесі електроіс-

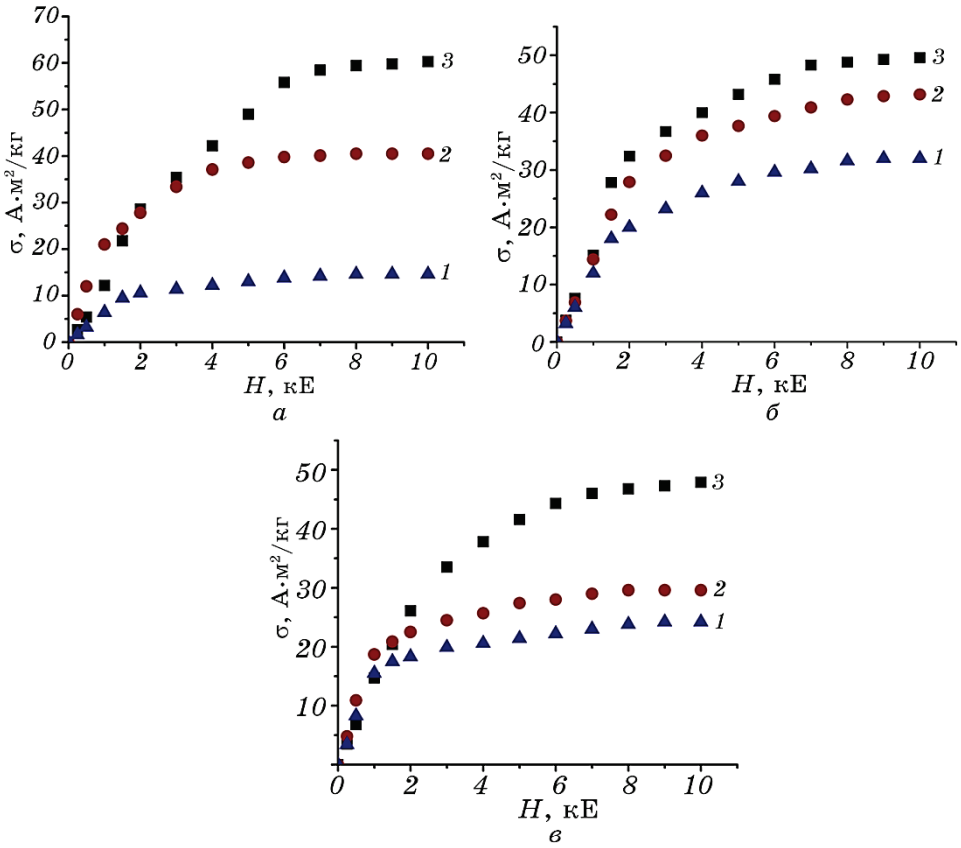

Рис. 2. Польові залежності питомої намагнеченості ВДП стопів (Cu–Co), одержаних у різних рідинах: воді (*а*), етанолі (*б*) та гасі (*в*), у вихідному стані (*3*) та після УЗО впродовж 5 (*2*) та 10 (*1*) годин.

Fig. 2. Field dependences of specific magnetization of (Cu–Co) ultrafine powder of alloys produced in different liquids: water (*a*), ethanol (*б*), and kerosene (*в*), in initial state (*3*) and after ultrasound ball milling for 5 (*2*) and 10 (*1*) hours.

крового розряду та під час руху високодисперсних частинок у робочій рідині після його закінчення) та дією розмірного фактора [4, 5].

Ультразвукова обробка усіх вихідних порошків приводить до зміни їхнього фазового складу, дисперсності та концентрації металів у високодисперсних частинках (рис. 4, 5). Зміни фазового складу відбуваються у бік зменшення кількості твердих розчинів та відповідного збільшення кількості оксидів. Кількість карбідів до того ж майже не змінюється. Видно також, що УЗО у кілька разів (в деяких випадках більше, ніж на порядок) збільшує дисперсність усіх фазових складових. Одержані результати не викликають ніяких запитань і, звичайно, пов'язані з високими механічними навантаженнями на порошинки у процесі УЗО [4, 13].

З використанням параметрів ґратниць твердих розчинів, представлених на рис. 3, та відомої методики [6] також розраховано концентрації металів у високодисперсних частинках, які вказують на її зменшення для всіх досліджених зразків. Цей експериментальний факт очевидно пов'язаний з виходом атомів розчинених металів у процесі УЗО на поверхню.

Результати рентґенівського фазового аналізу дозволяють наближено розрахувати товщину оксидного чи карбідного прошарку на поверхні ВДЧ. Дійсно, оксиди і карбіди, які містять у собі ВДП стопів Cu–Co та Cu–Fe, як правило, зосереджені на поверхні порошинок, і їхня якість і кількість буде визначатися типом робочої рідини [2, 3]. У такому разі наближений розрахунок за стандартною методикою [10] товщини оксидного чи карбідного прошарку на поверхні ВДЧ можна зробити, виходячи із результатів рентґенівського фазо-

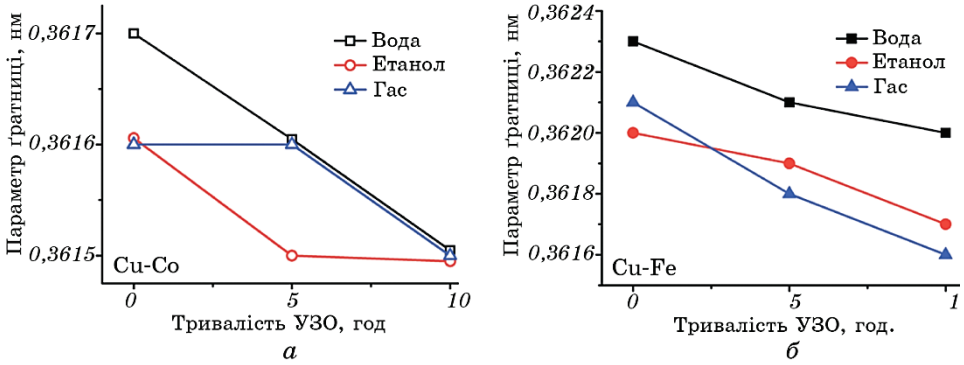

Рис. 3. Зміна параметра кристалічної ґратниці міді у ВДП стопів Cu–Co (*а*) та Cu–Fe (*б*), одержаних у різних рідинах у вихідному стані та після УЗО впродовж 5 та 10 годин.

Fig. 3. Changes in lattice parameter of copper in ultrafine powders of Cu–Co (*a*) and Cu–Fe (*б*) alloys obtained in different liquids in initial state and after ultrasonic ball milling for 5 and 10 hours.

вого аналізу, наведених на рис. 4 і 5.

Згідно цій методиці, для реєстрації дифрактограми порошкового зразка, що являє собою суміш кількох фаз, інтенсивність I_{ij} j-ої лінії i-ої фази можна записати як

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

де μ — 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-ої лінії i-ої фази. Теоретична інтенсивність G_{ij} залежить від багатьох параметрів, що визначаються кристалічною та атомною структурою кожної із фаз суміші, довжиною хвилі рентґенівського випромінення та умовами реєстрації рентґенівської картини. Для ліній з однаковими індексами двох

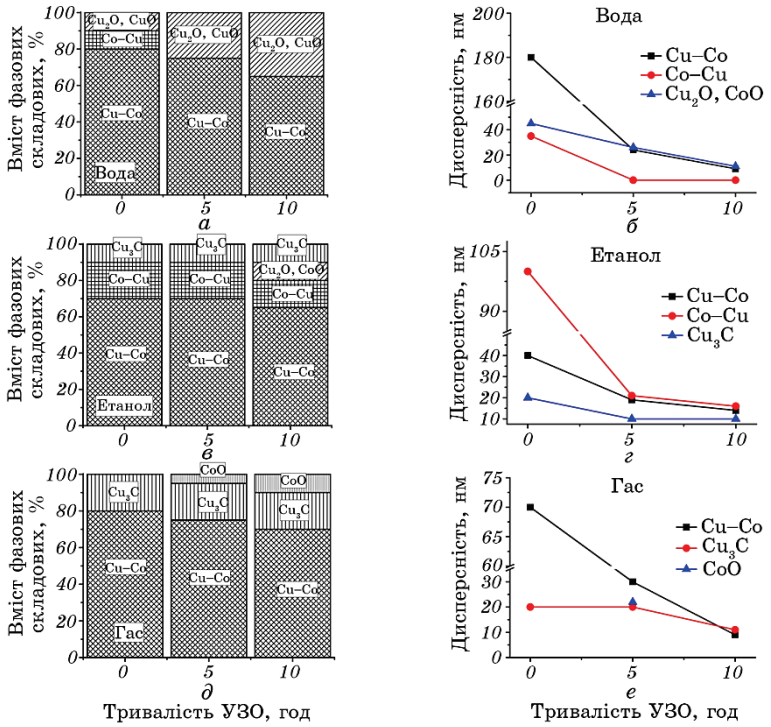

Рис. 4. Зміна фазового складу (*а*, *в*, *д*) та розміру D (*б*, *г*, *е*) ВДП стопів (Cu–Co), одержаних у різних рідинах у вихідному стані та після УЗО впродовж 5 та 10 годин.

Fig. 4. Changes in phase composition (*а*, *в*, *д*) and size (*б*, *г*, *е*) of ultrafine powder of Cu–Co alloys obtained in different liquids in initial state and after ultrasonic ball milling for 5 and 10 hours.

фаз 1 і 2 однакової симетрії для відношення їхніх об'ємних часток після скорочення однакових чи близьких параметрів і деяких спрощень ми одержали формулу

$$V_1/V_2 = k\, I_{i1}/I_{i2}\,, \tag{2}$$

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

Розрахунок товщини прошарку на поверхні наночастинок можна значно спростити, якщо вони 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 $h << D$ можна одержати просту формулу:

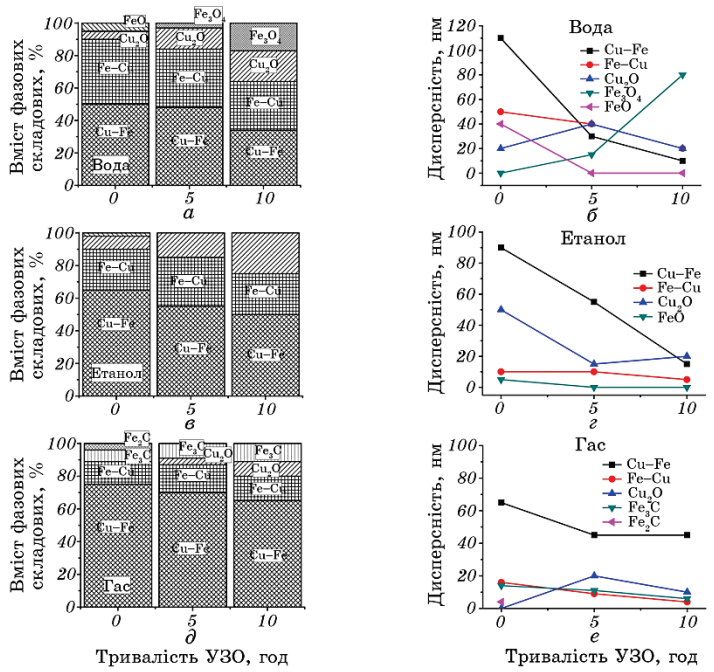

Рис. 5. Зміна фазового складу (*а*, *в*, *д*) та дисперсності (*б*, *г*, *е*) ВДП стопів (Cu–Fe), одержаних у різних рідинах у вихідному стані та після УЗО впродовж 5 та 10 годин.

Fig. 5. Changes in phase composition (*а*, *в*, *д*) and size (*б*, *г*, *е*) of ultrafine powder of Cu–Fe alloys obtained in different liquids in initial state and after ultrasonic ball milling for 5 and 10 hours.

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

Результати розрахунків, представлені на рис. 6, показують, що товщина оболонок на поверхні вихідних ВДЧ стопу Cu–Co залежно від їхніх розмірів і робочої рідини змінюється в інтервалі від 1,3 до 5,8 нм, а вихідних ВДЧ стопу Cu–Fe — від 2,3 до 4 нм. УЗО ВДП обох стопів для всіх робочих рідин приводить до зменшення товщини оболонок. На перший погляд, цей результат може викликати сумнів, адже згідно рис. 4, *а*, *в*, *д* і рис. 5, *а*, *в*, *д* загальна кількість оксидів у ВДП після УЗО збільшується. Цей експериментальний факт, можливо, обумовлений тим, що хоча товщина прошарку після УЗО зменшується, але одночасно суттєво зростають дисперсність і загальна кількість ВДЧ у порошках.

Цікаво, що згідно зробленого розрахунку товщина прошарку в ВДП стопів Cu–Co і Cu–Fe значно менша, ніж у ВДП чистих металів Cu, Co і Fe [2]. Таку ж саму тенденцію ми спостерігали значно раніше на стопах заліза та ніколу [14].

Результати дослідження впливу УЗО на магнетні характеристики ВДП стопів (Cu–Fe) та (Cu–Co) представлено на рис. 2, 8 та 9. Насамперед, варто звернути увагу на суттєве зменшення питомої намагненості насичення σ_s названих порошків. Ми пов'язуємо цей експериментальний факт із зміною фазового складу (зменшенням кількості феромагнетних фаз Co–Cu, Cu–Co, Fe–Cu і Cu–Fe), зменшенням концентрації Феруму та Кобальту у феромагнетних фазах Cu–Co і Cu–Fe (рис. 7), збільшенням кількості їх оксидів у процесі УЗО та значним збільшенням дисперсності всіх фазових складових (рис. 4, *б*, *г*, *е* та рис. 5, *б*, *г*, *е*), що також буде приводити до значного

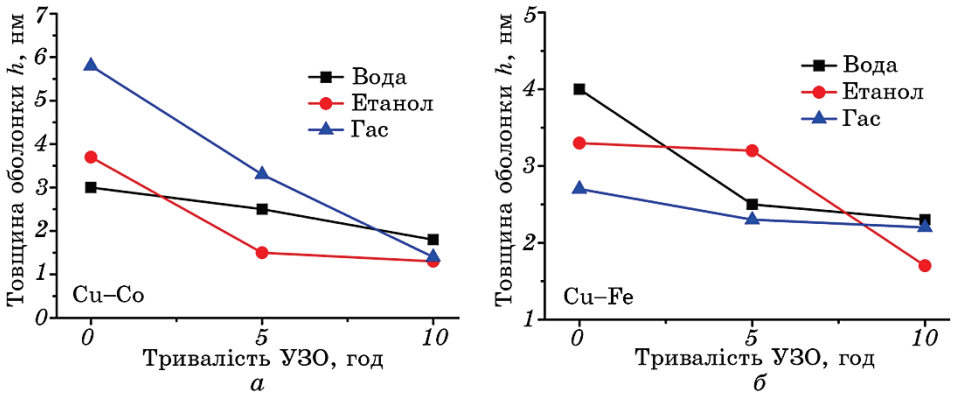

Рис. 6. Залежності товщини оболонки від часу ультразвукової обробки у кульовому млині для різних робочих рідин.

Fig. 6. Dependences of the shell thickness on the USBM time for various working liquids.

зменшення питомої намагненості у зв'язку з переходом певної кількості феромагнетних частинок до суперпарамагнетного стану. Із вище сказаного випадають результати для ВДП стопу Cu–Fe, одержаних в етанолі і гасі та представлених на рис. 9, *а*, згідно яких величина питомої намагненості насичення після УЗО до 5 годин не спадає, а навпаки, зростає. Насправді, це зростання легко пояснити відповідним зростанням кількості феромагнетної фази Fe–Cu в ВДП після УЗО впродовж 5 годин (рис.5, *в*, *д*).

Еволюція зміни коерцитивної сили та залишкової індукції ВДП у процесі УЗО подібна: спочатку вони зростають, а за подальшого збільшення тривалості УЗО починають спадати. Початкове збільшення вказаних магнетних характеристик природно пов'язати зі зміною механізму перемагнечування високодисперсних частинок (перемагнечування ВДЧ зміщенням магнетних стінок між доменами у разі зменшення розмірів частинок і переході їх до однодоменного стану поступово заміняється на перемагнечування обертанням магнетних моментів окремих частинок у разі накладання зовнішнього магнетного поля), яке може мати місце у ВДП завдяки зменшенню розмірів частинок у результаті УЗО (рис. 4, *в*, *г*, *е*, рис. 5, *в*, *г*, *е*). Як відомо, такий процес зміни механізму перемагнечування магнетних частинок супроводжується ростом як коерцитивної сили, так і залишкової індукції [2, 15–19]. Дійсно, теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження показують, що значення критичного діаметра переходу феромагнетних частинок до однодоменного стану знаходяться в інтервалах 15–34 і 16–35 нм для ВДЧ заліза і

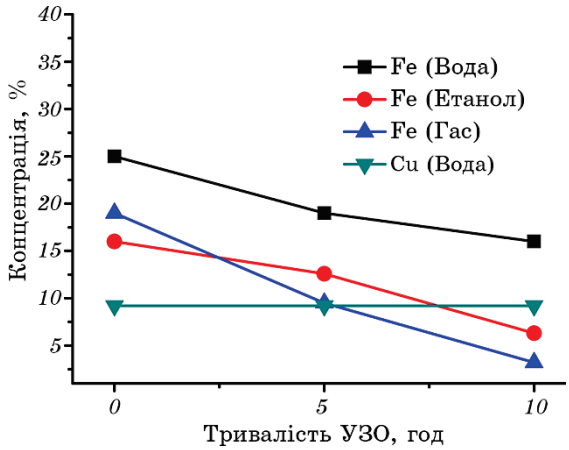

Рис. 7. Залежності концентрацій Fe та Cu у твердих розчинах від часу ультразвукової обробки у кульовому млині для різних робочих рідин.

Fig. 7. Dependences of Fe and Cu concentrations in solid solutions on the USBM time for various working liquids.

кобальту відповідно [17–19]. Порівняння цих значень із результатами для дисперсності фазових складових, наведених на рис. 4, *в*, *г*, *е* та рис. 5, *в*, *г*, *е*, показують, що у цілій низці випадків вони близькі за величиною.

Якщо перемагнечування полікристалічного зразка, що представляє собою систему хаотично орієнтованих ізольованих сферичних однодоменних феромагнетних частинок, здійснюється за рахунок обертання їхніх магнетних моментів, то коерцитивну силу H_c можна оцінити за формулою [15–19]:

$$H_c = 0,64K/I_s, \tag{4}$$

K — стала кристалографічної магнетної анізотропії, а I_s —

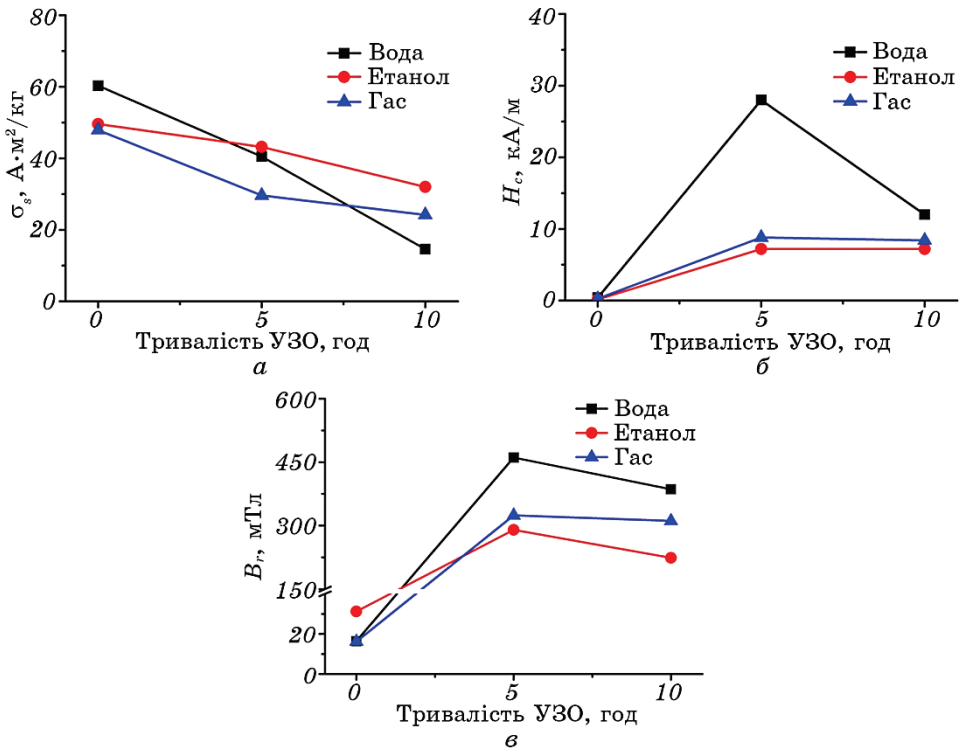

Рис. 8. Залежності питомої намагнеченості насичення (*а*), коерцитивної сили (*б*) та залишкової індукції (*в*) ВДП стопів Cu–Co, одержаних ЕІД у різних рідинах від тривалості УЗО у кульовому млині.

Fig. 8. Dependences of specific saturation magnetization σ_s (*a*), coercive force H_c (*б*) and residual induction B_r (*в*) of ultrafine powder of Cu–Co alloys obtained by electric-spark disintegration in different liquids on the ultrasonic ball milling time.

намагнеченість насичення феромагнетного матеріялу.

За формулою (4) можна вирахувати коерцитивну силу частинок заліза і кобальту за механізмом обертання їхніх магнетних моментів. Цей розрахунок приводить до значень 15,4 та 109 кА/м для частинок заліза і кобальту відповідно. Варто зазначити, що розраховані за формулою (4) значення значно перевищують (зокрема для кобальту) експериментальні значення (рис. 8, *б* та 9, *б*), що може бути пов'язано з кількома причинами: перемагнечуванням деякої частини ВДЧ все ще за механізмом зміщення магнетних стінок між доменами, адже часто розміри ВДЧ більші за величину критичного діаметра переходу ВДЧ до однодоменного стану (рис. 4, *б*, *г*, *е*, рис. 5, *б*, *г*, *е*), проникненням атомів Купруму у кристалічні ґратниці за-

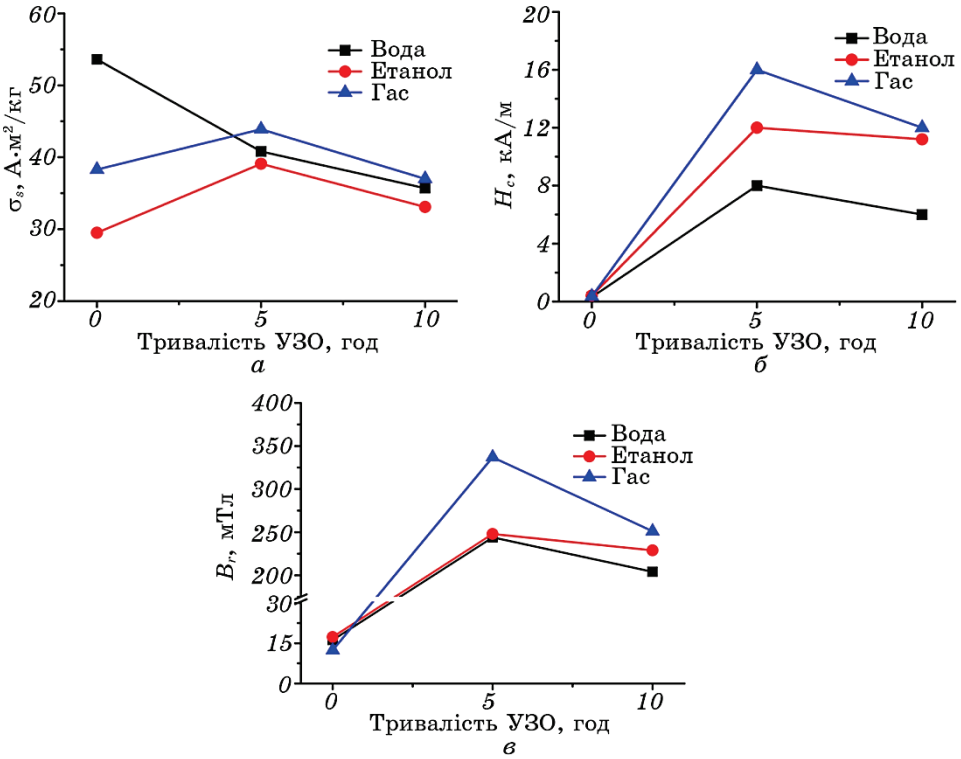

Рис. 9. Залежності намагнеченості насичення (*а*), коерцитивної сили (*б*) та залишкової індукції (*в*) ВДП стопів Cu–Fe, одержаних ЕІД у різних рідинах від тривалості УЗО у кульовому млині.

Fig. 9. Dependences of specific saturation magnetization σ_s (*a*), coercive force H_c (*б*) and residual induction B_r (*в*) of ultrafine powder of Cu–Fe alloys obtained by electric-spark disintegration in different liquids on the ultrasonic ball milling time.

ліза та кобальту, що може привести до зменшення величини константи кристалічної магнетної анізотропії; переходом деякої частини феромагнетних частинок до суперпарамагнетного стану. Для підтвердження цього припущення оцінимо критичний діаметр D_b однодоменних феромагнетних частинок, нижче якого вони переходять до суперпарамагнетного стану, за відомою формулою [16, 21]:

$$D_b \sim \left(\frac{150kT}{\pi K}\right)^{1/3}, \tag{5}$$

де k — стала Больцмана, T — абсолютна температура.

Значення діаметра переходу до суперпарамагнетного стану для частинок заліза і кобальту, розраховані за цією формулою, складають 11,6 і 5,6 нм відповідно. Ці значення досить близькі, особливо для ВДПС Cu + Fe, до тих результатів обчислення дисперсності фазових складових, які наведено на рис. 4, *б*, *г*, *е* та рис. 5, *б*, *г*, *е*, що свідчить про високу ймовірність вказаного вище переходу.

Таким чином, подальше зменшення магнетних характеристик у разі збільшення тривалості УЗО, на нашу думку, може бути обумовлено як раз переходом певної кількості високодисперсних частинок до суперпарамагнетного стану, для якого характерно хаотичне, термічно активоване обертання їхніх магнетних моментів і, таким чином, низькі значення коерцитивної сили та залишкової індукції [17–19]. Як уже було сказано, імовірність такого переходу досить висока, зважаючи на те, що дисперсність фазових складових у ВДП після УЗО того ж порядку (рис. 4, *б*, *г*, *е* та рис. 5, *б*, *г*, *е*), що і значення критичного радіуса переходу до суперпарамагнетного стану для частинок заліза і кобальту [16–18, 21].

Нарешті варто нагадати ще про дві можливі причини зменшення коерцитивної сили ВДП. Перша з них пов'язана з тим, що формули (4), (5) для коерцитивної сили виведені для системи ізольованих феромагнетних однодоменних частинок. У порошках, особливо у спресованих, має місце взаємодія між магнетними моментами ВДЧ, яка, як правило, теж приводить до зменшення коерцитивної сили [18, 22–23]. Другою причиною може бути вплив розмірних факторів на магнетні властивості ВДЧ, складність і конкуренцію процесів розчино- і фазоутворення, які відбуваються за УЗО, а також пов'язаних з ними змінами фазового складу, дисперсності фаз, щільності дислокацій, напруженого стану тощо.

4. ВИСНОВКИ

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Електроіскрова обробка стопів Cu–Co і Cu–Fe приводить до фор-

мування високодисперсних частинок, розміри яких знаходяться в інтервалі від 50 до 200 нм. Також показано, що у процесі електроіскрової обробки стопів у високодисперсних порошках формуються тверді розчини на основі міді, заліза та кобальту. Крім того, у ВДП з'являються оксиди CoO, Cu_2O і FeO та карбіди Co_3C, Fe_2C і Fe_3C металів, кількість яких суттєво залежить від робочої рідини.

2. Показано, що ультразвукова обробка ВДП приводить до зменшення кількості феромагнетних фаз Co–Cu і α-Fe–Cu та збільшення кількості оксидів. Показано також, що у результаті УЗО дисперсність всіх фазових складових для ВДП обох стопів суттєво збільшується, а концентрація Феруму і Кобальту у твердих розчинах Co–Cu і α-Fe–Cu дещо зменшується.

3. Магнетні властивості ВДП після УЗО змінюються відповідно до зміни їхнього фазового складу та дисперсності: питома намагненість насичення зменшується від 60,3 до 14,6 $А{\cdot}м^2/кг$, коерцитивна сила збільшується від 0,15 до 28 кА/м, а залишкова індукція — від 16,2 до 461 мТл. До того ж коерцитивна сила і залишкова індукція у разі збільшення тривалості УЗО переходять через максимум, пов'язаний із переходом ВДЧ спочатку до однодоменного, а потім до суперпарамагнетного стану.

4. Припускається, що вказані особливості структурно-фазових характеристик після УЗО можуть бути обумовлені наявністю на поверхні частинок оксидних чи карбідних оболонок, які формуються як у процесі одержання ВДЧ, так і у процесі їх УЗО. Здійснено оцінку товщини поверхневих прошарків, яка залежить від розмірів ВДЧ, умов їх одержання та тривалості УЗО і змінюється в інтервалі від 1,3 до 5,8 нм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. М. Надутов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, В. З. Войнаш, В. П. Залуцкий, Н. А. Пискун, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 4: 525 (2017).
2. В. М. Надутов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 501 (2018).
3. 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).
4. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **4**, № 4: 235 (2003).
5. 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).
6. В. М. Надутов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 3: 327 (2018).
7. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
8. 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).
9. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Издательство МГУ: 1972).
10. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электроно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
11. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).
12. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
13. И. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, А. В. Козлов, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. А. Пискун, Т. В. Ружицкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
14. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 1: 36 (1997).
15. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Иностранная литература: 1956).
16. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
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. Кущевская, А. Е. Перекос, И. В. Уварова и др., *Доповіді 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: Иностранная литература: 1951).
23. Т. Пейн, *Магнитные свойства металлов и сплавов* (Москва: Иностранная литература: 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. E. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 501 (2018) (in Russian).

3. 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).
4. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. E. Perekos, A. D. Rud', and V. N. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
5. 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: Institute for Thermal Physics SD RAN: 2009) (in Russian).
6. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 3: 327 (2018) (in Russian).
7. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
8. 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).
9. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: Izdatel'stvo MGU: 1972) (in Russian).
10. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektrono-Opticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Microscopic Analysis] (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
11. Ya. S. Umanskiy and Yu. A. Skakov, *Fizika Metallov* [Metal Physics] (Moscow: Atomizdat: 1978) (in Russian).
12. O. M. Barabash and Yu. N. Koval', *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kyiv: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
13. I. I. Prokopenko, K. V. Chuistov, A. E. Perekos, A. V. Kozlov, B. N. Mordyuk, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, N. A. Piskun, and T. V. Ruzhitskaya, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 2: 171 (2003) (in Russian).
14. K. V. Chuistov and A. E. Perekos, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **19**, No. 1: 36 (1997) (in Russian).
15. R. Bozort, *Ferromagnetizm* [Ferromagnetism] (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1956) (in Russian).
16. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
17. Yu. I. Petrov, *Fizika Malykh Chastits* [Physics of Small Particles] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
18. S. A. Nepiyko, *Fizicheskie Svoystva Malykh Metallicheskikh 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 Ukrayiny*, No. 11: 93 (2007) (in Russian).

20. O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 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. C. Kittel, *Fizika Ferromagnitnykh Oblastey* [Physics of Ferromagnetic Domains] (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1951) (in Russian).
23. T. Peyn, *Magnitnye Svoystva Metallov i Splavov* [Magnetic Properties of Metals and Alloys] (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1961) (in Russian).