

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 43.35.+d, 61.05.cp, 65.40.gd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Rs

### **Структура, фазовий склад і магнетні властивості високодисперсних порошків високоентропійних стопів системи AlCoCrCuFeNi з різним вмістом Al та Cr, одержаних ультразвуковим обробленням у кульовому млині**

А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, В. В. Бондар,  
Є. О. Свистунов, Д. Л. Ващук, С. Ю. Макаренко, Т. Г. Кабанцев

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

Ультразвуковим обробленням у кульовому млині (УЗКМ) крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС) алюмінію, заліза, кобальту, міді, нікелю та хрому вперше одержано високодисперсні порошки високоентропійних стопів системи AlCoCrCuFeNi та досліджено вплив вмісту алюмінію і хрому на їхній фазовий склад та магнетні властивості. Методами рентгеноструктурного аналізу, мессбауерівської спектроскопії та магнетометрії показано, що всі високодисперсні порошки (ВДП), одержані УЗКМ, знаходяться у високоентропійному стані та містять два твердих розчини — з ОЦК- і ГЦК-ґратницями. Водночас кількість ОЦК-фази та величина питомої намагнетченості насичення залежать від вмісту Al і Cr у вихідних КЗПС. Показано також, що феромагнетизм одержаних ВДП обумовлений головним чином присутністю у порошках ОЦК-фази.

**Ключові слова:** високоентропійні стопи, ультразвукова обробка, високодисперсні порошки, рентгеноструктурний аналіз, мессбауерівська спект-

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. O. Perekos, B. N. Mordyuk, V. Z. Voynash, V. V. Bondar, Ye. O. Svystunov, D. L. Vashchuk, S. Yu. Makarenko, and T. G. Kabantsev, Structure, Phase Composition and Magnetic Properties of Ultrafine Powders of High-Entropy Alloys of the AlCoCrCuFeNi System with Different Contents of Al and Cr Produced by Ultrasonic Treatment in a Ball Mill, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 3: 311–326 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.03.0311](https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0311)

роскопія, магнетні вимірювання.

For the first time, ultrafine powders (UFP) of high-entropy alloys (HEA) of the AlCoCrCuFeNi system are produced by ultrasonic milling of the coarse-grained powder mixture of aluminium, iron, cobalt, copper, nickel and chromium in a ball mill. X-ray analysis, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements shows that the phase composition and magnetic properties of UFP are affected by the aluminium and chromium contents. These investigations have shown that all UFPs produced by ultrasonic milling are in high-entropy state and contain two solid solutions with f.c.c. and b.c.c. lattices. Both the quantity of b.c.c. phase and magnitude of specific saturation magnetization of UFPs depend on the aluminium and chromium contents in the original powder mixture. Ferromagnetism of the obtained UFPs is shown to be mainly due to the presence of b.c.c. phase.

**Key words:** high-entropy alloys, ultrasonic milling, ultrafine powders, X-ray analysis, Mössbauer spectroscopy, magnetic measurements.

*(Отримано 26 липня 2021 р.; остаточн. варіант — 16 грудня 2021 р.)*

## 1. ВСТУП

Останніми роками розроблено новий клас багатокomпонентних стопів, так званих високоентропійних стопів (ВЕС), до складу яких входять п'ять і більше основних елементів [1, 2]. Завдяки високій ентропії змішування компонентів, яка досягає свого максимального значення у випадку еквіатомного співвідношення компонентів, у ВЕС формується стійкий, термодинамічно-стабільний стан, який характеризується наявністю в них одного або кількох твердих розчинів із простими кристалічними ґратницями — ГЦК, ОЦК чи ГЦУ. ВЕС привертають до себе підвищений інтерес у зв'язку із цілим рядом незвичайних структурних станів і комплексом підвищених фізичних властивостей. Так, ці стопи вигідно вирізняються високими термо-, жаро- і корозійною стійкістю, низькою електропровідністю, високою твердістю та іншими підвищеними фізико-механічними характеристиками.

Останнім часом для створення матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками все більшого поширення набувають методи, що ґрунтуються на інтенсивному механічному навантаженні на речовину. До числа цих методів насамперед варто віднести інтенсивну пластичну деформацію під високим тиском і механічну обробку в кульових млинах різного типу [3, 4]. Зовсім нещодавно з'явилися роботи, в яких високого ступеню механічної обробки досягали за допомогою комбінованих методів впливу на оброблюваний матеріал. Так, автори [5–7] у робочу камеру кульового млина додатково вводили ультразвукові коливання. Показано, що така комбінована обробка суттєво пришвидшує кінетику дифузійних

процесів і твердофазних реакцій в оброблюваному матеріалі, що своєю чергою дозволяє суттєво скоротити тривалість механічної обробки.

Раніше комбіновані методи обробки ми використовували для вивчення процесів розчиноутворення у бінарних і потрійних порошкових системах на основі міді [8, 9]. У цих наших роботах показано, що спільна дія механічного навантаження і ультразвукового оброблення у кульовому млині, а також додаткове накладання змінного магнетного поля призводить до значного пришвидшення процесу розчиноутворення в досліджених порошкових сумішах порівняно з іншими методами.

У даній роботі поставлено за мету сформуванню високоентропійний стан у ВДП багатокомпонентних стопів (БКС) на основі системи  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  методом ультразвукового оброблення (УЗО) у кульовому млині з одночасною дією змінного магнетного поля, а також визначити їхню структуру, фазовий склад та магнетні властивості залежно від вмісту в них алюмінію та хрому.

Алюміній і хром вибрані у зв'язку з тим, що вони на відміну від міді досить добре розчиняються в усіх феромагнетних металах-компонентах відібраних багатокомпонентних стопів (Co, Fe, Ni) і, таким чином, можуть суттєво впливати на магнетні властивості і фазовий склад одержаних ВДП. Крім того, у більшості робіт за винятком, можливо [2, 10], концентрація Al і Cr у БКС не перевищувала 1 у ат. долях. Ми у своїй роботі розширили цей інтервал до 2 ат. долей.

## 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень у даній роботі були крупнозернисті порошкові суміші (КЗПС) алюмінію, кобальту, хрому, міді, заліза та нікелю у вихідному стані та після УЗО. Виготовлення КЗПС проводили із механічно подрібнених порошків окремих металів розмішуванням у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т та наступним висушуванням за кімнатної температури. Хімічний склад КЗПС у атомних долях відповідає формулі  $\text{Al}_x\text{CoCr}_y\text{CuFeNi}$ , де  $x = 0; 1; 2$  і  $y = 0; 1; 2$ . Ультразвукову обробку порошкових сумішей проводили в так званому ультразвуковому млині, у робочу камеру якого вводили ультразвукові коливання (1 кВт, 20 кГц), а сам процес механічної обробки проводили в етиловому спирті протягом 10 годин з накладанням змінного магнетного поля (640 А/м, 50 Гц) [8, 9]. Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у кобальтовому випромінюванні. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) і мікронапруження (мікродеформації) визначали за розширенням рентгенівських ліній на дифрактограмах за методом Вілья-

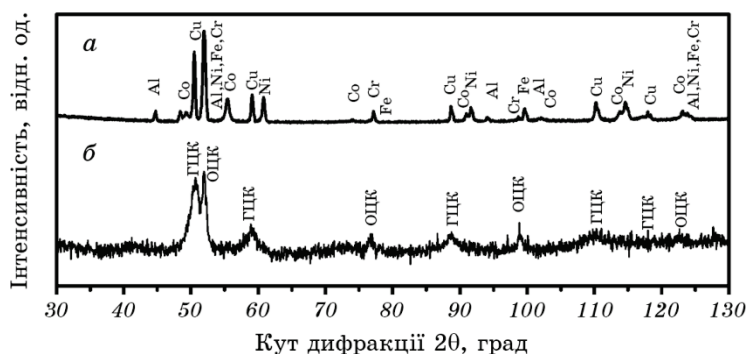
мсона–Холла) [11–13]. Фазовий аналіз здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґратниць розраховували за формулою Вульфа–Брегга з похибкою  $\pm 0,00006$  нм.

Мессбауерівські дослідження проводили за кімнатної температури на експресному спектрометрі MC1101E із використанням джерела  $\gamma$ -квантів ізотопу  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  активністю меншою за 1 мКі. Калібрування швидкості та визначення ізомерних зсувів проводили за спектром фольги  $\alpha$ -Fe. Точність вимірювання швидкості складала 0,014 мм/с в інтервалі  $\pm 8$  мм/с. Спектри апроксимували за стандартною процедурою дискретної підгонки з розкладанням на компоненти. Магнетні вимірювання питомої намагненості насичення проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м за кімнатної температури із похибкою  $\pm 1$  А·м<sup>2</sup>/кг.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгенівських структурних і фазових досліджень, а також вимірювання магнетних властивостей КЗПС у вихідному стані та після ультразвукової обробки у кульовому млині показані на рис. 1–3 та в табл. 1.

Дифрактограми, наведені на рис. 1, свідчать про те, що, на відміну від дифрактограми вихідної КЗПС, яка містить у собі вузькі лінії всіх металів-компонентів БКС, дифрактограма КЗПС після УЗО складається лише із кількох розширених ліній. Детальний аналіз показує, що ці лінії належать до двох фаз — ГЦК і ОЦК — параметри ґратниць яких відрізняються від параметрів ґратниць чистих мета-

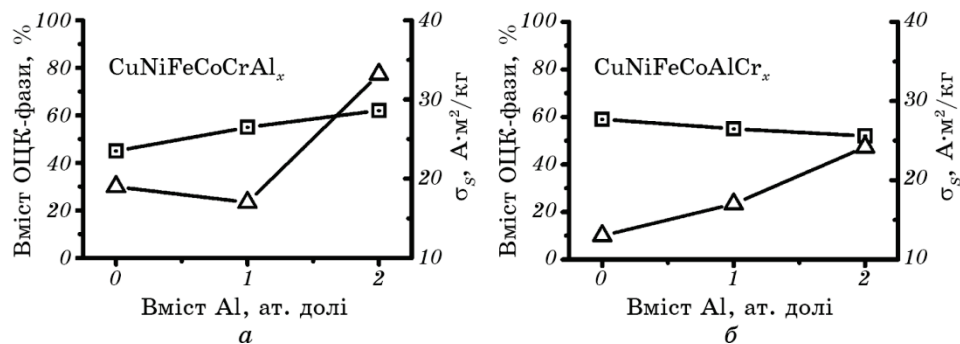


**Рис. 1.** Дифрактограми КЗПС AlCoCrCuFeNi у вихідному стані (а) та після УЗО (б).

**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of CGPM AlCoCrCuFeNi in the initial state (а) and after UST (б).

лів. Наведені експериментальні результати свідчать про те, що УЗО у кульовому млині лише протягом 10 годин формує в КЗПС високоентропійний стан, який характеризується наявністю двох (ГЦК + ОЦК) твердих розчинів і незначної кількості оксидів/гідрооксидів металів.

Про формування саме твердих розчинів своєю чергою свідчать відповідні зміни параметрів ґратниць ГЦК- і ОЦК-фаз порівняно з параметрами ґратниць чистих металів. Як видно із табл. 1, параметри ґратниць і ОЦК- і ГЦК-фаз відрізняються від параметрів ґратниць чистих заліза та міді (параметри ґратниць заліза і міді рівні 0,2866 і 0,3615 нм відповідно), а значення питомої намагненості насичення КЗПС після УЗО менші порівняно з відповідними величинами вихідних КЗПС (табл. 1 і рис. 2). Особливо це стосується зміни величини питомої намагненості насичення порошкових сумішей в процесі УЗО, адже подібні зміни напряму пов'язані із розчиненням атомів не феромагнетних металів — Al, Cr та Cu в феромагнетних — Co, Fe та Ni (рис. 3). Дійсно відомо, що розчиненням атомів не феромагнетних металів у феромагнетних призводить до часткової втрати їхніх магнетних властивостей в тому числі до зменшення питомої намагненості насичення [14]. Варто також вказати на ще одну особливість дифрактограм оброблених ультразвуком КЗПС: ширини рентгенівських ліній на дифрактограмах від цих КЗПС значно більші за відповідні ширини рентгенівських ліній металів вихідних КЗПС. Це, звичайно, свідчить про те, що у разі УЗО вихідних КЗПС у них відбувається суттєве подрібнення структури і зменшення розмірів ОКР (табл. 1; розміри ОКР у вихідних крупнозернистих порошках металів знаходяться в інтервалі

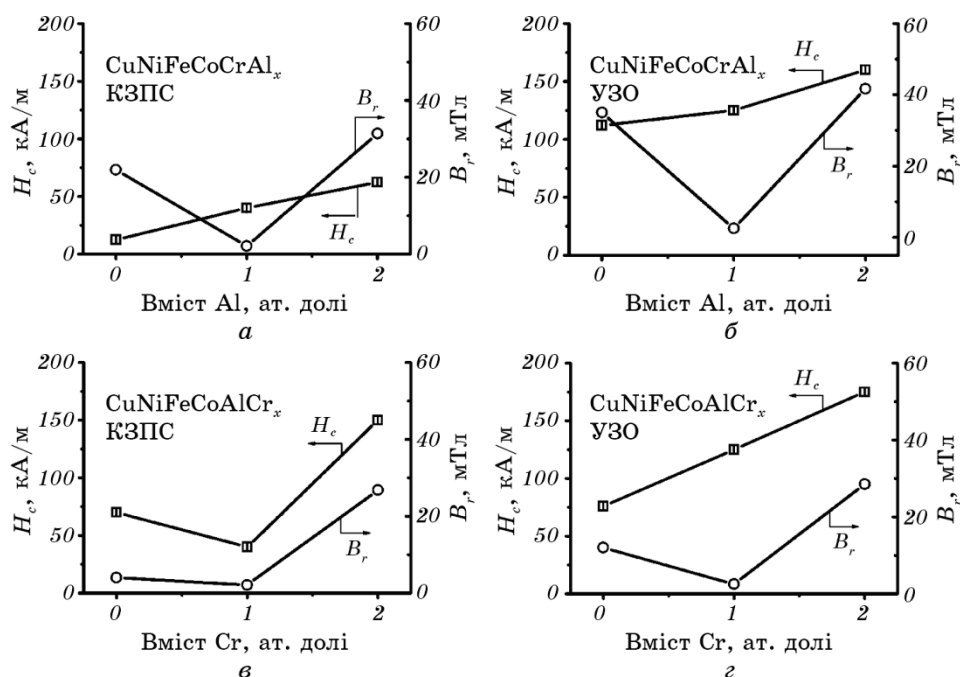


**Рис. 2.** Кількість ОЦК-фази та питома намагненість насичення  $\sigma_s$  ВДП БКС на основі системи AlCoCrCuFeNi, одержаних УЗО КЗПС, з різним вмістом Al (а) та Cr (б).

**Fig. 2.** Quantity b.c.c. phase and specific saturation magnetization  $\sigma_s$  of UFP of multi-component alloy based on the AlCoCrCuFeNi system produced by UST of CGPM with different content of Al (a) and Cr (b).

100–400 нм).

Цікаво, що параметри ґратниць ОЦК- і ГЦК-фаз у КЗПС після УЗО по різному залежать від вмісту в них алюмінію і хрому у вихідних КЗПС. Так, параметри ґратниць ГЦК-фаз змінюються немонотонно зі зміною концентрації алюмінію і хрому, причому параметри ґратниці ГЦК і ГЦК-1, зазвичай менші, а параметри ґратниці ГЦК-2 більші за параметри ґратниці чистої міді. Параметри ґратниці ОЦК-фази для КЗПС із різним вмістом у них алюмінію майже не змінюються, а для КЗПС із різним вмістом у них хрому параметри ґратниць ОЦК-фази зменшуються з ростом концентрації Cr. Розуміння зміни параметрів кристалічних ґратниць КЗПС після УЗО ускладнюється тим, що атоми одних металів можуть збільшувати параметри ґратниць металів-розчинників, а атоми інших — зменшувати [15]. (Наприклад, Al, Cr і Fe збільшують параметр ґратниці Cu, а Co і Ni зменшують; Cu, Ni, Cr і Al збільшують параметр ґратниці Fe, а Co зменшує). Це означає, що наші результати можуть



**Рис. 3.** Залежності коерцитивної сили  $H_c$  та індукції  $B_r$  ВДП КЗПС (а, в) і БКС (б, г) на основі системи AlCoCrCuFeNi, одержаних УЗО КЗПС, від вмісту Al (а, б) та Cr (в, г).

**Fig. 3.** Dependencies of coercive force  $H_c$  and magnetic field  $B_r$  of UFP CGPM (а, в) and multi-component alloys (б, г) based on the AlCoCrCuFeNi system produced by UST of CGPM on the contents of Al (а, б) and Cr (в, г).

лише фіксувати зміну параметрів (а значить, свідчити про формування твердих розчинів), але без певних конкретних висновків щодо причини цих змін. Єдине, що можна констатувати — це те, що в фазі ГЦК-1, наприклад, у більшій мірі присутні Co і Ni, які зменшують параметр ґратниці цієї фази, а в ОЦК-фазі — Al, Cr і Cu, які збільшують її параметр ґратниці.

Варто звернути увагу на те, що зміни вмісту алюмінію і хрому у вихідних КЗПС по-різному впливають на їхню дисперсність і мікродеформації після УЗО. Так, згідно наведених у табл. 1 результатів, зміна вмісту алюмінію в КЗПС дещо збільшує розміри ОКР, але майже не впливає на рівень мікродеформацій і в ГЦК-, і в ОЦК-твердих розчинах. На противагу цьому, зміна вмісту хрому у вихід-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Фазовий склад, дисперсність та параметри ґратниці ВДП, одержаних УЗО КЗПС БКС на основі системи AlCoCrCuFeNi, з різним вмістом алюмінію та хрому.

**TABLE 1.** Phase composition, dispersity and lattice parameter of UFPs produced by UST of CGPM MCA based on the AlCoCrCuFeNi system with various aluminum and chromium contents.

Хемічний склад	Фазовий склад	Фазовий склад, %	Дисперсність, нм	Параметр ґратниці, нм	Мікродеформації
Cu + Ni + Fe + Co + Cr	ГЦК	50	18	0,3612	0,001
	ОЦК	45	19	0,2883	0,001
	Оксиди	5	3		
	Гідрооксиди				
Cu + Ni + Fe + Co + Al	ГЦК	36	19	0,3618	0,0014
	ОЦК	59	28	0,2899	0,001
	Оксиди	5	5		
	Гідрооксиди				
Cu + Ni + Fe + Co + Al + Cr	ГЦК-1	40	20	0,3589	0,001
	ГЦК-2	—	10	0,3618	
	ОЦК	55	26	0,2885	0,0013
	Оксиди	5			
Cu + Ni + Fe + Co + 2Al + Cr	Гідрооксиди				
	ГЦК-1	35	24	0,3593	0,001
	ГЦК-2	—	24	0,3618	
	ОЦК	62	25	0,2882	0,001
Cu + Ni + Fe + Co + Al + 2Cr	Оксиди	3			
	Гідрооксиди				
	ГЦК	45	18	0,3613	0,003
	ОЦК	52	25	0,2882	0,003
	Оксиди	3	4,5		
	Гідрооксиди				

дних КЗПС майже не впливає на розміри ОКР, зате дещо збільшує і в ГЦК-, і в ОЦК-твердих розчинах оброблених ультразвуком КЗПС рівень мікродеформацій.

Цікаво відзначити, що кількість ОЦК-фази у КЗПС після УЗО також по-різному залежить від вмісту алюмінію і хрому у вихідних сумішах. Так, збільшення вмісту алюмінію призводить до збільшення кількості ОЦК-фази, а для хрому має місце зворотній процес (рис. 2).

Наявність ОЦК-фази у КЗПС після УЗО та залежність її кількості від вмісту алюмінію і хрому у вихідних сумішах ймовірно можна пояснити тим, що у процесі УЗО порошки можуть нагріватися до досить високих температур [16–18]. Ця обставина відкриває алюмінію і хрому можливість суттєво впливати на фазовий склад і співвідношення між ГЦК- і ОЦК-твердими розчинами у процесі УЗО.

Варто також вказати на те, що на дифрактограмах КЗПС  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  і  $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$  спостерігаються дві системи ліній від ГЦК-фази, що відповідають двом ГЦК-фазам з близькими параметрами ґратниць. Подібний результат спостерігали автори робіт [2, 10] на масивних стопах системи  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  з різним вмістом алюмінію. Як і в тому випадку, можна припустити, що основною причиною формування двох ГЦК-фаз є різна концентрація металів в об'ємі зерен і на їхніх границях.

Поява оксидів/гідрооксидів у КЗПС після УЗО, як і для ВДП, одержаних ЕІД, очевидно пов'язана із окисненням металів, яке виникає в результаті дисоціації і розкладу дистильованої води під впливом високих температур у зоні механічних ударів і кавітаційних процесів, характерних для УЗО матеріалів в ультразвуковому млині [16–19].

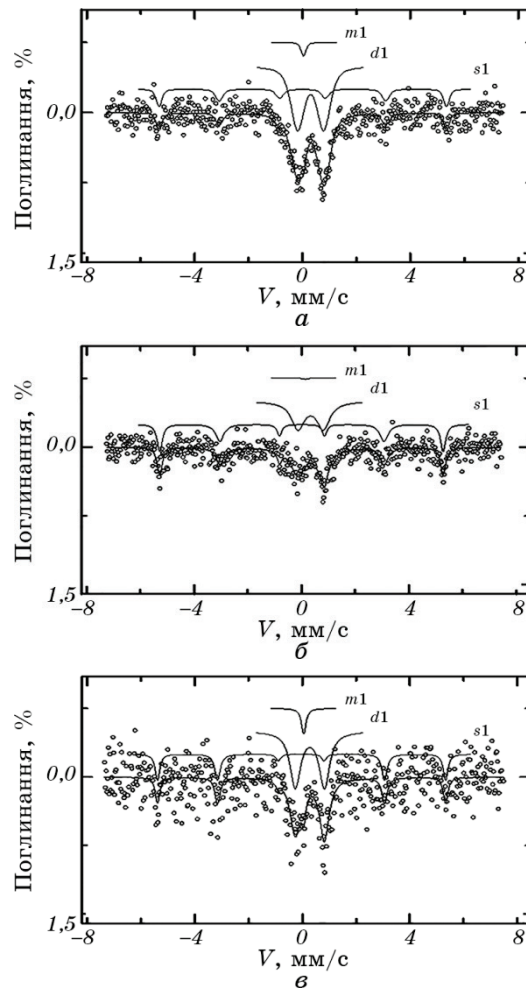
Результати, наведені у табл. 1 свідчать про те, що збільшення вмісту алюмінію і хрому у вихідних сумішах до двох структурних одиниць дещо зменшує кількість оксидів в оброблених ультразвуком порошках. Очевидно цей експериментальний факт обумовлений підвищеною корозійною стійкістю оксидів алюмінію і хрому.

Мессбауерівський спектр порошку стопу  $\text{CoCrCuFeNiCuNiFeCoCr}$  після УЗО являє собою суперпозицію дублету  $d1$ , секстету  $s1$  та монолінії  $m1$  (рис. 4, а). Результати обробки спектрів наведені в табл. 2. Парамагнетна монолінія  $m1$  інтенсивністю 0,2% з ізомерним зсувом  $\delta = 0,038$  мм/с свідчить згідно [20] про утворення кластерів  $\gamma\text{-Fe}$  у кубічно симетричній ґратниці. Дублет  $d1$  з ізомерним зсувом  $\delta = 0,301$  мм/с та квадрупольним розщепленням  $\Delta E_Q = 0,966$  мм/с відповідає тривалентним йонам заліза  $\text{Fe}^{3+}$  у позиціях акагеніту ( $\beta\text{-FeOON}$ ) [21, 22]. За даними [20] атоми Феруму у ґратниці з некубічною симетрією у твердому розчині високоентропійного стопу дають дублет з ізомерним зсувом  $\delta$  біля 0,0 мм/с, що у нашому випадку свідчить лише про утворення оксогідроксиду заліза після УЗО.



Секстет  $s1$  з надтонким магнетним полем  $H = 33,1$  Тл та відносною площею 22,8% у спектрі відповідає нелегованому  $\alpha$ -Fe [20].

У разі збільшення алюмінію у стопі порошку на основі системи AlCoCrCuFeNi після УЗО мессбауерівський спектр також є суперпозицією дублету  $d1$ , секстету  $s1$  та монолінії  $m1$  (рис. 4, б). Парамагнетна монолінія  $m1$  з ізомерним зсувом  $\delta = 0,144$  мм/с відповідає  $\gamma$ -Fe [20]. Дублет  $d1$  з ізомерним зсувом  $\delta = 0,340$  мм/с та квадрупольним розщепленням  $\Delta E_Q = 0,946$  мм/с відповідає тривалент-



**Рис. 4.** Мессбауерівські спектри порошоків стопів CuNiFeCoCr (а), CuNiFeCoCrAl<sub>2</sub> (б), CuNiFeCoAlCr<sub>2</sub> (в) після УЗО.

**Fig. 4.** Mössbauer spectra of the alloy powders CuNiFeCoCr (a), CuNiFeCoCrAl<sub>2</sub> (б), CuNiFeCoAlCr<sub>2</sub> (в) after UST.

ним йонам заліза  $\text{Fe}^{3+}$  в позиціях акагеніту ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) [21, 22]. Секстет  $s1$  з надтонким магнетним полем  $H = 32,8$  Тл та відносною площею 49,0% у спектрі відповідає нелегованому  $\alpha\text{-Fe}$  [20].

Збільшення кількості хрому у стопі на основі системи  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  після УЗО дає мессбауерівський спектр (рис. 4, *в*), що має подібну суперпозицію дублету  $d1$ , секстету  $s1$  та монолінії  $m1$  до вище наведених спектрів.

Зазвичай структуру  $\beta\text{-FeOOH}$  описують для мессбауерівського дослідження двома дублетними компонентами з різними значеннями квадрупольного розщеплення [21, 22], що пояснюється відмінностями у ближньому оточенні ядер  $^{57}\text{Fe}$ , які знаходяться у нееквівалентних позиціях в структурі  $\beta\text{-FeOOH}$ . Відповідно двом дублетним компонентам  $\beta\text{-FeOOH}$  відповідають йони  $\text{Fe}^{3+}$  в позиціях  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  і  $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ . За наявності тетрагональної структури  $\beta\text{-FeOOH}$  [21, 23] припускається лише одна координація —  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ . Остання збігається з нашим випадком, так як характеризується квадрупольним розщепленням 0,92–0,96 мм/с [23].

Детальний аналіз мессбауерівських спектрів показує, що, зокрема залізо, знаходиться у КЗПС після УЗО у трьох структурних станах: ОЦК (ферромагнетний секстет), ГЦК (парамагнетна монолінія) і ок-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Параметри ЯГР спектрів порошків.

**TABLE 2.** Mössbauer spectra parameters of powders.

Компоненти спектра	Фаза	Параметри			
		$\delta$ , мм/с	$\Delta E_Q/\varepsilon_Q$ , мм/с	$H$ , Тл	$S$ , %
а) CuNiFeCoCr після УЗО в етиловому спирті та магнетному полі					
s1	$\alpha$ -Fe	0,004	0,014	33,1	22,8
d1	Йони Fe <sup>3+</sup> в позиціях акагеніту (β-FeOOH)	0,301	0,966	–	74,1
m1	γ-Fe у ГЦК-ґратниці	0,038	–	–	3,1
б) CuNiFeCoCrAl <sub>2</sub> після УЗО в етиловому спирті та магнетному полі					
s1	$\alpha$ -Fe	0,006	–0,017	32,8	49,0
d1	Йони Fe <sup>3+</sup> в позиціях акагеніту (β-FeOOH)	0,340	0,946	–	50,6
m1	γ-Fe у ГЦК-ґратниці	0,144	–	–	0,4
в) CuNiFeCoAlCr <sub>2</sub> після УЗО в етиловому спирті та магнетному полі					
s1	$\alpha$ -Fe	–0,035	0,016	33,3	31,6
d1	Йони Fe <sup>3+</sup> в позиціях акагеніту (β-FeOOH)	0,282	1,084	–	62,0
m1	γ-Fe у ГЦК-ґратниці	0,054	–	–	6,4

сидах/гідрооксидах (квадрупольний дублет). Це повністю узгоджується із результатами рентгеноструктурного аналізу.

Звертає на себе увагу також той факт, що як і для масивних стопів на основі системи  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  існує певний взаємозв'язок між величиною питомої намагненості насичення КЗПС після УЗО і кількістю ОЦК-фази (рис. 2, табл. 1). Ця обставина дозволяє висловити припущення, що феромагнетизм ВДП, одержаних УЗО, як і масивних стопів, головним чином обумовлений присутністю в них ОЦК-фази. Як показано вище, певний внесок у феромагнетизм ВДП можуть також дати оксиди/гідрооксиди заліза [14].

На рисунку 3 наведено також результати вимірювань коерцитивної сили  $H_c$  і залишкової індукції  $B_r$  КЗПС до і після УЗО. Відомо, що ці магнетні характеристики визначаються як магнетною, так і кристалічною структурою матеріалів [14]. У зв'язку із цим, незважаючи на зменшення намагненості насичення КЗПС в результаті УЗО, коерцитивна сила і залишкова індукція КЗПС навпаки збільшуються. Здебільшого, таке зростання у феромагнетних матеріалах пов'язують із їх подрібненням у разі УЗО, в результаті якого змінюються як розміри феромагнетних областей, так і рівень механічних напружень в матеріалі.

Дійсно, у загальному випадку, коли процес намагнечування матеріалу пов'язаний із дією різних факторів (анізотропія форми, кристалографічна магнетна анізотропія, механічні напруження тощо), величину коерцитивної сили  $H_c$  за рахунок внеску за рахунок розмагнечувального поля анізотропії форми, обертання магнетних моментів доменів у полі власної кристалографічної магнетної анізотропії і механічних мікронапружень, можна оцінити за формулою [24, 25]:

$$H_c \sim aI_s + b(K/I_s) + c(\lambda\tau/I_s), \quad (1)$$

де  $I_s$  — намагненість насичення,  $K$  — константа кристалографічної магнетної анізотропії,  $\lambda$  — константа магнетострикції,  $\tau$  — мікронапруження,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — безрозмірні коефіцієнти, величина яких залежить від форми феромагнетних частинок та розподілу частинок і мікронапружень у матеріалі. Для ансамблів хаотично орієнтованих ізольованих феромагнетних високодисперсних частинок сферичної форми, рівномірно розподілених у немагнетній матриці, коефіцієнти мають наступні значення:  $a = 0$ ,  $b = 0,64$ ,  $c \sim 3$  [24, 25]. Таким чином, у формулі (1) залишаються дві складові у коерцитивній силі — за рахунок кристалографічної магнетної анізотропії і механічних напружень. Спробуємо оцінити ці дві складові.

Найвагоміший внесок у коерцитивну силу можуть дати високодисперсні частинки кобальту, бо вони мають найбільшу константу кристалографічної магнетної анізотропії серед тих феромагнетних

металів, що входять до складу досліджених у нашій роботі ВЕС. Згідно [14, 25, 26] величина константи кристалографічної магнетної анізотропії для кобальту має величину  $K \sim 4,1 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, а намагнеченість насичення  $I_s$  — 1,7 Тл, тому обчислення величини відповідного внеску в коерцитивну силу за формулою:

$$H_c \sim 0,64(K/I_s) \quad (2)$$

приводить до значення  $\sim 190$  кА/м. Відповідні розрахунки для заліза і нікелю приводять до значень 16 і 6,0 кА/м відповідно. Якщо ж провести розрахунок для усереднених значень константи кристалографічної магнетної анізотропії і намагнеченості насичення для кобальту, заліза і нікелю, то для коерцитивної сили одержуємо значення  $\sim 104$  кА/м.

Тепер спробуємо оцінити внесок у коерцитивну силу, який дають мікронапруження (мікродеформації). Для цього скористаємось методом Вільямсона–Холла оцінки мікродеформацій (мікронапружень) за результатами дифракційного експерименту [11–13, 27]. Відомо, що на півширина  $\beta$  рентгенівського рефлексу на дифрактограмі пов'язана із розмірами ОКР  $D$  і мікродеформаціями ґратниці  $(\Delta d/d)$  наступною формулою:

$$\beta \cos \theta = \lambda/D + (\Delta d/d) \sin \theta, \quad (3)$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі, а  $\theta$  — кут дифракції рентгенівських променів. Ця формула і побудова графіків залежності  $\beta \cos \theta$  від  $\sin \theta$  дозволяє графічно визначити розміри ОКР і мікродеформації кристалічної ґратниці, а також їх внесок у напівширину  $\beta$  рентгенівських рефлексів. Результати розрахунків дисперсності ОКР і мікродеформацій кристалічної ґратниці розміщені в табл. 1.

Тепер можна оцінити внесок мікронапружень у коерцитивну силу КЗПС. Зв'язок між мікронапруженнями  $\tau$  і мікродеформаціями  $\Delta d/d$  задають формулою [11, 27]:

$$\tau = E(\Delta d/d), \quad (4)$$

де  $E$  — модуль Юнга. Це дає можливість підрахувати мікронапруження, а також їх внесок у коерцитивну силу, користуючись третім членом із формули (1). Результати розрахунків для усереднених значень модуля Юнга і намагнеченості насичення показують, що внесок у коерцитивну силу за рахунок мікронапружень знаходиться в інтервалі 18–88 кА/м.

Варто зазначити, що розраховані сумарні (як за рахунок магнетної анізотропії, так і мікронапружень) значення коерцитивної сили, зазвичай, перевищують експериментальні значення (рис. 3). Це

може бути пов'язано з кількома причинами: перемагнечуванням деякої частини високодисперсних частинок все ще за механізмом зміщення магнетних стінок між доменами, що, переважно, призводить до зменшення коерцитивної сили (адже розміри значної частини високодисперсних частинок можуть бути більшими за величину критичного діаметра переходу високодисперсних частинок до однодоменого стану: для заліза, кобальту і нікелю він дорівнює 17,1; 14,2 і 60,7 нм відповідно, [28]); проникненням атомів немагнетних металів у кристалічні ґратниці заліза, кобальту та нікелю, що може привести до зменшення величини константи кристалографічної магнетної анізотропії і, як наслідок, до зменшення величини напруженості магнетного поля, необхідного для перемагнечування високодисперсних частинок; і, нарешті, переходом деякої частини феромагнетних частинок до суперпарамагнетного стану, для якого характерна відсутність гістерезису. Дійсно, критичний діаметр  $D_b$  однодомених феромагнетних частинок сферичної форми, нижче якого вони переходять до суперпарамагнетного стану, можна обчислити за формулою [13, 28]:

$$D_b \sim [150kT/(\pi K)]^{1/3}, \quad (5)$$

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

Розрахунок за цією формулою дозволяє одержати значення діаметра переходу до суперпарамагнетного стану частинок заліза, кобальту і нікелю 11,6, 5,6 і 27 нм відповідно. Ці значення досить близькі до результатів дисперсності фазових складових, які наведено в табл. 1, що свідчить про високу ймовірність вказаного вище переходу, а значить відсутність гістерезисних явищ для менших за розмірами високодисперсних частинок.

Зменшення коерцитивної сили ВДП може відбуватися також у зв'язку з тим, що формули (1) і (2) для коерцитивної сили виведені для системи ізольованих феромагнетних однодомених частинок. У порошках і особливо у спресованих зразках можлива взаємодія між магнетними моментами високодисперсних частинок, яка, зазвичай, теж призводить до зменшення коерцитивної сили [29–31].

#### 4. ВИСНОВКИ

Показано, що ультразвукове оброблення у кульовому млині (УЗКМ) сумішей крупнозернистих елементарних порошків системи AlCoCrCuFeNi за рахунок механічного леґування призводить до формування багатокомпонентних стопів. Дослідження фазового складу та магнетних властивостей методами рентгеноструктурного аналізу, мессбауерівської спектроскопії та магнетометрії дозволило зробити наступні висновки:

- всі порошки, одержані УЗКМ, знаходяться у високоентропійному стані;
- всі порошки, одержані УЗКМ, двофазні і містять два твердих розчини — ОЦК і ГЦК;
- кількість ОЦК-фази у порошках зростає зі збільшенням вмісту Al і падає зі збільшенням вмісту Cr; величина питомої намагнетичності насичення у порошках зростає як зі збільшенням вмісту Al, так і Cr у вихідних крупнозернистих порошкових сумішей;
- феромагнетизм порошків, одержаних УЗКМ, обумовлений головним чином присутністю ОЦК-фази.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
3. А. И. Манохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин, *Аморфные сплавы* (Москва: Металлургия: 1984).
4. А. И. Юркова, В. В. Чернявский, А. И. Кравченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 4: 477 (2014).
5. J. Fost, A. Kozlov, A. Perekos, and R. S. de Figueiredo, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, спец. вып.: 211 (2001).
6. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, спец. вып.: 220 (2001).
7. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**: 43 (2004).
8. О. В. Козлов, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, Патент України № 59770В, Бюл. № 9, 2003.
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
10. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
11. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: МГУ: 1972).
12. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электроно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
13. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).
14. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Иностр. лит.: 1956).
15. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наук. думка: 1986).
16. Г. И. Прокопенко, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
17. Г. И. Прокопенко, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 12: 18 (2005).
18. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ружицкая и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 8: 1049 (2007).
19. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров,

- Успехи физики металлов*, **4**, № 4: 235 (2003).
20. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
  21. А. Б. Груб'як, В. О. Коцюбинський, Л. В. Мохнацька, В. В. Мокляк, П. І. Колковський, Г. І. Мудрик, *Хімія, фізика та техн. поверхні*, **7**: 300 (2016).
  22. E. Murad and Clay, *Minerals*, **14**: 273 (1979).
  23. D. G. Chambaere and E. De Grave, *J. Magn. Magn. Mater.*, **44**: 349 (1984).
  24. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
  25. Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер, *Лекции по магнетизму* (Москва: Физматлит: 2005).
  26. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма* (Москва: Мир: 1987).
  27. М. И. Захарова, *Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов* (Москва: МГУ: 1972).
  28. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 423 (2018).
  29. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наук. думка: 1985).
  30. Ч. Киттель, *Физика ферромагнитных областей* (Москва: Иностран. лит.: 1951).
  31. Т. Пейн, *Магнитные свойства металлов и сплавов* (Москва: Иностран. лит.: 1961).

## REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. J. Tong, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. J. Lin, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 881 (2005).
3. A. I. Manokhin, B. S. Mitin, V. A. Vasilsev, and A. R. Revyakin, *Amorfnye Splavy* (Moscow: Metallurgiya: 1984) (in Russian).
4. O. I. Yurkova, V. V. Cherniavsky, and O. I. Kravchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 4: 477 (2014) (in Russian).
5. J. Foct, A. Kozlov, A. Perekos, and R. S. de Figueiredo, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, Special Issue: 211 (2001) (in Russian).
6. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, Special Issue: 220 (2001) (in Russian).
7. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**: 43 (2004).
8. A. V. Kozlov, B. N. Mordyuk, and G. I. Prokopenko, Patent of Ukraine No. 59770B, Bul. No. 9, 2003 (in Ukrainian).
9. V. M. Nadutov, B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and I. S. Gavrilenko, *Ultrasonics*, **42**: 47 (2004).
10. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
11. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
12. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i*

- Elektronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Microscopic Analysis] (Moscow: MISIS: 1994) (in Russian).
13. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
  14. R. Bozort, *Ferromagnetism* (Moscow: Inostr. Lit.: 1956) (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. G. I. Prokopenko, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 25, № 2: 171 (2003). (in Russian).
  17. G. I. Prokopenko, A. E. Perekos, B. N. Mordyuk et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 27, No. 12: 18 (2005). (in Russian).
  18. A. E. Perekos, B. N. Mordyuk, T. V. Ruzhickaya et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 29, No. 8: 1049 (2007) (in Russian).
  19. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. O. Perekos, O. D. Rud', and V. M. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, 4, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
  20. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, 556: 79 (2013).
  21. A. B. Hrubciak, V. O. Kotsyubynsky, L. V. Mokhnatska, V. V. Moklyak, and P. I. Mudryk, *Khimiya, Fizika ta Tekhn. Poverkhni*, 7, No. 3: 300 (2016) (in Ukrainian).
  22. E. Murad and Clay, *Minerals*, 14: 273 (1979).
  23. D. G. Chambaere and E. De Grave, *J. Magn. Magn. Mater.*, 44: 349 (1984).
  24. S. V. Vonsovskiy, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
  25. E. S. Borovik, V. V. Yerremenko, and A. S. Milner, *Lektsii po Magnetizmu* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
  26. S. Tikadzumi, *Fizika Ferromagnetisma* (Moscow: Mir: 1987) (in Russian).
  27. M. I. Zakharova, *Atomno-Krisallicheskaya Struktura i Svoystva Metallov i Splavov* (Moscow: MGU: 1972) (in Russian).
  28. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian).
  29. S. A. Nepyiko, *Fizicheskie Svoystva Malykh Metallicheskih Chastits* [Physical Properties of Small Metallic Particles] (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
  30. Ch. Kittel, *Fizika Feromagnetnykh Oblastey* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
  31. T. Peyn, *Magnitnye Svoystva Metallov i Splavov* (Moscow: Inostr. Lit.: 1961) (in Russian).