

PACSnumbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 64.75.Nx, 75.60.Ej, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Jb

## Дослідження процесу розчиноутворення та формування інтерметалевих сполук при механоактивації та відпалі крупнозернистих порошкових сумішей міді з алюмінієм та марганцем

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

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

Методами рентгеноструктурної аналізи та магнетометрії досліджено вплив ультразвукового оброблення (УЗО) у кульовому млині на фазово-структурні характеристики та магнетні властивості крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС) міді з алюмінієм і манганом. Показано, що ультразвукове оброблення КЗПС (Cu + Mn, Al) приводить до взаємного розчинення металів, зміни їхнього фазового складу та дисперсності. При цьому розчинення металів є тим більшим, чим ширша область їхньої взаємної розчинності на рівноважних діаграмах стану. Крім того, показано, що механоактиваційне оброблення у кульовому млині приводить до значного подрібнення структури та підвищення густини дислокацій. Наступний відпал оброблених ультразвуком КЗПС показав, що на дифрактограмах, крім ліній від твердих розчинів, з'являються лінії від чистих металів, що свідчить про початок переходу порошкових систем до рівноважного стану. Концентрації Алюмінію, Мангану та Купруму в КЗПС, а також розміри ОКР при відпалах майже не змінюються в порівнянні з вихідними.

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

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

Citation: V. M. Nadutov, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, V. Z. Voinash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskiy, T. G. Kabantsev, and N. O. Piskun, Study of Process of Formation of Solid Solutions and Intermetallic Compounds at Mechanical Activation and Annealing of Coarse-Grained Powder Blends of Copper with Aluminum and Manganese, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1093–1111 (2018), DOI: 10.15407/mfint.40.08.1093.

дними значеннями (після УЗО), що свідчить про достатньо високу термічну стійкість КЗПС, оброблених в ультразвуковому млині. На нашу думку, це може бути зумовлено наявністю на поверхні частинок оксидних оболонок, які можуть істотно гальмувати дифузійні процеси. Рівноважні ферромагнетні фази  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  та  $\text{MnAl}$  відсутні в КЗПС  $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$  та  $\text{Mn} + \text{Al}$ , що може бути пов'язано з наявністю у порошкових сумішах оксидів металів і з впливом розмірного чинника.

**Ключові слова:** грубодисперсні порошки, ультразвукове розмелювання, магнетні властивості, рентгеноструктурна аналіза, магнетометрія.

Influence of ultrasonic treatment (UST) in ball mill on structure–phase characteristics and magnetic properties of coarse-grained powder mixtures (CGPM) of copper with aluminium and manganese is studied by X-ray analysis and magnetic methods. As shown, UST of the (Cu + Mn, Al) CGPM results in mutual dissolution of metals, change of phase state and dispersity. Dissolution of metals depends on width of mutual solubility region on equilibrium state diagrams. Mechanical activation treatment in ball mill results in considerable grinding of structure and in dislocation density increasing. After annealing of CGPM fabricated by UST, additional lines of poor metals appear in X-ray diffractogram that points to beginning of powder-systems' transition into equilibrium state. Concentrations of aluminium, copper and manganese in CGPM as well as the sizes of coherent scattering regions do not practically change that indicates a high thermal stability of CGPM fabricated in ultrasonic mill. As supposed, these peculiarities may be conditioned by presence of oxide coatings, which inhibit diffusion processes. Equilibrium ferromagnetic phases of  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  and  $\text{MnAl}$  are absent in the  $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$  and  $\text{Mn} + \text{Al}$  CGPM that may be connected with the presence of metal oxides in powder mixtures and with influence of size factor.

**Key words:** coarse-grained powders, ultrasonic milling, magnetic properties, X-ray structural analysis, magnetometry.

Методами рентгеноструктурного аналізу і магнітометрії дослідовано вплив ультразвукової обробки (УЗО) в шаровій мельниці на фазово-структурні характеристики і магнітні властивості крупнозернистих порошкових смесей (КЗПС) міді з алюмінієм і марганцем. Показано, що ультразвукова обробка КЗПС (Cu + Mn, Al) приводить до взаємному розчиненню металів, зміні їх фазового складу і дисперсності. При цьому розчинення металів тим більше, чим ширше область їх взаємної розчинимості на рівноважних діаграмах стану. Крім цього, показано, що механоактиваційна обробка в шаровій мельниці приводить до значительному измельченню структури і підвищенню щільності дислокацій. Наступний отжиг оброблених ультразвуком КЗПС показав, що на дифрактограмах, крім ліній твердих розчинів, з'являються лінії чистих металів, що свідчить про початок переходу порошкових систем в рівноважне стан. Концентрації алюмінію, марганця і міді в КЗПС, а також розміри ОКР при отжигах майже не змінюються порівняно з початковими значеннями (після УЗО), що свідчить про достатньо високу термічну стійкість КЗПС, оброблених в ультразвуковій мельниці. По нашому мнению, це може бути

обумовлено наявністю на поверхні частинок оксидних оболонок, які можуть суттєво затримувати дифузійні процеси. Рівноважні ферромагнетні фази  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  і  $\text{MnAl}$  відсутні в КЗПС  $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$  і  $\text{Mn} + \text{Al}$ , що може бути пов'язано з наявністю в порошкових сумісях оксидів металів і з впливом розмірного фактора.

**Ключеві слова:** крупнодисперсні порошки, ультразвукової розмол, магнетні властивості, рентгеноструктурний аналіз, магнітометрія.

*(Отримано 18 січня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Стопи міді з алюмінієм, цинком, оловом, манганом 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 групи заліза ( $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  та  $\text{Ni}$ ) останнім часом викликають значний інтерес у науковців і технологів у зв'язку із їхніми часто унікальними магнетними та електричними властивостями [3]. Особливості фізичних властивостей таких матеріалів, як правило, зумовлені тим, що вони являють собою неупорядковані тверді розчини або містять в собі системи ферромагнетних частинок, хаотично або певним чином розподілених в материнській мідній матриці [3, 4].

Для створення нових конструкційних і магнетних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками часто використовують методи, що базуються на інтенсивній механічній дії на оброблюваний матеріал. Однією з таких метод є метода механічного стоплення або механоактиваційного оброблення у кульових млинах різного типу. При використанні цієї методи було одержано матеріали в різних структурних і фазових станах: пересичені тверді розчини, інтерметаліди, квазикристали, аморфні фази та ін.

Виходячи з цього, у нашій роботі було поставлено за мету дослідити вплив механоактиваційного оброблення у кульовому млині на фазово-структурні характеристики та магнетні властивості порошкових сумішей міді з алюмінієм та манганом. При цьому стоп  $\text{Cu-Mn}$  цікавий тим, що у ньому в певному інтервалі концентрацій формується незвичайний магнетний стан, який одержав назву спінове скло [5].

У стопах  $\text{Cu-Mn-Al}$  та  $\text{Mn-Al}$  за певних умов можна сформувати систему ферромагнетних частинок в немагнетній матриці, розміри і характер розподілу яких в матриці істотно впливає на магнетні властивості матеріалу в цілому [3]. Систему  $\text{Cu-Al}$ , яка не містить в собі перехідних феро- чи антиферромагнетних мета-

лів, було взято за еталон.

## 2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами досліджень у даній роботі були крупнозернисті порошкові суміші (КЗПС) міді з алюмінієм, залізом, кобальтом та манганом. Крупнозернисті порошкові суміші виготовляли із механічно подрібнених порошків міді (розмір частинок — 50 мкм), мангану (розмір частинок — 60 мкм), алюмінію (розмір частинок — 30 мкм). Для досягнення максимального ефекту розчиноутворення та полегшення його виявлення концентрації компонентів у використаних зразках було вибрано рівними за виключенням стопу  $\text{Cu} + 13\%$  мас.  $\text{Mn} + 12\%$  мас.  $\text{Al}$ , хемічний склад якого було вибрано саме таким для можливості порівняння одержаних в даній роботі результатів з результатами, одержаними на масивних матеріялах та швидко загартованих стрічках [3].

Крупнозернисті порошкові суміші готували із вихідних крупнозернистих порошків розмішуванням у дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т та наступним висушуванням при кімнатній температурі. Ультразвукове оброблення порошкових сумішей проводили в так званому ультразвуковому млині, що являє собою кульовий млин, у робочу камеру якого вводили ультразвукові коливання [6, 7]. Крім цього, робочу камеру млина поміщали в магнетне поле соленоїда напруженістю 40 кА/м. У роботах [8–11] було показано, що така комбінована дія істотно пришвидшує кінетику дифузійних процесів і твердофазних реакцій в оброблюваних матеріялах і уможливорює значно скоротити час механічного оброблення. Відпал КЗПС проводили в інтервалі температур 200, 300, 400 і 500°C протягом 1 години в атмосфері аргону.

Для дослідження морфологічних особливостей структури вихідних порошків та порошкових сумішей було використано сканувальний електронний мікроскоп NeoScope ISM-5000 фірми JEOL. Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 в кобальтовому випромінненні. Розміри областей когерентного розсіяння (ОКР) визначали за розширенням рентгенівських ліній на дифрактограмах за формулою Селякова–Шеррера [12, 13]. Фазову аналізу здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґратниць розраховували за формулою Вульфа–Брегґа з похибкою  $\pm 0,00005$  нм. Магнетні вимірювання питомої намагнетованості насичення проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м при кімнатній температурі з похибкою  $\pm 1$  А·м<sup>2</sup>/кг. Концентрації розчинених металів вираховували за значеннями парамет-

рів ґратниці вихідних компонент та твердого розчину виходячи з того, що параметри ґратниці бінарних твердих розчинів металів часто в першому наближенні змінюються лінійно, залежно від концентрації компонентів (Веґардове правило) [14, 15]. Цю методику детально описано в роботі [16].

Дійсно, параметри ґратниці бінарних твердих розчинів металів часто у першому наближенні змінюються лінійно, залежно від концентрації компонент (Веґардове правило) [14, 15]:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1) c_2 = a_1 + (a_2 - a_1)(1 - c_1),$$

де  $a$ ,  $a_1$  і  $a_2$  — параметри ґратниць твердого розчину й обох компонентів, а  $c_1$  і  $c_2$  — концентрації компонентів в атомних долях.

Це припущення уможливорює одержати для концентрації одного з компонентів твердого розчину, наприклад, другого, формулу:

$$c_2 = (a - a_1)/(a_2 - a_1).$$

В нашому випадку вона дає:  
для стопів Cu–Al

$$c_{Al} = (a - a_{Cu})/(a_{Al} - a_{Cu}) = 3,91 \cdot 10^3(a - a_{Cu}), \text{ ат.}\%, \quad (1)$$

для стопів Cu–Mn

$$c_{Mn} = (a - a_{Cu})/(a_{Mn} - a_{Cu}) = 4,63 \cdot 10^3(a - a_{Cu}), \text{ ат.}\%, \quad (2)$$

для стопів Mn–Al

$$c_{Al} = (a - a_{Mn})/(a_{Al} - a_{Mn}) = 5,35 \cdot 10^3(a - a_{Mn}), \text{ ат.}\%, \quad (3)$$

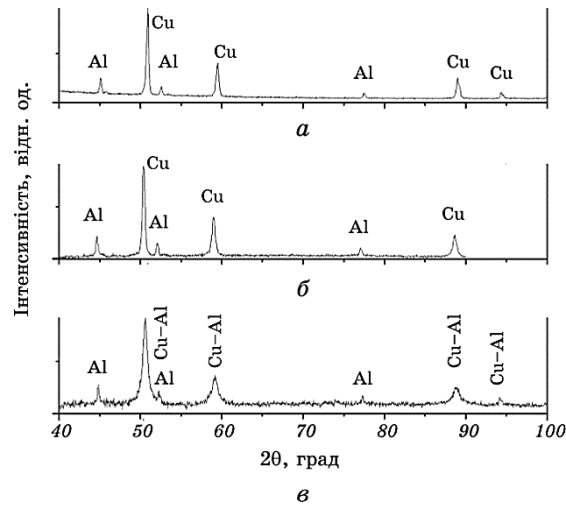
де  $a_{Al}$ ,  $a_{Cu}$  і  $a_{Mn}$  — параметри ґратниць алюмінію, міді та мангану, а  $c_{Al}$ ,  $c_{Cu}$  і  $c_{Mn}$  — їхні концентрації у твердих розчинах відповідно.

Значення параметрів ґратниць взято із довідника [15].

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

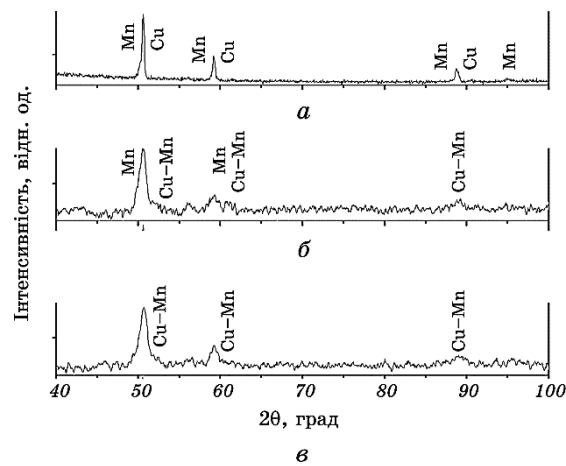
Результати рентгеноструктурних досліджень та магнетних вимірювань КЗПС після УЗО протягом різного часу представлено на рис. 1–6. Наведені результати свідчать про те, що в КЗПС після УЗО спостерігаються чотири дифракційних ефекти [8]: розширення ліній на дифрактограмах та їх кутове зміщення, зменшення інтенсивності ліній або навіть повне їх зникнення зі спектру. Всі ці чотири ефекти є свідченням взаємного розчинення компонентів і формування в матеріалі твердих розчинів [8]. І всі ці ефекти можна спостерігати на наших дифрактограмах.

Так, розширення ліній та зменшення їх інтенсивности спостерігаються на всіх наведених дифрактограмах. Їх зміщення видно на дифрактограмах КЗПС Cu + Mn та Cu + Mn + Al (рис. 2 і 3), а по-



**Рис. 1.** Дифрактограми КЗПС (Cu + Al) у вихідному стані (а) та після УЗО протягом 10 (б) та 20 (в) годин.

**Fig. 1.** Diffraction patterns of Cu + Al coarse-grained powder blends in initial state (a) and after ultrasonic milling for 10 (б) and 20 (в) hours.

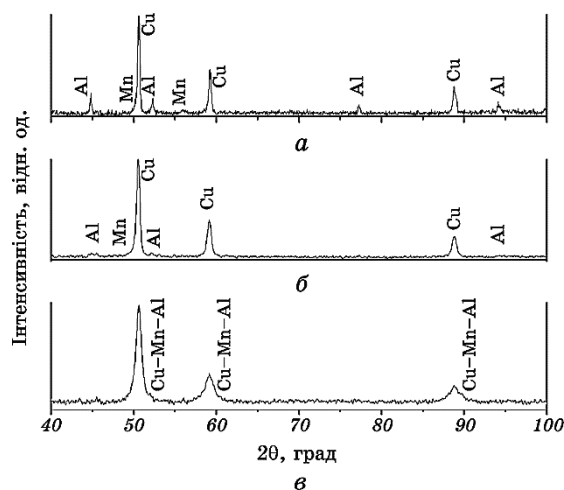


**Рис. 2.** Дифрактограми КЗПС (Cu + Mn) у вихідному стані (а) та після УЗО протягом 5 (б) та 10 (в) годин.

**Fig. 2.** Diffraction patterns of Cu + Mn coarse-grained powder blends in initial state (a) and after ultrasonic milling for 5 (б) and 10 (в) hours.

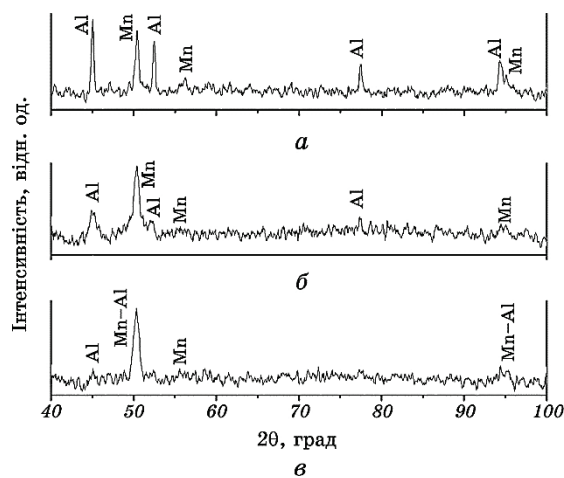
вне зникнення ліній алюмінію та мангану — на дифрактограмі КЗПС Cu + Mn + Al (рис. 3).

Ці експериментальні факти свідчать, що в КЗПС Cu + Mn + Al



**Рис. 3.** Дифрактограми КЗПС (Cu + Mn + Al) у вихідному стані (а) та після УЗО протягом 10 (б) та 20 (в) годин.

**Fig. 3.** Diffraction patterns of Cu + Mn + Al coarse-grained powder blends in initial state (a) and after ultrasonic milling for 10 (б) and 20 (в) hours.



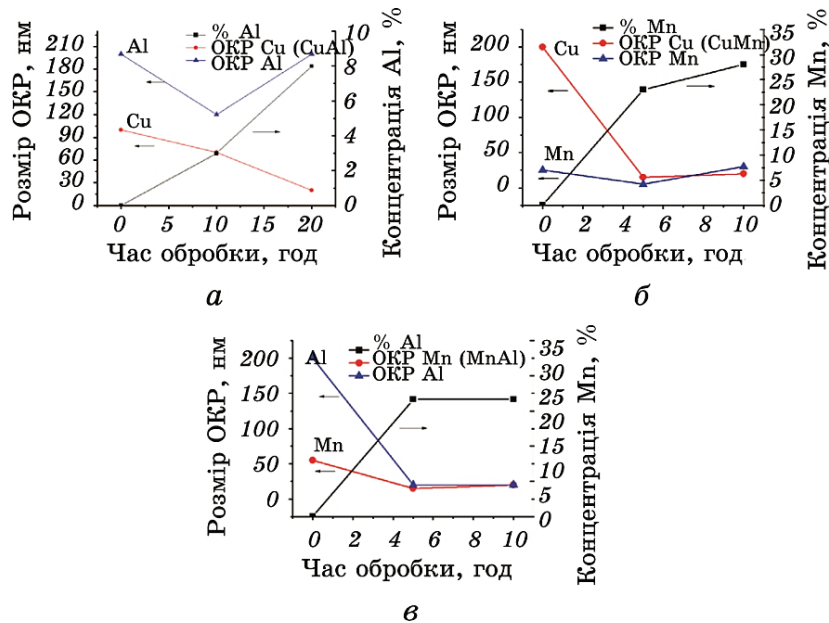
**Рис. 4.** Дифрактограми КЗПС (Mn + Al) у вихідному стані (а) та після УЗО протягом 5 (б) та 10 (в) годин.

**Fig. 4.** Diffraction patterns of Mn + Al coarse-grained powder blends in initial state (a) and after ultrasonic milling for 5 (б) and 10 (в) hours.

при УЗО відбувається повне розчинення алюмінію та мангану в міді — процес розчиноутворення в цій системі іде до кінця, в той час як в трьох інших системах він не завершується в повній мірі.

Сказане підтверджують результати рентгенівської фазової аналізи. Очевидним результатом УЗО є також зростання дисперсності майже всіх фазових складових у всіх КЗПС (рис. 5).

Прямим свідченням процесів розчиноутворення в КЗПС при УЗО є також зміщення ліній на дифрактограмах, обумовлене змінами параметрів кристалічних ґратниць компонентів. За цими змінами параметрів можна за формулами (1)–(3) розрахувати концентрацію металів, що розчиняються [16]. Результати цих розрахунків наведено на рис. 5 (розрахунки не проведено лише для системи Cu + Mn + Al у зв'язку з тим, що один з компонентів (Al) збільшує параметр ґратниці міді, а другий (Mn) зменшує) і свідчать про те, що найбільш значний ефект розчиноутворення спостерігається для системи Cu–Mn, яка має широку область взаємної розчинності на діаграмі стану [15].



**Рис. 5.** Залежності розмірів ОКР твердих розчинів Cu–Al (а), Cu–Mn (б) і Mn–Al (в) та концентрації алюмінію (а, в) та мангану (б) у відповідних твердих розчинах від часу УЗО.

**Fig. 5.** Dependences of size of areas of coherent scattering of solid solution CuAl (a), CuMn (б) and MnAl (в) and concentrations of aluminium (a, в) and manganese (б) in coarse-grained powder blends on duration of ultrasonic milling.



Так, концентрація мангану в міді в цій системі після 10 годин УЗО наближається до 30%. Значно менше алюмінію розчиняється

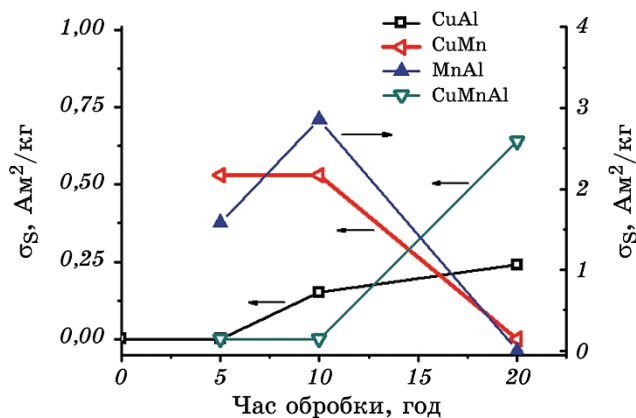


Рис. 6. Питова намагнетованість насичення  $\sigma_s$  КЗПС (Cu + Mn, Al) після УЗО в КМ.

Fig. 6. Specific saturation magnetization  $\sigma_s$  of Cu + Mn + Al coarse-grained powder blends after ultrasonic milling.

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад і параметр ґратниці Cu та Mn в різних КЗПС у вихідному стані (УЗО, 10 год.) та після наступних відпалів (1 год.).

TABLE 1. Phase compositions and lattice parameters  $a$  of copper and manganese in different coarse-grained powder blends in the milled state (after ultrasonic milling for 10 h) and subsequent annealing for 1 h.

Оброблення	Система Cu-Al			Система Cu-Mn		Система Mn-Al		
	Фазовий склад, %	ОКР, нм	$a_{Cu}$ , нм	Фазовий склад, %	$a_{Cu}$ , нм	Фазовий склад, %	ОКР, нм	$a_{Cu}$ , нм
Вихідний стан	Cu-Al-81	20	0,3621	Cu-Mn-1000	0,3626	Mn-Al-100	20	0,8959
	Cu <sub>2</sub> O-19	3,5	-					
200°C	Cu-Al-85	25	0,3622	Cu-Mn-95	0,3624	Mn-Al-100	20	0,8948
	Cu <sub>2</sub> O-15	10	-	$\alpha$ -Mn-5	-			
	Al-сліди	-	-					
300°C	Cu-Al-95	30	0,3623	Cu-Mn-85	0,3623	Mn-Al-100	40	0,8942
	Cu <sub>2</sub> O-5	5	-	$\alpha$ -Mn-15	-			
400°C	Cu-Al-98	30	0,3624	Cu-Mn-82	0,3621	Mn-Al-40	45	0,8928
	Cu <sub>2</sub> O-2	-	-	MnO-17	-	MnO-60	20	-
				$\alpha$ -Mn-1	-			
500°C	Cu-Al-98	30	0,3624	Cu-Mn-80	0,3621	Mn-Al-25	-	0,8884
	Cu <sub>2</sub> O-1	-	-	MnO-20	-	MnO-75	-	-
	Al-1	-	-					

ся в КЗПС Cu + Al та Mn + Al — лише  $\approx 10\%$ , яким відповідають дещо вужчі області взаємної розчинності елементів на діаграмах стану [15]. Разом з тим, варто зазначити, що УЗО уможливило значно розширити області взаємного розчинення компонентів. Це стає очевидним, якщо порівняти результати розрахунків концентрації компонентів при їх взаємному розчиненні, наведені в табл. 1 і 2, з діаграмами стану досліджених систем [15].

Кілька слів щодо впливу УЗО КЗПС (Cu + Mn, Al) на їх магнетні властивості. Результати відповідних магнетних вимірювань наведено на рис. 6. Ці результати свідчать про те, що УЗО не приводить до істотних змін магнетних властивостей КЗПС, які у вихідному стані звичайно немагнетні, бо не містять в собі феромагнетних металів. Розрахунок на те, що УЗО приведе до формування в КЗПС феромагнетних фаз не виправдався. Очевидно це пов'язано з процесами розчиноутворення та значним окисненням КЗПС при УЗО і відповідним значним зменшенням концентрації мангану і алюмінію в твердих розчинах, котрі беруть участь у формуванні феромагнетних фаз. Така зміна концентрації алюмінію і мангану може спричинити вихід концентрації твердого роз-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Фазовий склад, дисперсність та параметер ґратниці Al в КЗПС (Cu + Mn + Al) у вихідному стані (УЗО, 10 год.) та наступних відпалів.

**TABLE 2.** Phase composition, dispersity, lattice parameter of Al in Cu + Mn + Al coarse-grained powder blends in the milled state (after ultrasonic milling for 10 h) and subsequent annealing (for 1 h) at different temperatures.

Оброблення	Фазовий склад, %		Розміри ОКР, нм	Параметер ґратниці, нм
Вихідний стан	Cu-Mn-Al	95	22	0,4044
	Al	1	—	—
	Cu <sub>2</sub> O	4	—	—
200°C, 1 година	Cu-Mn-Al	87	24	0,4048
	Al	3	—	—
	Cu <sub>2</sub> O	10	—	—
300°C, 1 година	Cu-Mn-Al	95	27	0,4048
	Al	2	—	—
	Mn	3	—	—
400°C, 1 година	Cu-Mn-Al	87	29	0,4048
	Al	5	—	—
	Mn	8	—	—
	MnO	—	—	—
	$\alpha$ -Mn	—	—	—
500°C, 1 година	Cu-Mn-Al	95	23	0,4048
	MnO	5	—	—

чину за межі куполу розчинності в однофазну область діаграми стану, де формування вказаних вище феромагнетних фаз уже може бути термодинамічно не вигідним.

Таким чином, незначне збільшення питомої намагнетованості насичення в КЗПС з ростом тривалості УЗО скорше за все зумовлене не утворенням феромагнетних фаз  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  та  $\text{MnAl}$ , а домішкою заліза, яка входить до складу конструктивних елементів млина і потрапляє в КЗПС під час розмелювання. На користь цього припущення свідчить поява незначної намагнетованості в КЗПС  $\text{Cu} + \text{Al}$  після УЗО протягом 10 і 20 годин, хоча вона не містить в собі феромагнетних металів, і згідно з діаграмою стану для цієї системи феромагнетні фази в ній не формуються [15].

Варто зазначити, що фазово-структурний стан, який формується в КЗПС в процесі УЗО, є нестабільним при низьких температурах і має переходити до рівноважного стану при нагріванні (нагрівання потрібне для інтенсифікації дифузійних процесів).

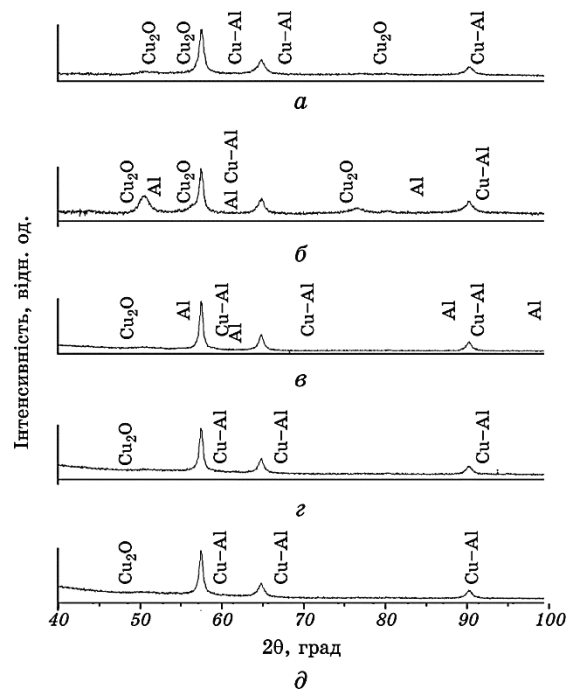
Такий перехід може супроводжуватись формуванням в КЗПС, що містять в собі манган, феромагнетних фаз, які при низьких температурах (менших за  $700^\circ\text{C}$ ) є рівноважними в масивних матеріалах. У зв'язку з цим цікаво дослідити зміни структури та фазового складу КЗПС міді з алюмінієм та манганом, сформованих УЗО, при їх наступних відпалах в області температур  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  та їх вплив на магнетні властивості. Таким чином, перед проведенням відпалів всі КЗПС було оброблено в ультразвуковому кульовому млині протягом 10 годин при кімнатній температурі, після чого вони були послідовно відпалені при температурах 200, 300, 400 і  $500^\circ\text{C}$  протягом 1 години.

На рисунках 7–12 і в табл. 1, 2 наведено результати рентгеноструктурних досліджень і магнетних мірянь КЗПС ( $\text{Cu} + \text{Mn}, \text{Al}$ ), оброблених ультразвуком і відпалених при різних температурах.

Проведені дослідження свідчать, що структура та фазовий склад КЗПС при відпалах ведуть себе належним чином: на дифрактограмах, крім ліній від твердих розчинів і їх оксидів, з'являються й лінії чистих металів, що означає початок переходу порошкових систем до рівноважного стану. Детально результати рентгеновських досліджень викладено в табл. 1 і 2 та на рис. 11.

Із таблиць видно, що кількість твердорозчинних фаз в КЗПС дещо зменшується за рахунок збільшення кількості металевих фаз і особливо за рахунок появи оксидів. Особливо різко збільшується кількість оксиду  $\text{MnO}$  при відпалах в КЗПС  $\text{Mn} + \text{Al}$  — після відпалу при  $500^\circ\text{C}$  протягом 1 години його кількість сягає 75%! Також достатньо багато (20%) містить в собі після такого ж відпалу КЗПС  $\text{Cu} + \text{Mn}$ . Кількість оксидів алюмінію та міді в КЗПС після відпалів також не перевищує 20%.

Цікаво, що концентрація алюмінію, мангану і міді в КЗПС при

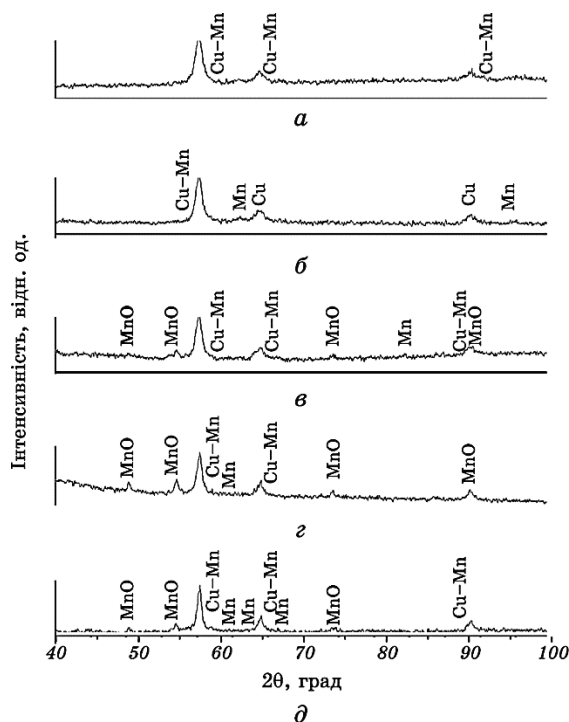


**Рис. 7.** Дифрактограми КЗПС (Cu + Al), після УЗО протягом 20 год. (а) та після відпалів протягом 1 год. при 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) і 500°C (д).

**Fig. 7.** Diffraction patterns of Cu + Al coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 20 h (a) and after annealing for 1 h at 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) and 500°C (д).

відпалах майже не змінюється в порівнянні із вихідною (після УЗО) (рис. 11), що свідчить про достатньо високу термічну стійкість КЗПС в обробленому ультразвуком стані. Як видно із тих же таблиць, незначних змін при відпалах зазнають також розміри ОКР. Можна відзначити, що лише розмір ОКР твердого розчину MnAl зростає вдвічі за умов відпалу при 500°C (рис. 11). На нашу думку така досить слабка реакція концентрації та розмірів ОКР на нагрівання КЗПС може бути обумовлена наявністю на поверхні частинок оксидних оболонок, які можуть істотно гальмувати дифузійні процеси [17].

Варто також звернути увагу на відсутність на дифрактограмах ліній рівноважних феромагнетних фаз  $Cu_2MnAl$  та  $MnAl$  [3, 4]. Як уже згадувалося, це може бути пов'язано з наявністю в порошкових сумішах оксидів металів, зокрема мангану, що приводить до істотної зміни концентрації алюмінію та мангану в твердих розчинах і її виходу за межі куполу розчинності в однофазну область діаграми стану.

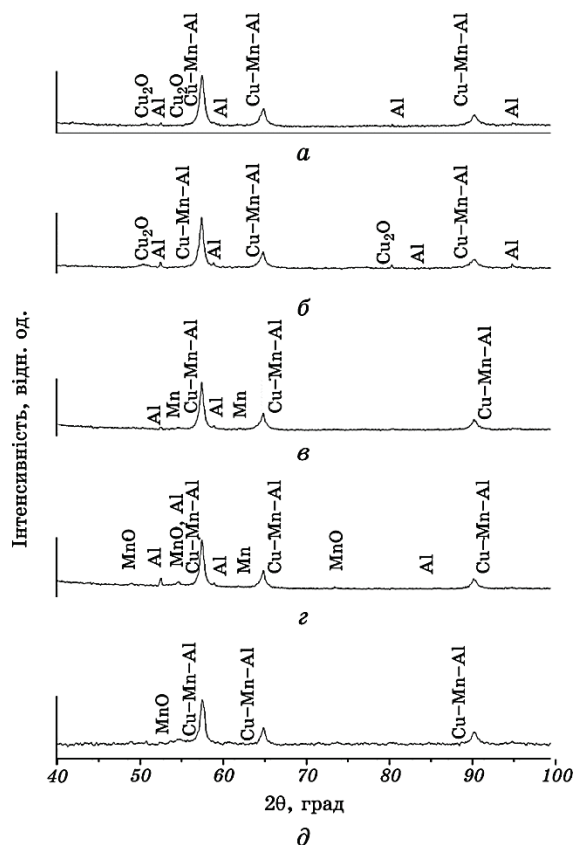


**Рис. 8.** Дифрактограми КЗПС (Cu + Mn), після УЗО протягом 15 год. (а) та після відпалів протягом 1 год. при 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) і 500°C (д).

**Fig. 8.** Diffraction patterns of Cu + Mn coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 15 h (a) and after annealing for 1 h at 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) and 500°C (д).

Ще однією причиною може бути вплив розмірного чинника, дія якого може привести до значного зміщення ліній рівноваги на діаграмах стану настільки, що це робить термодинамічно не вигідним формування в КЗПС вказаних кристалічних фаз, рівноважних в масивних матеріялах при цих умовах [18–20].

Варто також звернути увагу на відсутність на дифрактограмах ліній рівноважних феромагнетних фаз  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  та  $\text{MnAl}$  [3, 4]. Як уже згадувалося, це може бути пов'язано з наявністю в порошкових сумішах оксидів металів, зокрема мангану, що приводить до істотної зміни концентрації алюмінію і мангану в твердих розчинах і її виходу за межі куполу розчинності в однофазну область діаграми стану. Ще однією причиною може бути вплив розмірного чинника, дія якого може привести до значного зміщення ліній рівноваги на діаграмах стану настільки, що це робить термодинамічно не вигідним формування в КЗПС вказаних кристалічних фаз, рівноважних в масивних матеріялах при цих

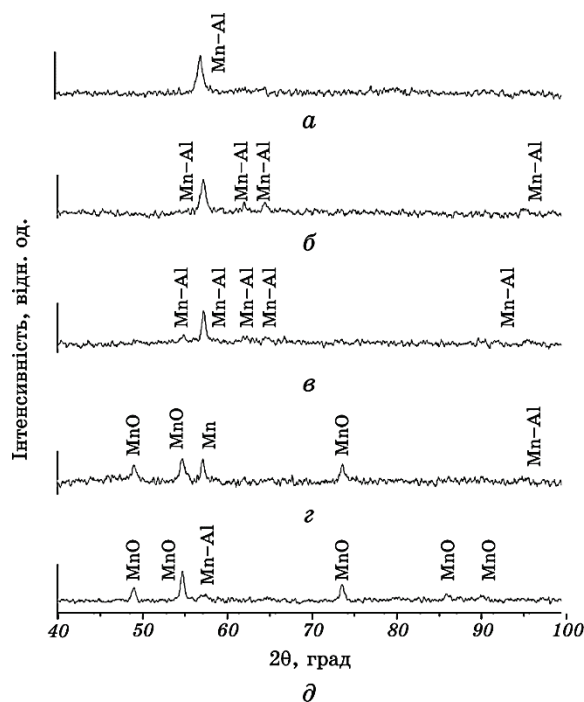


**Рис. 9.** Дифрактограми КЗПС (Cu + Mn + Al), після УЗО протягом 16 год. (а) та після відпалів протягом 1 год. при 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) і 500°C (д).

**Fig. 9.** Diffraction patterns of Cu + Mn + Al coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 16 h (a) and after annealing for 1 h at 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) and 500°C (д).

умовах [18–20].

Не зовсім зрозумілі еволюції відбуваються при відпалах із питомою намагнетованістю насичення  $\sigma_s$  (рис. 12). Так, намагнетованості КЗПС Cu + Al і Mn + Al майже не змінюються при відпалах, намагнетованість КЗПС Cu + Mn спадає, а КЗПС Cu + Mn + Al — зростає в результаті нагрівання. На даний момент прокоментувати ці зміни достатньо важко; для цього потрібні додаткові дослідження. Все ж варто зазначити, що наявність хоча і незначної намагнетованості в КЗПС Cu + Al як у вихідному після УЗО стані, так і після відпалів (рис. 12, крива 1) свідчить про те, що оброблені ультразвуком порошкові суміші містять в собі домішки ферромагнетних металів, в основному заліза, наявність яких може



**Рис. 10.** Дифрактограми КЗПС (Mn + Al), після УЗО протягом 16 год. (а) та після відпалів протягом 1 год. при 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) та 500°C (д).

**Fig. 10.** Diffraction patterns of Mn + Al coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 16 h (a) and after annealing for 1 h at 200°C (б), 300°C (в), 400°C (г) and 500°C (д).

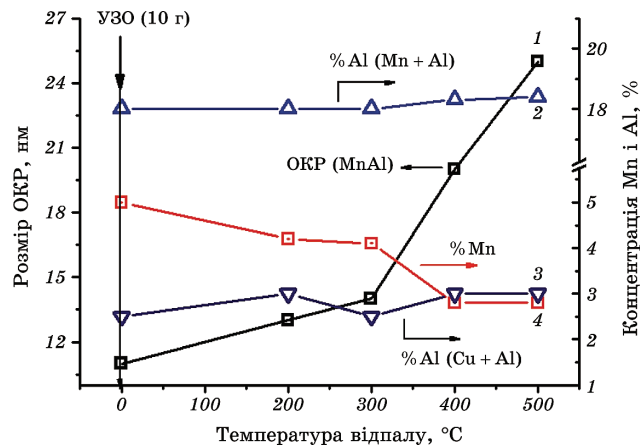
істотно впливати на магнетні властивості КЗПС.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. УЗО КЗПС (Cu + Mn, Al) протягом 10 годин приводить до взаємного розчинення металів, зміни їх фазового складу та дисперсності. При цьому в КЗПС (Cu + Mn + Al) процес розчиноутворення повністю завершується, в інших КЗПС — відбувається лише частково.

2. Взаємна розчинність металів в КЗПС при УЗО часто значно перевищує рівноважні значення. При цьому розчинення металів тим більше, чим ширша область їх взаємної розчинності на рівноважних діаграмах стану.

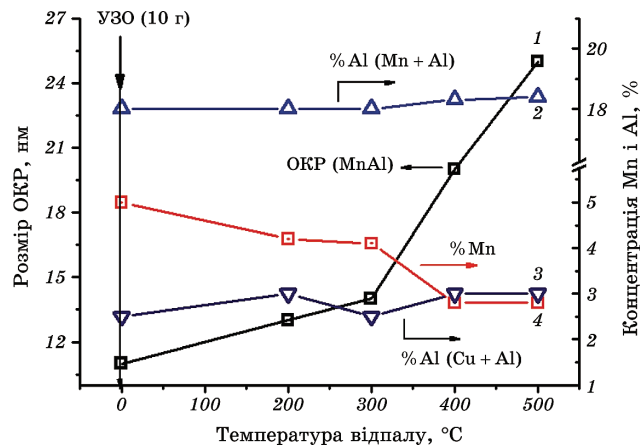
3. УЗО КЗПС не приводить до формування в них феромагнетних фаз, що пов'язано з процесами розчиноутворення та окислення порошоків.



**Рис. 11.** Розмір ОКР твердого розчину Mn–Al (1), концентрація Al (2, 3) та Mn (4) в КЗПС Cu + Al (3), Cu + Mn (1, 4) та Mn + Al (2, 3) після УЗО (10 год.) та наступних відпалів.

**Fig. 11.** Size of areas of coherent scattering of solid solution Mn–Al (1), concentration of Al (2, 3) and Mn (4) in coarse-grained powder blends Cu + Al (3), Cu + Mn (1, 4) and Mn + Al (2, 3) after ultrasonic milling (10 h) and subsequent annealing.

4. Структура та фазовий склад КЗПС при відпалах свідчать про



**Рис. 12.** Питома намагнетованість насичення  $\sigma_s$  КЗПС Cu + Mn, Al: Cu + Al (1), Cu + Mn (2), Mn + Al (3), Cu + Mn + Al (4) і Cu + 13Mn + 12Al (5) після УЗО протягом 10 годин та наступних відпалів.

**Fig. 12.** Specific saturation magnetization  $\sigma_s$  of coarse-grained powder blends Cu + Mn, Al: Cu + Al (1), Cu + Mn (2), Mn + Al (3), Cu + Mn + Al (4) and Cu + 13Mn + 12Al (5) after ultrasonic milling for 10 h and subsequent annealing.



початок переходу порошкових систем до рівноважного стану: на дифрактограмах крім ліній від твердих розчинів з'являються лінії від чистих металів. Крім цього, на дифрактограмах з'являються лінії від оксидів металів, інтенсивність яких збільшується з часом УЗО.

5. Концентрація алюмінію, мангану і міді в КЗПС, а також розміри ОКР при відпалах майже не змінюються в порівнянні із вихідними значеннями (після УЗО), що свідчить про достатньо високу термічну стійкість КЗПС, оброблених в ультразвуковому млині. На нашу думку, це може бути зумовлено наявністю на поверхні частинок оксидних оболонок, які можуть істотно гальмувати дифузійні процеси.

6. Феромагнетні фази  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  та  $\text{MnAl}$ , які формуються в системах  $\text{Cu-Mn-Al}$  та  $\text{Mn-Al}$  згідно з діаграмами стану при нагріванні масивних зразків, відсутні в КЗПС  $\text{Cu} + \text{Mn} + \text{Al}$  та  $\text{Mn} + \text{Al}$ , що може бути пов'язано з наявністю в порошкових сумішах оксидів металів і впливом розмірного чинника.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. П. Гуляев, *Металловедение* (Москва: Металлургия: 1986).
2. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди* (Ред. С. В. Шухарина) (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, *Физика металлов и металловедение*, **51**, № 6: 1127 (1981).
5. К. H. Fisher, *phys. status solidi (b)*, **116**, Iss. 2: 357 (1983).
6. О. В. Козлов, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, *Пристрій для отримання порошкових матеріалів* (Патент України № 59770А, 15.09.2003) (Бюл. № 9, 2003).
7. В. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 43 (2004)
8. A. Calka, D. Wexler, *Nature*, **419**: 147 (2002).
9. M. Zhu, L. Y. Dai, N. S. Gu, B. Cao, and L. Z. Ouyang, *J. Alloys Compd.*, **478**, Iss. 1–2: 624 (2009).
10. Г. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. В. Козлов и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
11. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Г. И. Прокопенко и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1619 (2008).
12. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Издательство МГУ: 1972).
13. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
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. Г. В. Луценко, А. Е. Перекос, А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**, № 6: 73 (2000).
18. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик, *Ультрадисперсные металлические среды* (Москва: Атомиздат: 1967).
19. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы* (Москва: Физматлит: 2001).
20. Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля, *Наноструктурные материалы* (Москва: Академия: 2005).

## REFERENCES

1. A. P. Gulyayev, *Metallovedenie* [Metal Science] (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
2. *Dvoynnye i Mnogokomponentnye Sistemy na Osnove Medi* [Binary and Multicomponent Systems Based on Copper] (Ed. S. V. Shukharin) (Moscow: Nauka: 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, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **51**, No. 6: 1127 (1981) (in Russian).
5. K. H. Fisher, *phys. status solidi (b)*, **116**, Iss. 2: 357 (1983).
6. A. V. Kozlov, B. N. Mordiyuk, and G. I. Prokopenko, *Prystriy dlya Otrymannya Poroshkovykh Materialiv* [The Device for Obtaining Powder Materials] (Patent Ukraine No. 59770A, Sept. 15, 2003) (Bull. No. 9, 2003) (in Ukrainian).
7. B. N. Mordiyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 43 (2004).
8. A. Calka and D. Wexler, *Nature*, **419**: 147 (2002).
9. M. Zhu, L. Y. Dai, N. S. Gu, B. Cao, and L. Z. Ouyang, *J. Alloys Compd.*, **478**, Iss. 1–2: 624 (2009).
10. G. I. Prokopenko, K. V. Chuistov, O. V. Kozlov, A. Ye. Perekos, B. M. Mordiyuk, T. V. Efimova et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 2: 171 (2003) (in Russian).
11. A. E. Perekos, B. N. Mordiyuk, G. I. Prokopenko, T. V. Ruzhitska, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyi, and N. D. Rud, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 12: 1619 (2008) (in Russian).
12. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
13. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Ehlectronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electron-Optic Analysis] (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
14. Ya. S. Umansky and Yu. A. Skakov, *Fizika Metallov* [Physics of Metals] (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. G. V. Lutsenko, A. E. Perekos, and A. M. Gusak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **22**, No. 6: 73 (2000) (in Russian).
  18. I. D. Morokhov, L. I. Trusov, and S. P. Chizhik, *Ultradispersnye Metallicheskie Sredy* [Ultrafine Metallic Media] (Moscow: Atomizdat: 1967) (in Russian).
  19. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanokristallicheskie Materialy* [Nanocrystalline Materials] (Moscow: Fizmatgiz: 2001) (in Russian).
  20. R. A. Andrievskiy and A. V. Ragulya, *Nanostrukturnye Materialy* [Nanostructured Materials] (Moscow: Akademiya: 2005) (in Russian).