

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 61.46.Hk, 61.72.-y, 75.50.Cc, 75.60.Ej, 81.20.Wk

Вплив ультразвукової обробки у кульовому млині високодисперсних порошкових сумішей міді з марганцем та алюмінієм на їх структуру та магнетні властивості

А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, В. В. Бондар,
М. О. Голяткина*, В. М. Колесник, Т. Г. Кабанцев, Н. О. Піскун

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

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Методами рентгеноструктурного аналізу та магнетометрії досліджено вплив ультразвукової обробки (УЗО) у кульовому млині на фазово-структурні характеристики та магнетні властивості високодисперсних порошкових сумішей (ВДПС) міді з алюмінієм та марганцем. Показано, що ультразвукова обробка ВДПС (Cu + Al, Mn) не призводить до суттєвих змін їхньої структури та фазового складу, але значно підвищує дисперсність фазових складових. Концентрація алюмінію, марганцю і міді у ВДПС майже не змінюються в процесі УЗО порівняно із вихідними значеннями (за винятком ВДПС Cu + Mn), що свідчить про достатньо високу термічну стійкість ВДПС, оброблених в ультразвуковому млині. На нашу думку, це може бути обумовлено наявністю на поверхні частинок оксидних оболо-

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*

**National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. Ye. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, V. V. Bondar, M. O. Holiatkina, V. M. Kolesnik, T. G. Kabantsev, and N. O. Piskun, Effect of Ultrasonic Treatment in a Ball Mill of Fine-Dispersed Powder Mixtures of Copper with Manganese and Aluminium on Their Structure and Magnetic Properties, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 4: 489–503 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.04.0489](https://doi.org/10.15407/mfint.43.04.0489).

нок, які можуть суттєво гальмувати дифузійні процеси. Рівноважні ферромагнетні фази Cu_2MnAl та MnAl відсутні у ВДПС $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$ та $\text{Mn} + \text{Al}$, що може бути пов'язано з наявністю в порошкових сумішах оксидів металів та впливом розмірного фактора, що може призводити до значних зсувів ліній фазових рівноваг на діаграмах стану вказаних систем. Показано також, що як у вихідному стані, так і після УЗО ВДПС виявляють ферромагнетні властивості — їх питома намагненість насичення знаходиться в інтервалі від 0,3 до 4,0 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Ця величина значно перевищує той вклад, який могли б забезпечити домішки ферромагнетних металів чи ферромагнетизм оксидів міді та марганцю. Висловлено гіпотезу, що ферромагнетні властивості ВДПС ($\text{Cu} + \text{Al}$, Mn) обумовлені високою дефектністю структури ВДПС та дією розмірного фактора.

Ключові слова: високодисперсні порошкові суміші, ультразвукове розмелювання, рентгеноструктурний аналіз, магнетометрія, магнетні властивості.

The effects of ultrasonic treatment in ball mill (ultrasonic milling) on structure-phase characteristics and magnetic properties of fine-dispersed powder mixtures (FDPMs) of copper with aluminium and manganese are studied by X-ray analysis and magnetometry. As shown, after ultrasonic milling the phase state and dispersity of ($\text{Cu} + \text{Al}$, Mn) FDPMs remain almost unchanged, though the dispersity of the phase components are essentially increased. During the ultrasonic milling process the concentrations of aluminium, manganese, and copper in FDPMs remain almost unchanged in compare with the initial values that witnesses to a high thermal stability of FDPMs. As assumed, this observation is related with the presence of the oxide films on particles' surface, which inhibit the diffusion processes. The absence of equilibrium ferromagnetic phases Cu_2MnAl and MnAl in $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$ and $\text{Mn} + \text{Al}$ FDPMs are also connected with the presence of metal oxides in the powder mixtures and with the influence of the size factor, which result in essential shifts of the lines of the phase equilibrium in the diagrams of states. As also shown, the FDPMs have ferromagnetic properties both in the initial state and after ultrasonic milling. Their specific magnetizations are in the interval of 0.3–4.0 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. As assumed, ferromagnetic properties of the ($\text{Cu} + \text{Al}$, Mn) FDPMs are caused by a high quantity of microstructural defects and by the size factor.

Key words: fine-dispersed powder mixtures, ultrasonic milling, X-ray structural analysis, magnetic measurements (magnetometry), magnetic properties.

(Отримано 22 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

Стопи міді з алюмінієм, цинком, оловом, марганцем та іншими перехідними металами складають цілий клас конструкційних матеріалів, які широко застосовують в різних галузях техніки та промислового виробництва [1–3]. Крім того, стопи міді з металами гру-

пи заліза (Co, Fe, Cr, Mn та Ni) останнім часом викликають значний інтерес у науковців і технологів в зв'язку із їхніми часто унікальними фізичними властивостями [3]. Особливості фізичних властивостей таких матеріалів, зазвичай, обумовлені тим, що вони є неупорядкованими твердими розчинами або містять у собі системи ферромагнетних частинок, хаотично або певним чином розподілених у материнській мідній матриці [3, 4].

Для створення нових конструкційних і магнетних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками останнім часом часто використовують методи, що базуються на інтенсивній механічній дії на оброблюваний матеріал. Одним із таких методів є метод механічного стоплення або механоактивіційної обробки у механічних млинах різного типу. Для використання цього методу одержано матеріали у різних структурних і фазових станах: пересичені тверді розчини, інтерметаліди, квазікристали, аморфні фази та інші.

Виходячи із цього, у роботі [5] було поставлено за мету дослідити вплив механоактивіційної обробки у кульовому млині на фазово-структурні характеристики та магнетні властивості крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС) міді з алюмінієм та марганцем. У цій роботі показано, що ультразвукова обробка КЗПС (Cu + Al, Mn) призводить до взаємного розчинення металів, зміни їхнього фазового складу та дисперсності. До того ж, розчинення металів тим більше, чим ширша область їх взаємної розчинності на рівноважних діаграмах стану. Крім того, показано, що механоактиваційна обробка у кульовому млині призводить до значного подрібнення структури та підвищення щільності дислокацій.

У даній роботі досліджено вплив ультразвукової обробки у кульовому млині на структурно-фазові характеристики та магнетні властивості високодисперсних порошкових сумішей (ВДПС) (Cu + Al, Mn). Проведення подібних досліджень, на наш погляд, є доцільним у зв'язку з тим, що процеси розчино- та фазо-утворення у ВДПС можуть мати певні особливості, які насамперед пов'язані із впливом розмірного фактора на термодинаміку та кінетику вказаних процесів (адже розміри вихідних порошків у КЗПС і у ВДПС відрізняються майже на два порядки) [2–4]. Крім цього, процеси розчино- та фазо-утворення у ВДПС можуть також мати особливості через те, що фазовий склад вихідних високодисперсних порошків (ВДП) Cu, Mn та Al, які використовували для виготовлення ВДПС у даній роботі, можуть суттєво відрізнятися від фазового складу крупнозернистих порошків (КЗП) тих же металів. Дійсно, тоді як КЗП Cu, Mn та Al практично не мають у своєму складі оксидів і карбідів [5], ВДП цих же металів, як буде показано в даній роботі, містять у собі досить помітну кількість оксидів, карбідів і гідридів. Ця обставина може відігравати вирішальну роль у зв'язку з тим, що оксиди і карбіди, здебільшого, зосереджені на поверхні частинок ВДП [6],

що може суттєво впливати на перебіг процесів, пов'язаних із атомною дифузією чи пластичною деформацією у ВДПС, а також на їхні фізичні властивості, зокрема, магнетні.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами досліджень у даній роботі були ВДПС міді з алюмінієм, залізом, кобальтом та марганцем. Суміші виготовляли із високодисперсних порошків міді, марганцю та алюмінію, одержаних методом електроіскрового диспергування [7] в етиловому спирті електродів із алюмінію (99,999%), міді (99,99%) та марганцю (99,8%). Для досягнення максимального ефекту розчиноутворення та полегшення його виявлення рентгеноструктурним методом атомні концентрації елементарних порошків у ВДПС вибирали рівними за включенням стопу $\text{Cu} + 23,9 \text{ ат.}\% \text{ Al} + 12,7 \text{ ат.}\% \text{ Mn}$, хімічний склад якого вибирали саме таким для забезпечення можливості порівняння одержаних у даній роботі результатів щодо ВДПС із даними, одержаними на масивних матеріалах та швидко загартованих стрічках такого ж складу [3].

Сформовані ВДПС ($\text{Cu} + \text{Al}$, Mn) разом з кульками із сталі марки ШХ-15 ($\varnothing 3$ та 12 мм) завантажували у робочу камеру ультразвукового кульового млина $\varnothing 14 \text{ мм}$ [8–10]. Співвідношення маси кульок до маси порошку складало 10:1. Частота та максимальна амплітуда ультразвукових коливань складала 20 кГц та 10 мкм відповідно. Ультразвукову обробку (УЗО) здійснювали впродовж 5 та 10 годин. Обробку проводили у середовищі етанолу за накладання змінного магнетного поля частотою 50 Гц та амплітудою 40 кА/м [5].

Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 в кобальтовому випромінюванні. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за розширенням рентгенівських ліній на дифрактограмах за формулою Селякова–Шеррера [11, 12]. Якісний фазовий аналіз здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґратниць розраховували за формулою Вульфа–Брегга з похибкою $\pm 0,00005 \text{ нм}$. Магнетні вимірювання питомої намагненості насичення проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м за кімнатної температури з похибкою $\pm 1 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, а елементний аналіз ВДПС на вміст Co , Fe та Ni визначали з використанням високоточного мас-спектрометра на вторинних йонах (ВІМС) з точністю до $0,001\%$ мас. та відносною похибкою, що не перевищувала 1% [13]. Концентрації розчинених металів вираховували за табличними значеннями параметрів ґратниці вихідних компонентів та експериментально визначеними параметрами сформованих твердих розчинів, виходячи з того, що параметри ґратниці бінарних твердих

розчинів металів часто у першому наближенні змінюються лінійно залежно від концентрації компонент (правило Вегарда) [14, 15]. Цю методику детально описано у роботі [15].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгенівських структурних і фазових досліджень, одержаних в етанолі ВДП Al, Cu та Mn у вихідному стані наведено на рис. 1 та табл. 1, а їхніх високодисперсних сумішей після УЗО впродовж 5 і 10 годин — на рисунках 2, 3, 4, 5.

Результати рентгенівського структурного і фазового аналізу вихідних ВДП свідчать про те, що на дифрактограмах порошків (рис. 1, табл. 1) окрім ліній чистих металів присутні лінії продуктів їхньої взаємодії з воднем, вуглецем і киснем, котрі входять до складу етанолу. Цей факт не викликає ніяких запитань у зв'язку з тим, що взаємодія атомів металів з атомами елементів, які входять до складу робочої рідини, і утворення між ними хімічних сполук є характерним для методу ЕІД [7]. Як слідує із табл. 1, кількість таких сполук незначна і не перевищує 3% (табл. 1).

Зміни фазового складу та дисперсності фазових складових у досліджуваних бінарних системах із зростанням тривалості УЗО показано на рис. 3, а дані щодо потрійної системи Cu + Mn + Al — на рис. 4. На-

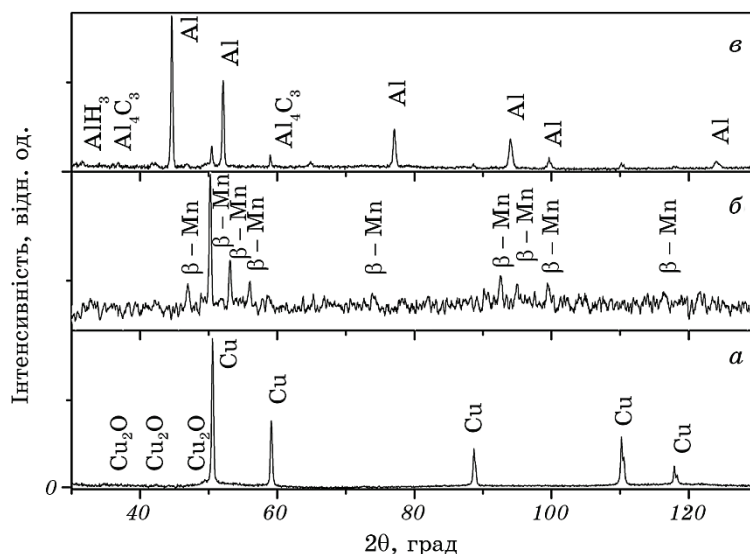


Рис. 1. Дифрактограми ВДП Cu (а), Mn (б) та Al (в), одержаних у етанолі.

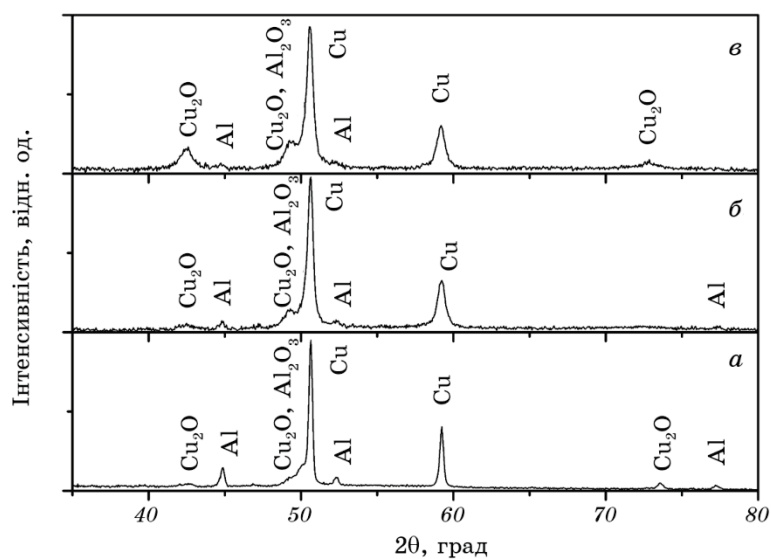
Fig. 1. Diffractograms of fine-dispersed powders Cu (a), Mn (b), and Al (c) obtained in ethanol.

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад та дисперсність ВДП Cu, Al та Mn, одержаних в етанолі.**TABLE 1.** Phase composition and dispersion of fine-dispersed powders Cu, Mn, and Al obtained in ethanol.

ВДП	Фазовий склад	Фазовий склад, %	Дисперсність, нм
Cu	Cu	97	120
	Cu ₂ O	3	—
Al	Al	98	220
	Al ₄ C ₃	Сліди	—
	AlH ₃	2	220
Mn	Mn	100	270

ведені результати свідчать, що УЗО ВДПС має свої особливості порівняно з КЗПС [15]: здебільшого вона не приводить до суттєвого взаємного розчинення металів, як це мало місце для КЗПС, чи до суттєвих змін фазового складу ВДПС — відбувається лише перерозподіл кількості фазових складових (ВДПС Al + Mn) та дещо збільшується кількість оксидів (ВДПС Al + Cu, Cu + Mn та Cu + Mn + Al).

Так, кількість фазових складових в ВДПС Al + Cu, Cu + Mn та Cu +

**Рис. 2.** Дифрактограми ВДПС (Cu + Al) у вихідному стані (а) та після УЗО протягом 5 (б) та 10 (в) годин.**Fig. 2.** Diffractograms of fine-dispersed powders mixtures (Cu + Al) in the initial state (a) and after ultrasonic milling for 5 (b) and 10 (c) hours.

+ Mn + Al у процесі УЗО змінюється лише на кілька відсотків і тільки у ВДПС Cu + Mn вона досягає 4,5%.

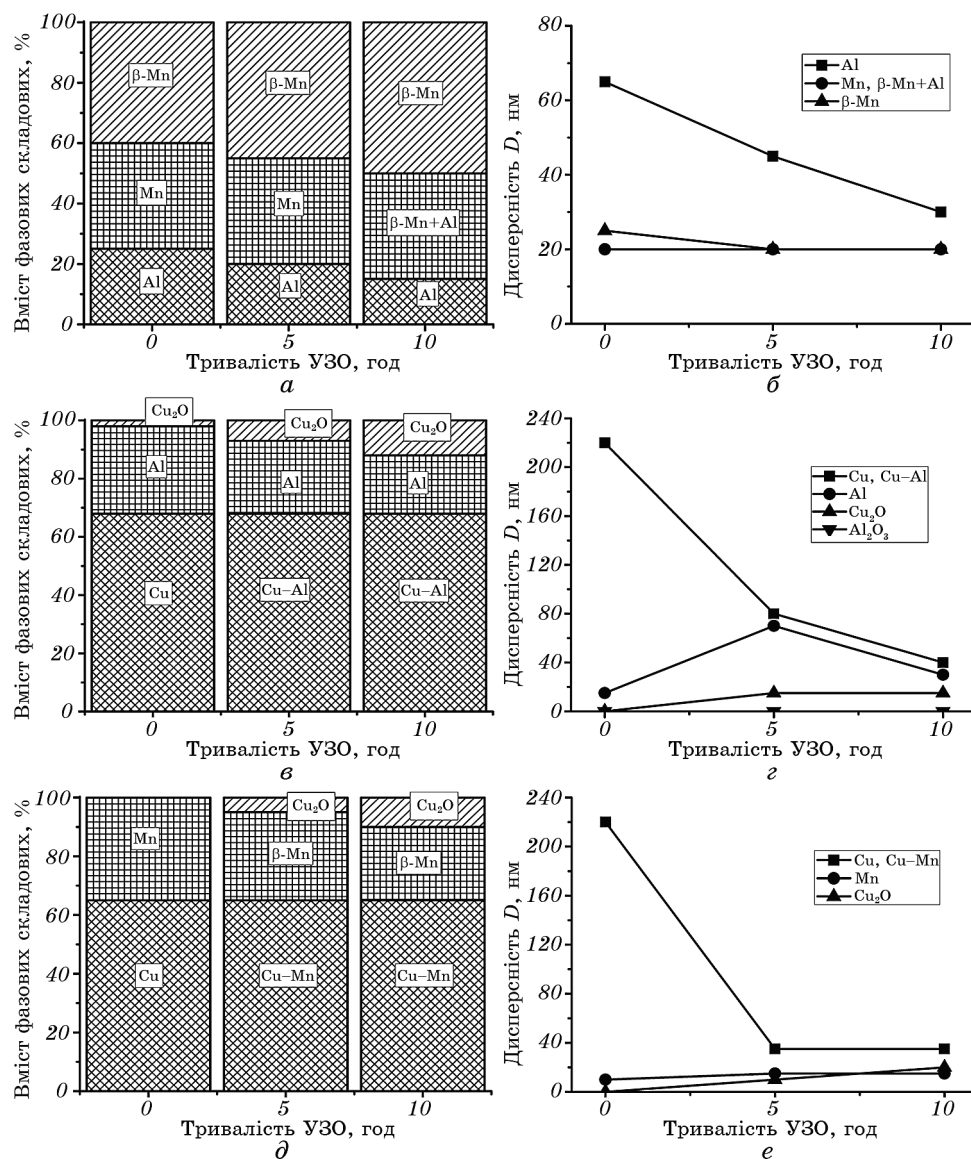


Рис. 3. Зміни фазового складу та дисперсності складових із зростанням тривалості УЗО у бінарних системах Al + Mn (а, б), Al + Cu (в, г), Cu + Mn (д, е).

Fig. 3. Changes in the phase compositions and components' dispersity copper in the Al + Mn (a, б), Al + Cu (в, г), and Cu + Mn (д, е) binary systems with the increasing time of ultrasonic milling.

На рисунку 5 показано графіки зміни параметрів кристалічних ґратниць марганцю та міді впродовж обробки бінарних (Al + Mn, Cu + Al, Cu + Mn) та потрійної (Cu + Mn + Al) ВДПС у ультразвуковому млині. Видно, що УЗО призводить до незначного зростання цих параметрів, що пов'язано із формуванням твердих розчинів алюмінію в марганці та в міді, а також марганцю в міді. Зростання параметра ґратниці марганцю після УЗО суміші порошків Al + Mn впродовж 10 годин (з 0,6305 до 0,6306 нм) відповідає концентрації алюмінію 1,8% в утвореному твердому розчині β -Mn-Al. Ультразвукова обробка сумішей порошків Cu + Al та Cu + Mn також призводить до зростання параметра ґратниці міді із збільшенням тривалості обробки в ультразвуковому млині. У системі Cu + Al це зростання (з 0,3615 нм до 0,3616 нм і 0,3618 нм) відповідає концентраціям алюмінію в утвореному твердому розчині Cu-Al 0,4% та 1,2% після 5 і 10 годин УЗО відповідно. Марганець у системі Cu + Mn розчиняється під час УЗО з більшою інтенсивністю. У цьому випадку зростання параметра ґратниці міді (з 0,3615 нм до 0,3620 нм і 0,3624 нм) відповідає концентраціям марганцю в утвореному твердому розчині Cu-Mn 2,4% та 4,5% після 5 і 10 годин УЗО відповідно.

Результати обчислень концентрації у ВДПС після УЗО також свідчать про те, що вона майже не змінюється з ростом тривалості УЗО (ВДПС Al + Cu та Cu + Mn + Al), а ті незначні зміни, які все ж мають місце (ВДПС Al + Mn та Cu + Mn), швидше за все пов'язані із перерозподілом елементів всередині частинок без взаємного їх проникнення у сусідні частинки. Також не зазнає суттєвих змін вміст оксидів міді і алюмінію в порошкових сумішах — зазвичай кількість

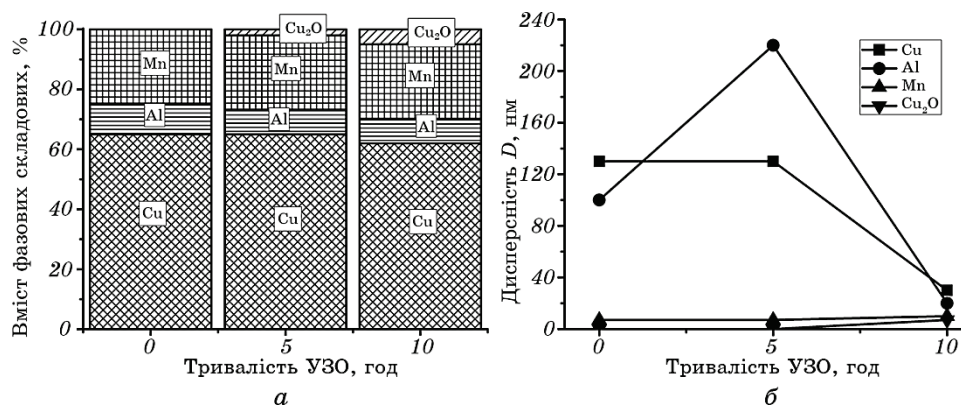


Рис. 4. Зміни фазового складу та дисперсності складових із зростанням тривалості УЗО у потрійній системі Cu + Mn + Al.

Fig. 4. Changes in the phase composition and components' dispersity copper in the Cu + Mn + Al triple system with the increasing time of ultrasonic milling.

оксидів в результаті обробки не перевищує 5% і лише для ВДПС Al + Cu та Cu + Mn вона досягає 10–12%. Подібна поведінка ВДПС за УЗО може бути обумовлена наявністю на поверхні частинок оксидних оболонок, які в такому разі будуть перешкодою для дифузії атомів металів між частинками та проходження дислокацій, які також змогли б пришвидшити транспортні процеси як в самих частинках, так і між ними [16]. Єдина характеристика ВДПС, яка суттєво змінюється за УЗО — це дисперсність фазових складових. Так, для ВДПС Al + Mn та Al + Cu дисперсність в результаті УЗО зростає більше, ніж втричі.

На рисунку 6 наведено результати вимірювання питомої намагненості насичення σ_s ВДПС (Cu + Al, Mn). Звертає на себе увагу той факт, що як у вихідному стані, так і після УЗО ВДПС мають відмінну від нуля питому намагненість навіть для порошкової суміші (Cu + Al), яка не містить в собі Mn. На перший погляд цей експериментальний факт важко пояснити, адже до хімічного складу розглянутих ВДПС не входять феромагнетні метали такі, як Co, Fe чи Ni.

Цікаво також, що питома намагненість насичення всіх чотирьох порошкових сумішей (Cu + Al, Mn) зростає у випадку збільшення тривалості УЗО. Появу феромагнетних властивостей у ВДПС Cu + Al + Mn і Al + Mn можна було б пояснити формуванням у них рівноважних феромагнетних фаз Cu_2AlMn і AlMn [3, 15], однак це не підтверджено нашими рентгеноструктурними дослідженнями. Відсутність вказаних рівноважних феромагнетних фаз як у вихід-

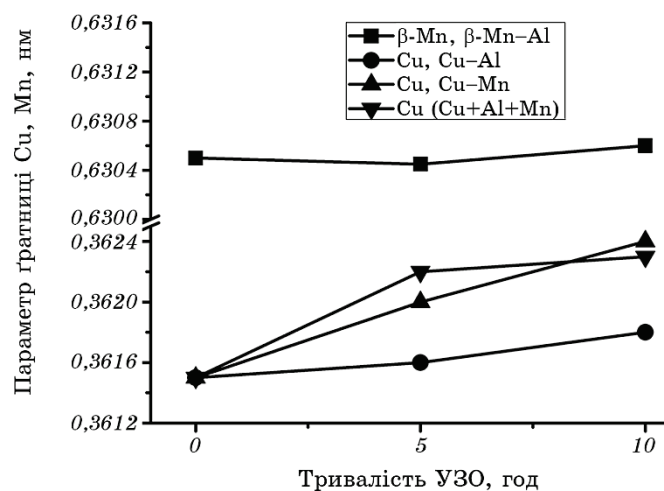


Рис. 5. Зміни параметрів кристалічних ґратниць марганцю та міді із зростанням тривалості УЗО досліджуваних ВДПС.

Fig. 5. Changes in the crystalline lattice parameters of manganese and copper with the increasing time of ultrasonic milling of the studied FDPMS.

них ВДПС, так і після УЗО, можливо обумовлено утворенням оксидів і дією розмірного фактора, що може призвести до значних зсувів ліній фазових рівноваг на діаграмах стану цих систем [7].

З іншого боку, зростання питомої намагненості насичення всіх чотирьох порошкових сумішей (Cu + Al, Mn) у разі збільшення тривалості УЗО можна було б пов'язати з домішками Co, Fe та Ni, які входять до складу деталей ультразвукового млина і які могли потрапити в порошкові суміші у процесі УЗО. Але це припущення не підтверджується результатами мас-спектроскопічних досліджень, наприклад, для ВДПС Cu + Al та Cu + Mn. Згідно з цими результатами вміст феромагнетних домішок у ВДПС як у вихідному стані, так і після УЗО не перевищує 0,001% мас. для Co та Ni і 0,03% мас. для Fe. За такої умови кількість феромагнетних домішок у процесі УЗО залишається сталою. Таким чином, феромагнетні властивості ВДПС як у вихідному стані, так і після УЗО напевно пов'язані з іншими причинами. Дійсно, за рахунок вказаної вище кількості феромагнетних домішок, як показує простий розрахунок, питома намагненість насичення порошків σ_s не може бути більшою за 0,06 А·м²/кг і це лише в тому разі, коли б всі атоми феромагнетних металів містилися у феромагнетних частинках. Проте результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про відсутність феромагнетних частинок Co, Fe та Ni у ВДПС. Набагато ймовірніше, що атоми Co, Fe та Ni за таких незначних їх кількостях більш-менш хаотично розподілені по вузлах ґратниць алюмінію, марганцю та міді і можуть дати лише парамагнетний вклад у намагненість наночастинок, який на кілька порядків менший за вказані на рис. 6 значення. Варто також зазначити, що, як показано вище, максимальне значення вкладу в питому намагненість насичення ВДПС Al + Mn та Cu + Mn, які містять в собі найбільшу кількість Mn (50 ат.%), за рахунок домішок Fe, навіть якби всі атоми Феруму знаходились в феромагнетних частинках, не перевищувало би 0,06 А·м²/кг, що значно (у 3–5 разів) менше значень, наведених на рис. 6. Характерно також, що ВДПС Cu + Al, яка зовсім не містить в собі Mn, все ж виявляє феромагнетні властивості (див. рис. 6).

Ще одним джерелом формування феромагнетних властивостей ВДПС (Cu + Al, Mn) міг би бути феромагнетизм оксидів міді CuO та Cu₂O, які також демонструють феромагнетні властивості за кімнатної температури [17, 18]. Для оксиду CuO питома намагненість насичення σ_s незначна і складає всього 10⁻⁴–10⁻⁵ А·м²/кг [17], що ніяк не може конкурувати із питомою намагненістю насичення одержаних в нашій роботі ВДПС. Питома намагненість насичення σ_s оксиду Cu₂O хоча і складає за кімнатної температури ~0,2 А·м²/кг [18], але із урахуванням того факту, що кількість даного оксиду у ВДПС не перевищує ~20%, простий розрахунок показує, що наявність оксиду Cu₂O може пояснити величину питомої намаг-

неченості $\sim 0,04 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, що складає лише незначну частину питомої намагненості насичення досліджених ВДПС.

Причиною формування феромагнетизму в наночастинках міді можуть бути також локалізовані магнетні моменти, які можуть формуватися на дефектах їх кристалічної будови — вакансіях, дислокаціях, границях зерен чи міжфазних або зовнішніх поверхнях [18]. Автори цитованої статті підкреслюють важливу роль у виникненні феромагнетизму наночастинок міді міжфазних поверхонь, які не тільки контролюють дифузію атомів Купруму і утворення вакансій у наночастинках, а також можуть змінювати електронну енергетичну структуру в поверхневих і приповерхневих шарах [16, 17]. Подібна ситуація склалася у випадку пошуку причин феромагнетизму вуглецевих наноструктур і так званих розбавлених феромагнетних напівпровідників [19–23]. Автори більшості робіт, у яких досліджували магнетні властивості вуглецевих наноструктур, прийшли до висновку, що основною причиною їх феромагнетизму є головним чином дефекти кристалічної будови і пов'язані з ними процеси, що відбуваються на їх зовнішніх поверхнях [22, 23]. Було показано, що феромагнетизм вуглецевих наноструктур може бути обумовлений некомпенсованістю (розривом) валентних зв'язків атомів Карбону на дефектах їх кристалічної будови на зовнішній поверхні і формуванням локалізованих магнетних моментів. Пряма обмінна взаємодія електронних спінів сусідніх атомів або не-

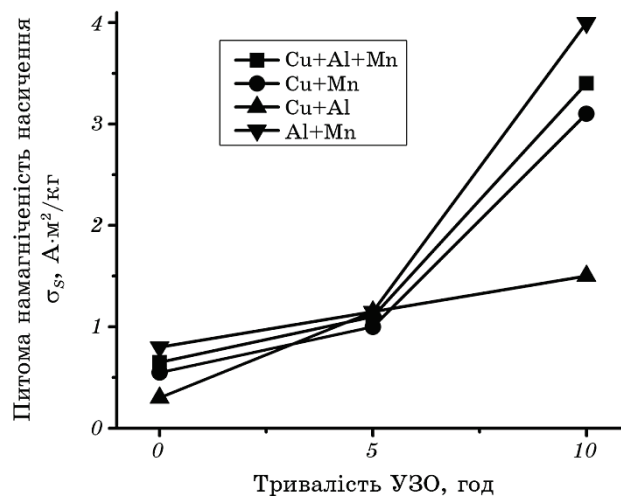


Рис. 6. Питомі намагненості насичення σ_s ВДПС (Al + Mn, Al + Cu, Cu + Mn та Cu + Mn + Al) у вихідному стані та після УЗО протягом 5 і 10 годин.

Fig. 6. Specific saturation magnetization σ_s of high-dispersed powder mixtures (Al + Mn, Al + Cu, Cu + Mn та Cu + Mn + Al) in the initial state and after ultrasonic milling for 5 and 10 hrs.

пряма через електрони провідності, на думку авторів цих робіт, може привести до формування феромагнетного стану. Подібна ситуація може складатися і у ВДПС ($\text{Cu} + \text{Al}$, Mn). Дефіцит атомів металів у поверхневому шарі, що межує із оксидною оболонкою, також може привести до відповідних змін в енергетичній зонній структурі електронів аж до формування нових енергетичних рівнів трохи вище заповнених зон атомів металів, переважно Купруму. Заповнення цих рівнів електронами із зони провідності може бути причиною виникнення локалізованих магнетних моментів на поверхні мідного ядра. Саме із виникненням цих акцепторних рівнів може бути пов'язане формування локалізованих магнетних моментів на міжфазній поверхні між ядрами наночастинок і їхніми оболонками.

Формування локалізованих магнетних моментів на міжфазних поверхнях може привести до радикальної зміни магнетних властивостей ВДПС. Як зазначено вище, пряма обмінна взаємодія електронних спінів сусідніх атомів або непряма обмінна взаємодія через електрони провідності (взаємодія РККІ) [22, 23], як і у вуглецевих наноструктурах, можуть стати причиною скорельованої орієнтації локалізованих магнетних моментів у межах окремо взятої наночастинки і до створення передумов для формування в ній феромагнетного стану.

Експериментальним підтвердженням дефектної природи феромагнетизму наночастинок міді може бути також характерна залежність ПНН ВДПС від тривалості УЗО, представлена на рис. 6: добре видно, що ПНН у всіх ВДПС різко зростає після 10 годин УЗО (до цього, згідно результатів мас-спектроскопічних досліджень, кількість домішкових феромагнетних металів у ВДПС залишається сталою). Цей факт можна пов'язати із досягненням у ВДПС певного рівня дефектності, необхідного для формування в них феромагнетизму.

4. ВИСНОВКИ

1. УЗО ВДПС ($\text{Cu} + \text{Al}$, Mn) протягом 10 годин не призводить до взаємного розчинення металів, чи до зміни їхнього фазового складу. Майже без змін залишається також концентрація металів у ВДПС, що може бути обумовлено наявністю на поверхні частинок оксидних чи карбідних оболонок, які можуть суттєво гальмувати дифузійні процеси. Єдина характеристика ВДПС, яка суттєво змінюється за УЗО — це дисперсність фазових складових. Так, для ВДПС $\text{Al} + \text{Mn}$ та $\text{Al} + \text{Cu}$ дисперсність в результаті УЗО зростає більше, ніж втричі.

2. Феромагнетні фази Cu_2MnAl та MnAl , які можуть формуватися у системах Cu-Mn-Al та Mn-Al згідно діаграм стану, у випадку нагрівання масивних зразків відсутні у ВДПС $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$ та $\text{Mn} + \text{Al}$,

що може бути пов'язано з наявністю у порошкових сумішах оксидів металів та впливом розмірного фактора.

3. ВДПС (Cu + Al, Mn) як у вихідному стані, так і після УЗО виявляють феромагнетні властивості: величина питомої намагненості насичення ВДПС залежить від тривалості УЗО і знаходиться в інтервалі від 0,3 до 4,0 А·м²/кг.

4. Феромагнетні властивості ВДПС (Cu + Al, Mn) можна пояснити виникненням локалізованих магнетних моментів на дефектах кристалічної будови та міжфазних поверхнях між ядрами наночастинок і їхніми оболонками, а також впливом розмірного фактору.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1986).
2. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди* (Ред. С. В. Шухарин) (Москва: Наука: 1979).
3. В. В. Кокорин, *Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах* (Киев: Наукова думка: 1987).
4. Н. И. Власова, Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, Н. Н. Быханова, *ФММ*, **51**, вып. 6: 1127 (1981).
5. В. М. Надутов, А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Єфімова, В. П. Залуцький, Т. Г. Кабанцев, Н. О. Піскун, *Металлофиз. Новейшие технол.*, **40**, № 8: 1093 (2018).
6. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, V. V. Kokorin, S. M. Konoplyuk, T. V. Yefimova, and V. P. Zalutskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 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. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 43 (2004).
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 47 (2004).
10. А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. В. Бондар, В. З. Войнаш, Т. В. Єфімова, В. П. Залуцький, Т. Г. Кабанцев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 2: 197 (2020).
11. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Издательство МГУ: 1972).
12. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электроно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
13. G. G. Managadze, V. T. Cherepin, Y. G. Shkuratov, V. N. Kolesnik, and A. E. Chumikov, *Icarus*, **215**, No. 1: 449 (2011).
14. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).

15. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
16. 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).
17. S. Kalidindi, U. Sanyal, and B. Jagirdar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (38): 5870 (2008).
18. H. Li, X. Xie, W. Wang, Y. Hui Cheng, W.-H. Wang, L. Li, H. Liu, G. Wen, and R. Zheng, *APL Materials*, **1**: 042106 (2013).
19. S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski, *Solid State Commun.*, **127**, No. 2: 99 (2003).
20. M. Maruyama and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, No. 3: 656 (2004).
21. Т. Л. Макарова, *Физика и техника полупроводников*, **38**, вып. 6: 641 (2004).
22. T. Makarova, *Magnetism in Polymerized Fullerenes*, Kluwer Academic Publishers, 331 (2004). Printed in the Netherlands.
23. А. Л. Ивановский, *УФН*, **177**, № 10: 1083 (2007).

REFERENCES

1. A. P. Gulyayev, *Metallovedenie* [Metal Science] (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
2. *Dvoynye i Mnogokomponentnye Sistemy na Osnove Medi* [Binary and Multicomponent Systems on the Base of Copper] (Ed. S. V. Shukharin) (Moscow: Science: 1979) (in Russian).
3. V. V. Kokorin, *Martensitnye Prevrashcheniya v Neodnorodnykh Tverdykh Rastvorakh* [Martensitic Transformations in Heterogeneous Solid Solutions] (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
4. N. I. Vlasova, G. S. Kandaurova, Ya. S. Shur, and N. N. Bykhanova, *Phys. Met. Metallography*, **51**, No. 6: 1127 (1981).
5. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voinash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyi, T. G. Kabantsev, and N. O. Piskun, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1093 (2018) (in Ukrainian).
6. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, V. V. Kokorin, S. M. Konoplyuk, T. V. Yefimova, and V. P. Zalutskiy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 12: 1679 (2014).
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 Vozdeistvii 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).
8. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 43 (2004).
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 47 (2004).
10. A. Ye. Perekos, B. M. Mordyuk, V. V. Bondar, V. Z. Voynash, T. V. Efimova,

- V. P. Zalutskiy, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 197 (2020) (in Ukrainian).
11. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseiniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
 12. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenographicheskiy i Electronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Microscopic Analysis] (Moscow: MISIS: 1994) (in Russian).
 13. G. G. Managadze, V. T. Cherepin, Y. G. Shkuratov, V. N. Kolesnik, and A. E. Chumikov, *Icarus*, **215**, No. 1: 449 (2011).
 14. Ya. S. Umansky and Yu. A. Skakov, *Fizika Metallov* [Metal Physics] (Moscow: Atomizdat: 1978) (in Russian).
 15. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
 16. V. M. Nadutov, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voinash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 501 (2018) (in Ukrainian).
 17. S. Kalidindi, U. Sanyal, and B. Jagirdar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (38): 5870 (2008).
 18. H. Li, X. Xie, W. Wang, Y. Hui Cheng, W.-H. Wang, L. Li, H. Liu, G. Wen, and R. Zheng, *APL Materials*, **1**: 042106 (2013).
 19. S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski, *Solid State Commun.*, **127**, No. 2: 99 (2003).
 20. M. Maruyama and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, No. 3: 656 (2004).
 21. T. L. Makarova, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **38**, No. 6: 641 (2004) (in Russian).
 22. T. Makarova, *Magnetism in Polymerized Fullerenes*, Kluwer Academic Publishers, 331 (2004), Printed in the Netherlands.
 23. A. L. Ivanovskii, *UFN*, **50**, No. 10: 1031 (2007) (in Russian).