

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 64.70.kd, 68.37.Hk, 75.50.Cc, 81.07.Wx

Мессбауерові та магнетні дослідження високодисперсних порошків системи FeNiCrCoCu, виготовлених електроіскровою метою у різних рідких середовищах

В. М. Надутов, А. О. Перекос, Є. О. Свистунов, Д. Л. Вашчук,
В. З. Войнаш, С. Ю. Макаренко

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

Електроіскровим диспергуванням вперше одержано високодисперсні (до 5 мкм) порошки високоентропійного стопу (ВЕС) FeNiCoCrCu в різних рідких середовищах (етанол, пропанол та вода) і визначено їх вплив на фазовий склад і співвідношення об'ємних часток ГЦК γ_1 - і γ_2 -фаз порівняно з цим співвідношенням у вихідному зливку. За даними аналізу параметрів структури і характеристик надтонкої магнетної взаємодії показано, що одержані порошки наслідують фазовий склад литого стопу, але має місце утворення ОЦК-фази, а також простих та складних оксидів після диспергування в етанолі і воді, а диспергування в пропанолі спричиняє також зміну співвідношення γ_1 - і γ_2 -фаз і появу спеціальних карбідів. Одержані результати можуть бути основою розробки нової методи одержання високодисперсних і нанорозмірних порошків ВЕС.

Ключові слова: високоентропійні стопи, високодисперсні порошки, електроіскрове диспергування, Мессбауерова спектроскопія, рентгеноструктурна аналіза, електронна мікроскопія, магнетні вимірювання.

By electric spark dispersion were produced for the first time ultrafine pow-

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: V. M. Nadutov, A. O. Perekos, Ye. O. Svystunov, D. L. Vashchuk, V. Z. Voynash, and S. Yu. Makarenko, Mössbauer and Magnetic Studies of Ultrafine Powders of the FeNiCrCoCu System Produced by Electric Spark Method in Different Liquid Media, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 9: 1195–1211 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.09.1195](https://doi.org/10.15407/mfint.44.09.1195)

ders (up to 5 μm) of high-entropy alloy (HEA) FeNiCoCrCu in various liquid media (ethanol, propanol, and water), and their effect on the phase composition and the ratio of the volume fractions of γ_1 and γ_2 phases was determined in comparison with this ratio in the original ingot. According to the analysis of the structure parameters and characteristics of the hyperfine magnetic interaction, as shown, the obtained powders inherit the phase composition of the cast alloy, but the formation of the b.c.c. phase, as well as simple and complex oxides after dispersion in ethanol and water, and dispersion in propanol also causes a change in the ratio γ_1 i γ_2 phases and the appearance of special carbides. The results are the basis for the development of a new method for obtaining highly dispersed and nanosized HEA powders.

Key words: high-entropy alloys, ultrafine powders, electric spark dispersion, Mössbauer spectroscopy, x-ray structural analysis, electron microscopy, magnetic measurements.

(Отримано 14 квітня 2021 р.; остаточн. варіант — 4 серпня 2022 р.)

1. ВСТУП

Більшість промислових конструкційних та інструментальних металевих стопів — це стопи на основі якогось одного базового елемента, наприклад, криці на основі Fe, стопи на основі Al, жаростійкі стопи на основі Ni та Co та ін. Лише останнім часом з'явилися багатоконпонентні стопи на базі декількох основних елементів, так звані високоентропійні стопи (ВЕС), основним механізмом зміцнення яких є твердорозчинне зміцнення [1–5]. Термін «висока ентропія» у ВЕСах є результатом високої ентропії змішування ($>1,61R$, де R — газова стала), коли більш ніж п'ять елементів змішуються в рівномольній пропорції. ВЕСи, які утворені з простих кристалічних структур мають цікаві властивості, такі як високотемпературна міцність, та збереження міцності за підвищеної температури [1, 2, 5].

Існує декілька технологій для виготовлення ВЕСів — шляхом лиття, наплення, подрібнення швидким охолодженням, механічне стоплення і серед цих процесів ВЕСи, які виготовлені шляхом лиття, що широко вивчені. Детальні дослідження ВЕСів показали, що метода лиття зазвичай призводить до типової дендритної структури з деякою сегрегацією в дендритних та міждендритних областях [3–7]. Метастабільні фази, пов'язані з литтям, формуються також з використанням метод подрібнення швидким охолодженням чи наплення, причому показано, що вони можуть стати стабільними після відпалу за високої температури [3]. Навпаки, ВЕСи, які сформовані за допомогою механоактивації, утворюються більш однорідними та зі стабільною нанокристалічною мікроструктурою [8–14]. Крім того, добрі характеристики ущільнення та високу твер-

дість спостерігали для ВЕСу, що також був синтезований механоактиваційною метою з наступним іскро-плазмовим спіканням [13].

Разом з тим, було показано, що формування твердих розчинів у ВЕСах, одержаних метою механоактивації, не завжди має місце [15, 16]. Для вирішення питання про формування твердих розчинів у ВЕСах в процесі їх одержання було запропоновано використати методу електроіскрового диспергування для стопу рівноатомового складу системи FeNiCoCrCu, у якому після механоактивації достовірно утворюється декілька твердорозчинних ГЦК- і ОЦК-фаз, а також має місце виділення після іскро-плазмового спікання σ -фази [17], на противагу тому, що під час напорошення покриття нанорозмірної товщини утворюється лише ГЦК-фаза [18].

Методу електроіскрового диспергування широко застосовується для одержання високодисперсних порошків [19]. Суть методи полягає у збудженні та підтримці електроіскрового розряду між двома електродами або частинками електропровідного матеріалу, під дією якого має місце локальне топлення чи випарування матеріалу. Формування частинок порошку здійснюється за рахунок конденсації парів металу чи затвердіння його розтоплених крапельок. Стикаючись з робочою рідиною, вони охолоджуються з великою швидкістю (біля 10^9 К/с). Як правило, високодисперсні порошки, одержані цією метою, складаються із двох фракцій — нанорозмірної 10–50 нм (за рахунок конденсації з парової фази) та високодисперсної — від 0,2 до 5 мкм (за рахунок охолодження з рідкої фази).

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували високоентропійний стоп системи FeNiCoCrCu, хемічний склад якого визначено метою рентгенофлюоресцентної аналізи і представлено в табл. 1.

Структуру стопу та порошків після електроіскрового диспергування в різних середовищах досліджували рентгеноструктурною

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад стопу системи FeNiCoCrCu.

TABLE 1. Chemical composition of alloy of system FeNiCoCrCu.

№	Хемічний елемент	Концентрація (ат.%)	Концентрація (% мас.)
1	Cu	18,45	20,32
2	Ni	20,19	20,60
3	Co	20,67	21,02
4	Fe	20,86	20,19
5	Cr	19,83	17,87

методом з використанням дифрактометра «ДРОН-3М» та $\text{CoK}\alpha$ -випромінювання. Для опису профілів дифракційного відображення використовували функцію псевдо-Фойгта:

$$V(\theta) = A_V \left[c \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(\theta - \theta_0)^2 + w^2} + (1 - c) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w}} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(\theta - \theta_0)} \right], \quad (1)$$

яка є суперпозицією функції Лоренца (перший доданок) і Гауса (другий доданок). В (1) c — відносний внесок функції Лоренца, A_V — площа дифракційного піку, θ_0 — положення максимуму функції псевдо-Фойгта та w — значення повної ширини відображення на половині висоти FWHM (full width at half maximum). При проведенні розрахунків приймали згідно [20], що $c \cong 0 \dots 1$ та $w \in \text{FWHM}_{\text{Лоренца}} \cong \text{FWHM}_{\text{Гауса}}$. Таке наближення дало змогу визначити інтенсивність дифракційної лінії згідно [21]

$$h = 2 \frac{A_V}{\pi w}, \quad (2)$$

де h — інтенсивність дифракційної лінії, A_V — її площа та w — значення повної ширини відображення на половині висоти $\text{FWHM}_{\text{Лоренца}}$. Всі дифрактограми були зняті при однаковій експозиції з кроком $0,05^\circ/\text{с}$.

Мессбауерові спектри одержано на спектрометрі MS1101E в режимі з постійним пришвидшенням. В якості джерела γ -квантів було використано $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Зразками слугувала фольга товщиною 40 мкм для вихідного стану стопу FeNiCoCrCu та порошки після електроіскрового диспергування в різних середовищах. Спектри були збережені в багатоканальному аналізаторі з 512 каналами. Всі спектри були описані за допомогою методи Window [22] з додатковою можливістю відновлення функції розподілу ізомерних зсувів. Калібрування ізомерного зсуву здійснювали відносно металічного α -заліза.

Мікроструктуру порошоків та вихідний стан стопу FeNiCoCrCu досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа SEM JEOL JSM-6490LV.

Температурна залежність магнетної сприйнятливості була виміряна за допомогою індукційної методи на змінному струмі в діапазоні температур від 77–570 К зі швидкістю 3–5 К/хв. Величина магнетного поля і частота складала 400 А/м і 1 кГц, відповідно. Намагнетованість насичення вимірювали в «Державному науково-практичному центрі НАН Білорусі з матеріалознавства» (Інститут фізики твердого тіла та напівпровідників) за допомогою балансної методи Фарадея в магнетному полі 684 кА/м в температурному діапазоні 77–1010 К. Під час вимірювань намагнетованості насичення зразки перебували у вакуумі.

нту, так і з властивостями кристалу була згладжена за допомогою екстраполяційної функції Нельсона–Райлі $\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$.

Дифракційні піки у вихідному стані для стопу FeNiCoCrCu показують утворення простих ГЦК-фаз: γ_1 з параметром ґратниці $a = 0,3579$ нм та другої ГЦК-фази γ_2 з $a = 0,3606$ нм (рис. 2, а, табл. 2). За основу ідентифікації фаз взята робота [23]. Значення параметрів ґратниць ГЦК-фаз γ_1 ($a = 0,358$ нм) та γ_2 ($a = 0,360$ нм) прототипного стопу з роботи [23] добре узгоджуються з параметрами фаз ідентифікованих нами у досліджуваному стопі.

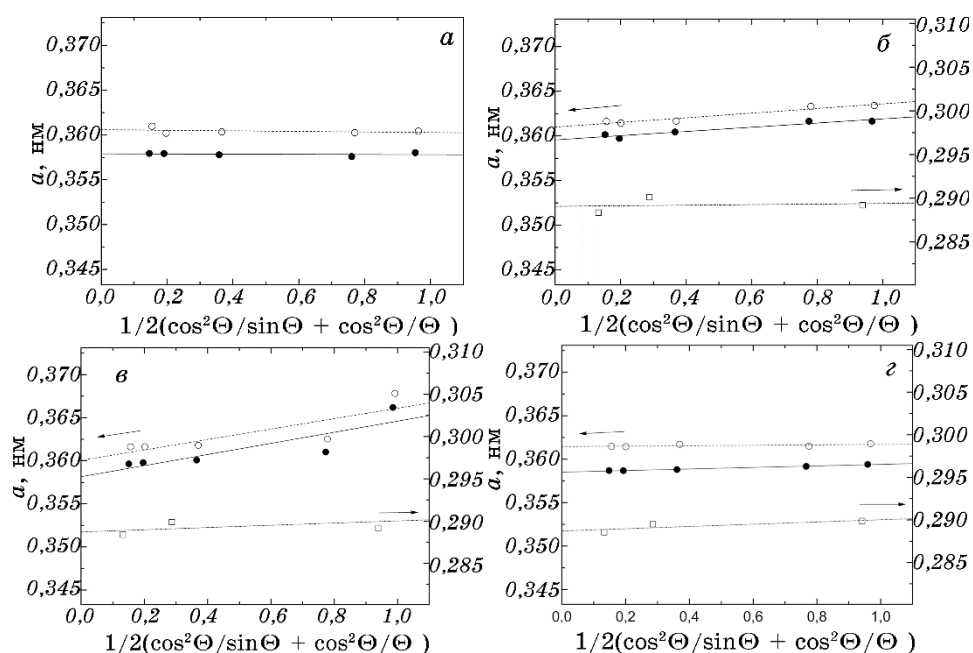


Рис. 2. Визначення параметру ґратниці екстраполяцією на кут 90° з використанням функції Нельсона–Райлі $\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$ для основних фаз

(● — γ_1 , ○ — γ_2 , □ — α) стопу FeNiCoCrCu: у вихідному стані (а) і порошків цього стопу, які одержані в етанолі (б), пропанолі (в) та воді (з).

Fig. 2. Lattice parameter founded by extrapolation to an angle 90° applied Nelson–Riley function $\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$ for base phases (●— γ_1 , ○— γ_2 , □— α)

FeNiCoCrCu alloy: as cast (а) and powders of this alloy produced in ethanol (б), propanol (в), and water (з).

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри ґратниць фаз вихідного стопу FeNiCoCrCu, та порошків, одержаних з цього стопу у різних середовищах.

TABLE 2. Lattice parameter of phases of starting alloy FeNiCoCrCu and powders produced from this alloy in different medium.

Стан	<i>a</i> , нм		
	γ_1	γ_2	α
Вихідний	$0,35790 \pm 0,00015$	$0,36058 \pm 0,00027$	–
Одержано в етанолі	$0,35956 \pm 0,00023$	$0,36099 \pm 0,00023$	$0,28907 \pm 0,00117$
Одержано в пропанолі	$0,35815 \pm 0,00131$	$0,36006 \pm 0,00139$	$0,28895 \pm 0,00097$
Одержано у воді	$0,35851 \pm 0,00003$	$0,36145 \pm 0,00012$	$0,28870 \pm 0,00050$

На дифрактограмі порошку високоентропійного стопу (рис. 1, б), який одержано у середовищі етанолу, крім дифракційних ліній від двох основних ГЦК-фаз — γ_1 та γ_2 чітко ідентифікуються лінії оксидів CuCr_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, CoCr_2O_4 , CoO , CuO та ОЦК-фази (рис. 2, б, табл. 2) з параметром ґратниці $a = 0,2891$, що є наближеною до хрому [25]. Параметер ґратниці ГЦК-фази γ_1 більший на 1,7 пм, а для фази γ_2 більший на 0,4 пм в порівнянні з високоентропійним стопом у вихідному стані (табл. 2). Доля частки ГЦК-фази γ_1 по відношенню до фази γ_2 трохи зменшилась до співвідношення 2:1 у порівнянні з вихідним станом, де вона складає 3:1 (табл. 3).

Рентгенівська аналіза порошку високоентропійного стопу, який одержано у середовищі пропанолу (рис. 1, в), показала, що параме-

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахована інтенсивність вибраних ліній фаз стопу FeNiCoCrCu.

TABLE 3. Calculated intensity some reflections of phases of alloy FeNiCoCrCu.

Стан	<i>h_i</i> , ум. од.								
	γ_1			γ_2			α		
	<i>hkl</i>			<i>hkl</i>			<i>hkl</i>		
	(220)	(311)	(222)	(220)	(311)	(222)	(110)	(211)	(220)
Вихідний	276	193	58	87	68	22	–	–	–
Одержано в етанолі	138	244	136	193	252	40	62	33	35
Одержано в пропанолі	191	287	64	278	321	147	94	52	68
Одержано у воді	421	410	202	109	116	35	56	35	39

Похибка визначення *h* — ±20%.

тер ґратниці ГЦК-фази γ_1 більший на 0,3 нм, а для фази γ_2 менший на 0,5 нм у порівнянні зі стопом FeNiCoCrCu у вихідному стані (табл. 2). На дифрактограмі, що на рис. 1, в, присутні додаткові лінії від оксидів — NiO, Cr₂O₃, CuO, карбідів — Cr₃C₂, (Cr, Co, Ni)₂₃C₆ та ОЦК-фази. Спостерігається превалювання частки ГЦК-фази γ_2 по відношенню до фази γ_1 у співвідношенні 1,5:1 (табл. 3).

Після електроіскрового диспергування високоентропійного стопу у воді параметер ґратниці ГЦК-фази γ_1 більший на 0,00006 нм, а фази γ_2 також більший на 0,00009 нм в порівнянні з вихідним станом (табл. 2). На дифрактограмі, що на рис. 1, з, ідентифіковані додаткові лінії оксидів — CoO, CuO, Cr₂O₃, CuCr₂O₄ та ОЦК-фази. Частка ГЦК-фази γ_1 до фази γ_2 зросла у співвідношенні 4:1 у порівнянні з вихідним станом стопу (табл. 3).

Таким чином, за даними рентгенодифракційної аналізи вплив середовища одержання порошку на параметер ґратниці ГЦК-фаз γ_1

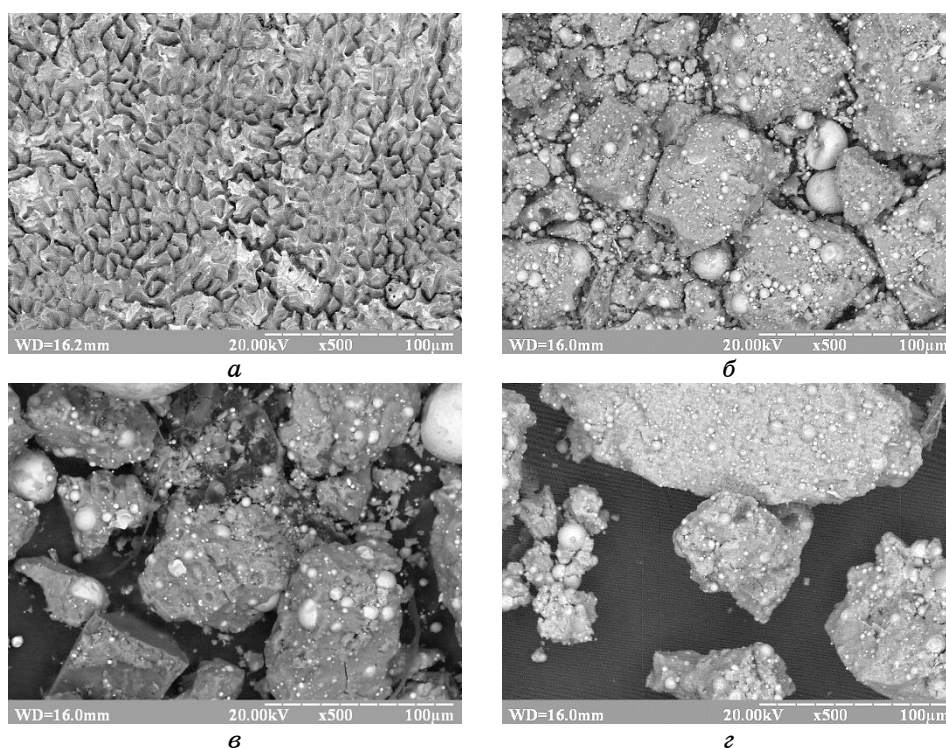


Рис. 3. Мікрофотографії сканувальної електронної мікроскопії стопу FeNiCoCrCu: у вихідному стані (а) і порошків цього стопу, які одержані в етанолі (б), пропанолі (в) та воді (г).

Fig. 3. SEM photomicrographs of alloy FeNiCoCrCu: of starting state (a) and of powders produced from this alloy in ethanol (b), propanol (c) and water (d).

та γ_2 мінімальний у порівнянні з вихідним станом. Тобто, порошок незалежно від середовища, в якому він одержаний, наслідує вихідний високоентропійний стоп FeNiCoCrCu. Крім цього, при електроіскровому диспергуванні високоентропійного стопу у всіх середовищах має місце утворення додаткової ОЦК-фази за параметром ґратниці наближеної до хрому, а у середовищі етанолу та води утворилися різні оксиди, в той же час в пропанолі має місце утворення і оксидів, і карбідів.

Стоп FeNiCoCrCu за даними сканувальної електронної мікроскопії у вихідному литому стані, рис. 3, а, має дендритну структуру, яка стійка до кислотного середовища.

За даними роботи [26] для подібного складу ВЕСу дана структура має області з підвищеною концентрацією Co, Cr та Fe, і міждендритні «легкорозчинні» області, які за даними тієї ж роботи [26] мають підвищену концентрацію Cu. Розмір дендритів у поперечному перерізі складає 10 мкм. Частинки порошку, які одержано електроіскровим диспергуванням стопу FeNiCoCrCu в етанолі, що на рис. 3, б, мають розміри до 5 мкм з вкрапленням невеликої кількості крупних частинок розмірами 18–25 мкм.

Для частинок порошку, які одержано електроіскровим диспергуванням стопу FeNiCoCrCu в пропанолі, що на рис. 3, в, характерний розмір до 5 мкм з вкрапленням невеликої кількості крупних частинок розміром 15–40 мкм. Електроіскрове диспергування високоентропійного стопу у воді (рис. 3, г) привело до утворення порошку з частинками розміром до 5 мкм з вкрапленням невеликої кількості крупних частинок розмірами 15–20 мкм. Всі частинки після електроіскрового диспергування вкраплені в «органічну» стоплену матрицю.

Мессбауерів спектер стопу FeNiCoCrCu у вихідному стані наведено на рис. 4, а і являє собою суперпозицію двох розширених компонент, одна з яких досить інтенсивна і належить до монолінії. Оброблення спектрів за допомогою методи Window [22] з додатковою можливістю відновлення функції розподілу ізомерних зсувів дала можливість одночасно відновити функції розподілу надтонких магнетних полів $P(H)$ та ізомерних зсувів $P(\delta)$. Для спектру стопу у вихідному стані спостерігається дві низькопольові компоненти на кривій $P(H)$ (рис. 4, б): одна інтенсивна парамагнетна з надтонким магнетним полем до 4,6 Тл та друга слабо розщеплена на два піки з надтонкими полями 6,6 та 10,3 Тл, відповідно. Аналіза відновленої функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу у вихідному стані (рис. 4, в) виявила два максимуми зі значеннями положення зсувів $-0,12$ і $-0,02$ мм/с. Таким чином, враховуючи значення ізомерних зсувів для γ -Fe в прототипному стопі [27], аналіза надтонких параметрів Мессбауерових спектрів підтверджує рентгенівські дані про те, що в стопі FeNiCoCrCu у вихідному стані присутні дві ГЦК γ_1 - та

γ_2 -фази.

Після електроіскрового диспергування стопу FeNiCoCrCu в етанолі (рис. 4, *з*) спостерігається більш чітка асиметрія Мессбауєрової монолінії. На кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$ (рис. 4, *д*) спостерігається інтенсивна парамагнетна низькопольова компонента з надтонким магнетним полем до 6,0 Тл та друга компонента, розділена на два піки з надтонкими полями 8,3 та 13,5 Тл, відповідно. Має місце проявлення на кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$ слабо інтенсивних середньопольових компонент. На відновленій функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу після електроіскрового диспергування в ета-

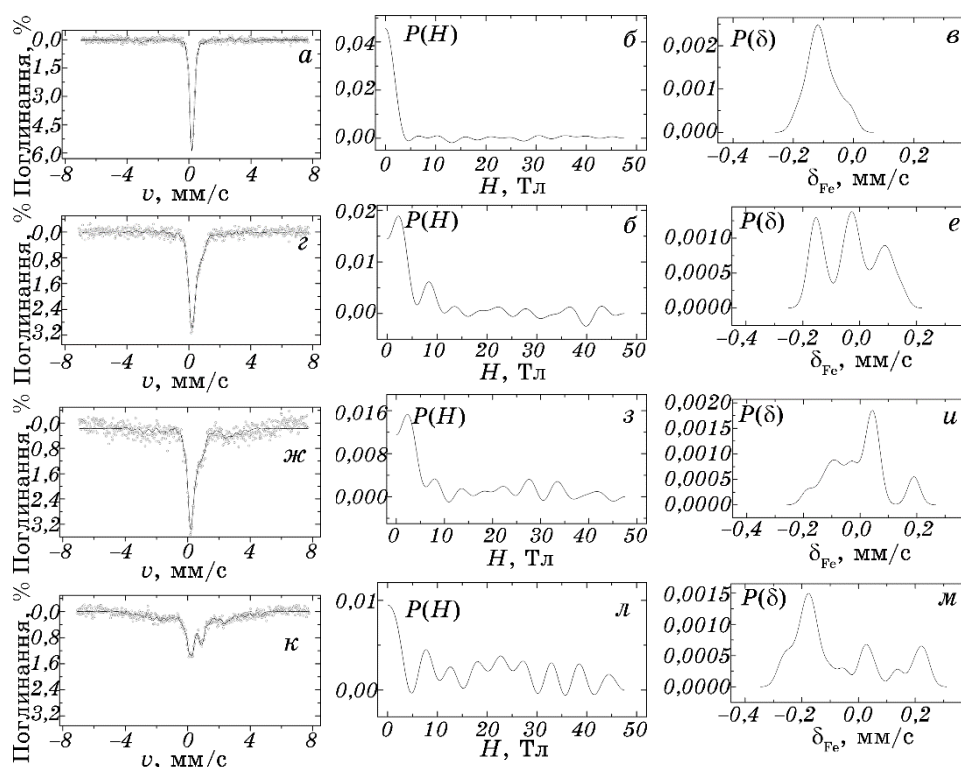


Рис. 4. Мессбауєрові спектри стопу FeNiCoCrCu: у вихідному литому стані (*а*) і порошків, які одержані в етанолі (*з*), пропанолі (*ж*) та воді (*к*); розподіл відновлених функцій надтонких магнетних полів $P(H)$ (*б*, *д*, *з*, *л*) та ізомерних зсувів $P(\delta)$ (*в*, *е*, *и*, *м*) приведено відповідно.

Fig. 4. Mössbauer spectra of alloy FeNiCoCrCu: of the original cast state (*a*) and of powders produced from this alloy in ethanol (*z*), propanol (*ж*) and water (*к*); probability density for the hyperfine field distribution $P(H)$ (*б*, *д*, *з*, *л*) and isomer shift $P(\delta)$ (*в*, *е*, *и*, *м*) given accordingly.

нолі (рис. 4, *e*) спостерігається три максимуми зі значеннями положення зсувів $-0,15$; $-0,03$ та $0,09$ мм/с. Як бачимо, два перших піки відносяться до ГЦК-фаз γ_1 та γ_2 .

Електроіскрове диспергування високоентропійного стопу FeNiCoCrCu в середовищі пропанолу приводить до більшої асиметрії резонансної кривої на Мессбауеровому спектрі (рис. 4, *ж*). На кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$, що на рис. 4, *з*, спостерігається інтенсивна парамагнетна низькопольова компонента з надтонким магнетним полем до 6,2 Тл та друга компонента з надтонким полем 8,0 Тл; компонента з надтонким полем 13,6 Тл зливається з інтенсивними середньопольовими компонентами. На відновленій функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу після електроіскрового диспергування в пропанолі (рис. 4, *и*) спостерігається два максимуми зі значеннями положення $-0,09$ та $-0,03$ мм/с, що відносяться до ГЦК-фаз γ_1 та γ_2 , і ще два максимуми зі значеннями 0,04 та 0,19 мм/с.

Диспергування стопу FeNiCoCrCu у воді привело до розщеплення резонансної кривої на дві монолінії та, в доданок, до появи малоінтенсивних секстетів з низькими значеннями надтонкого магнетного поля на Мессбауеровому спектрі (рис. 4, *к*). На кривій відновленої функції надтонкого магнетного поля $P(H)$ (рис. 4, *л*) спостерігається інтенсивна парамагнетна низькопольова компонента з надтонким магнетним полем до 4,8 Тл та друга компонента з поєднаних двох піків з надтонким полем 7,7 та 12,6 Тл, відповідно. Суттєво проявляють себе на кривій відновленої функції надтонкого магнет-

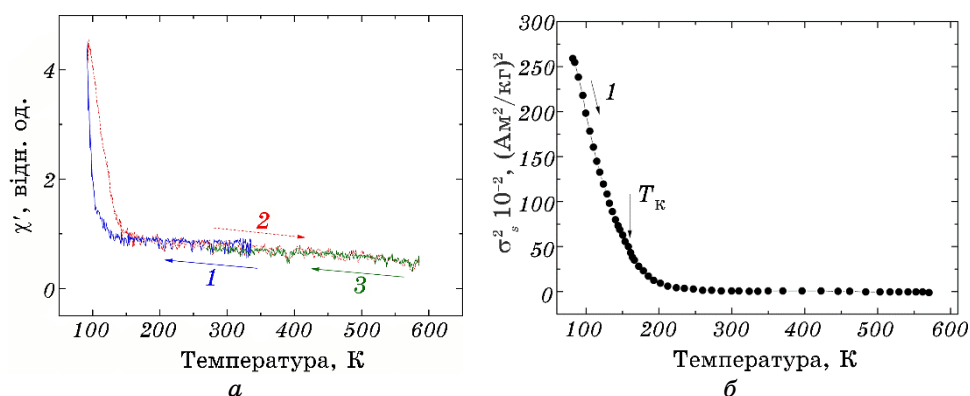


Рис. 5. Залежності магнетної сприйнятливості (*a*) та квадратична залежність намагнетованості насичення (*б*) від температури для стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані.

Fig. 5. Dependencies of magnetic susceptibility (*a*) and quadratic dependence of saturation magnetization (*b*) from the temperature for the alloy FeNiCoCrCu in the original cast state.

ного поля $P(H)$ (рис. 4, л) середньопольові та високопольові компоненти. На відновленій функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$ стопу після електроіскрового диспергування у воді (рис. 4, м) спостерігається два максимуми зі значеннями положення зсуву $-0,18$ та $-0,06$ мм/с, що відносяться до ГЦК-фаз γ_1 та γ_2 , і ще два максимуми зі значеннями зсуву $0,03$ та $0,22$ мм/с.

Таким чином, за даними Мессбауерої спектроскопії при диспергуванні високоентропійного стопу FeNiCoCrCu в середовищі етанолу, пропанолу та води має місце тотожність прояву ГЦК γ_1 - та γ_2 -фаз як за даними аналізу функції надтонкого магнетного поля $P(H)$, так і функції розподілу ізомерних зсувів $P(\delta)$.

На рисунку 5, а наведена крива залежності від температури дійсної частини магнетної сприйнятливості для стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані. Магнетна сприйнятливість в інтервалі температур від 140 до 450 К має незначний підйом за зниженої темпе-

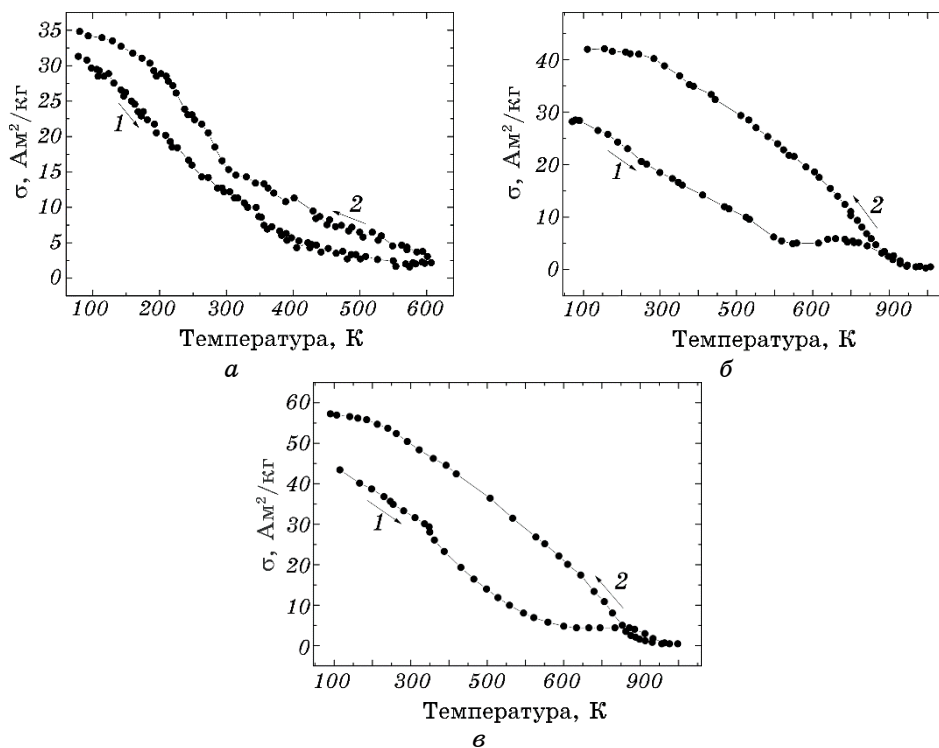


Рис. 6. Залежності намагнетованості насичення від температури порошків стопу FeNiCoCrCu, які одержані в етанолі (а), пропанолі (б) та воді (в).

Fig. 6. Dependences of saturation magnetization on the temperature of alloy powders FeNiCoCrCu produced in ethanol (a), propanol (b) and water (c).

ратури. При подальшому зниженні температури від 140 до 77 К (рис. 5, *a*) на кривій спостерігається незначний спад з подальшим різким зростанням, що може вказувати на магнетний фазовий перехід. Така поведінка магнетної сприйнятливості повторюється і при нагріванні стопу. Разом з тим має місце гістерезис на залежності $\chi'(T)$. Також варто зазначити, що визначення температури Кюрі для даного стопу неможливе через те, що крива не виходить на насичення до нижньої робочої температури установки 77 К (температури кипіння рідкого азоту).

Для підтвердження характеру фазового переходу за низьких температур з урахуванням того, що значне зовнішнє прикладене магнетне поле підвищує температуру Кюрі на 10–65 К [28], були проведені вимірювання температурної залежності намагнетованості насичення для стопу FeNiCoCrCu у вихідному литому стані. За даними квадратичної залежності намагнетованості насичення для стопу FeNiCoCrCu у вихідному стані від температури, яка наведена на рис. 5, *b*, температура Кюрі склала 160 К.

Таким чином, одержані дані свідчать про те, що за кімнатної температури досліджуваний стоп FeNiCoCrCu у вихідному литому стані перебуває в парамагнетному стані, а при зменшенні температури нижче 200 К, відбувається магнетний перехід.

Результати вимірювання температурної залежності намагнетованості насичення порошоків стопу FeNiCoCrCu наведені на рис. 6. Ці рисунки свідчать про те, що криві питомої намагнетованості насичення σ_s при нагріванні і охолодженні виявляють розходження (гістерезис).

При цьому криві, виміряні при охолодженні, ідуть вище кривих, виміряних при нагріванні порошоків. Причину цього розходження можна пояснити, беручи до уваги результати рентгеноструктурних досліджень порошоків у вихідному стані (рис. 1) та після проведення магнетних вимірювань. Як видно із рис. 6, *b* процесі магнетних вимірювань зразки нагрівали до температури ~ 600 К (стоп та порошок, одержаний в етанолі) чи до ~ 1000 К (порошки, одержані у воді та пропанолі). Зміни фазового складу порошоків, які були результатом цього нагрівання, за даними дифракційної аналізи свідчать про те, що після магнетних вимірювань в порошках значно зменшилась кількість оксидів (порошки, одержані у воді та етанолі) та карбідів (порошок, одержаний у пропанолі).

Це явище пов'язане зі термічною нестабільністю та розкладом оксидів і карбідів в високодисперсному стані при нагріванні, яке спостерігалось в порошках заліза та нікелю раніше [29, 30]. Значення питомої намагнетованості заліза, кобальту та нікелю вищі за відповідні значення цих величин для їх оксидів і карбідів, що й приводить до збільшення загальної питомої намагнетованості порошку при нагріванні і наступному охолодженні.

4. ВИСНОВКИ

1. Методом електроіскрового диспергування вперше одержано високодисперсні (до 5 мкм) порошки високоентропійного стопу системи FeNiCoCrCu в різних рідких середовищах (етанол, пропанол та вода).
2. За даними рентгендифракційної аналізи одержані порошки містять в собі переважно ГЦК-фази γ_1 та γ_2 , а також ОЦК-фазу, і прості та складні оксиди після диспергування в етанолі і воді, та спеціальні карбіди після диспергування в пропанолі.
3. Мессбауєрова спектроскопія показала, що при диспергуванні високоентропійного стопу системи FeNiCoCrCu в середовищі етанолу, пропанолу та води має місце тотожність прояву ГЦК γ_1 - та γ_2 -фаз. З характеристики розподілу відновлених функцій надтонких магнетних полів $P(H)$ та ізомерних зсувів $P(\delta)$ для Мессбауєрових спектрів показано, що одержані порошки наслідують фазовий склад литого ВЕСу FeNiCoCrCu.
4. За даними вимірювань температурних залежностей магнетної сприйнятливості та намагнетованості насичення досліджуваний стоп системи FeNiCoCrCu у вихідному литому стані має температуру Кюрі біля 160 К, а за кімнатної температури він перебуває в парамагнетному стані.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, and T. T. Shun, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 1465 (2004).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 2533 (2004).
4. 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).
5. C. J. Tong, M. R. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 1263 (2005).
6. M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, and C. P. Tu, *Mater. Trans.*, **47**: 1395 (2006).
7. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**: 182 (2011).
8. S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Alloys Compd.*, **460**: 253 (2008).
9. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh, J. W. Yeh, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **481**: 768 (2009).
10. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, C. A. Hsieh, S. W. Kao, J. W. Yeh, T. S. Chin, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **477**: 696 (2009).
11. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, J. W. Yeh, S. K. Chen, and S. Y. Chang,

- Mater. Chem. Phys.*, **118**: 354 (2009).
12. S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Mater. Sci.*, **45**: 5158 (2010).
 13. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, S. W. Lee, and K. Niihara, *J. Alloys Compd.*, **495**: 33 (2010).
 14. C. D. Gomez-Esparza, R. A. Ochoa-Gamboa, I. Estrada-Guel, J. G. Cabanas-Morena, J. I. Barajas-Villarruel, A. Arizmendi-Morquecho, J. M. Herrera-Ramirez, and R. Martinez-Sanchez, *J. Alloys Compd.*, **509**: S279 (2011).
 15. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Mater. Sci. Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
 16. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.*, **10**: 534 (2008).
 17. S. Praveen, B. S. Murty, and Ravi S. Kottada, *Mater. Sci. Eng. A*, **534**: 83 (2012).
 18. T. Nagase, Ph. D. Rack, J. H. Noh, and T. Egami, *Intermetall.*, **59**: 32 (2015).
 19. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **4**: 235 (2003).
 20. W. F. I. David, *J. Appl. Crystall.*, **19**: 63 (1986).
 21. D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **44**: 199 (1989).
 22. V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys* (Cambridge: Cambridge International Science Publishing: 2006).
 23. Ch. W. Tsai, Y. L. Chen, M. H. Tsai, J. W. Yeh, T. Ts. Shun, and Sw. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **486**: 427 (2009).
 24. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
 25. № 060694 в базі даних порошкової дифракції у форматі PDF-2.
<http://www.icdd.com>
 26. N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P. K. Liaw, and N. Tsuji, *Metall. Mater. Trans.*, **46A**: 1481 (2015).
 27. N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
 28. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, T. V. Efimova, and A. V. Gorbatov, *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy, NATO Science Series, Math. Phys. Chem.* (Eds. M. Mashlan, M. Miglierini, and P. Schaaf) **94**: 105 (2003).
 29. В. П. Залуцкий, Е. А. Клиндухов, Н. С. Кобзенко, В. И. Патока, А. Е. Перекос, К. В. Чуистов, *Металлофизика*, **13**, № 12: 35 (1991).
 30. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, Т. В. Ефимова, Т. В. Ружицкая, В. П. Залуцкий, В. А. Мельникова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 7: 3 (1999).

REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, and T. T. Shun, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 1465 (2004).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau,

- and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **35A**: 2533 (2004).
4. 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).
 5. C. J. Tong, M. R. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans.*, **36A**: 1263 (2005).
 6. M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, and C. P. Tu, *Mater. Trans.*, **47**: 1395 (2006).
 7. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**: 182 (2011).
 8. S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Alloys Compd.*, **460**: 253 (2008).
 9. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh, J. W. Yeh, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **481**: 768 (2009).
 10. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, C. A. Hsieh, S. W. Kao, J. W. Yeh, T. S. Chin, and S. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **477**: 696 (2009).
 11. Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. W. Tsai, J. W. Yeh, S. K. Chen, and S. Y. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **118**: 354 (2009).
 12. S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Mater. Sci.*, **45**: 5158 (2010).
 13. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, S. W. Lee, and K. Niihara, *J. Alloys Compd.*, **495**: 33 (2010).
 14. C. D. Gomez-Esparza, R. A. Ochoa-Gamboa, I. Estrada-Guel, J. G. Cabanas-Morena, J. I. Barajas-Villarruel, A. Arizmendi-Morquecho, J. M. Herrera-Ramirez, and R. Martinez-Sanchez, *J. Alloys Compd.*, **509**: S279 (2011).
 15. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Mater. Sci. Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
 16. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.*, **10**: 534 (2008).
 17. S. Praveen, B. S. Murty, and Ravi S. Kottada, *Mater. Sci. Eng. A*, **534**: 83 (2012).
 18. T. Nagase, Ph. D. Rack, J. H. Noh, and T. Egami, *Intermetall.*, **59**: 32 (2015).
 19. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. E. Perekos, A. D. Rud, and V. N. Uvarov, *Uspekhi Fiziki Metallov*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
 20. W. F. I. David, *J. Appl. Crystall.*, **19**: 63 (1986).
 21. D. G. Rancourt, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **44**: 199 (1989).
 22. V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys* (Cambridge: Cambridge International Science Publishing: 2006).
 23. Ch. W. Tsai, Y. L. Chen, M. H. Tsai, J. W. Yeh, T. Ts. Shun, and Sw. K. Chen, *J. Alloys Compd.*, **486**: 427 (2009).
 24. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and Ye. O. Svystunov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 7: 987 (2015).
 25. No. 060694 V Bazi Danykh Poroshkovoyi Dyfraktsiyi u Formati PDF-2 (in Ukrainian).
 26. N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P. K. Liaw, and N. Tsuji, *Metall. Mater. Trans.*, **46A**: 1481 (2015).
 27. N. H. Tariq, M. Naem, B. A. Hasan, J. A. Akhter, and M. Siddique, *J. Alloys Compd.*, **556**: 79 (2013).
 28. V. M. Nadutov, Ye. O. Svystunov, T. V. Efimova, and A. V. Gorbato, *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy, NATO Science Series*,

Math. Phys. Chem. (Eds. M. Mashlan, M. Miglierini, and P. Schaaf) **94**: 105 (2003).

29. V. P. Zalutskiy, E. A. Klindukhov, N. S. Kobzenko, V. I. Patoka, A. E. Perekos, and K. V. Chuistov, *Metallofizika*, **13**, No. 12: 35 (1991) (in Russian).
30. K. V. Chuistov, A. E. Perekos, T. V. Efimova, T. V. Ruzhitskaya, V. P. Zalutskiy, and V. A. Melnikova, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **21**, No. 7: 3 (1999) (in Russian).