

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 43.35.+d, 61.43.Gt, 64.75.Nx, 75.60.Ej, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.40.Rs

Дослідження процесу розшарування твердих розчинів, сформованих ультразвуковим розмелюванням крупнозернистих порошкових сумішей мідь–кобальт і мідь–залізо, та його впливу на їхні структурно-фазовий стан і магнетні властивості

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

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Методами рентгеноструктурної аналізи та магнетометрії досліджено структурні та магнетні характеристики крупнозернистих порошкових сумішей (КЗПС) міді із залізом і кобальтом, оброблених ультразвуком і відпалених за температур у 600 і 800°C. Показано, що механоактиваційне оброблення у кульовому млині приводить до взаємного розчинення металів і утворення твердих розчинів, а також до значного подрібнення структури. Наступний відпал КЗПС Cu+Co та Cu+Fe, оброблених ультразвуком, за температури у 600°C не приводить до значних змін їхнього фазового складу, але істотно впливає на розміри ОКР, які в обох сумішах зростають майже на порядок. Після відпалу КЗПС при 800°C на дифрактограмах з'являються лінії чистих металів, а лінії твердих розчинів зникають, що свідчить про повний розпад пересичених твердих розчинів, сформованих при ультразвуковому обробленні. Відпал оброблених ультразвуком КЗПС приводить до достатньо значних змін їхніх магнетних характеристик,

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, B. M. Mordyuk, V. Z. Voinash, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyi, and T. G. Kabantsev, Investigation of Process of Layering of the Solid Solutions Formed by Ultrasonic Milling of Coarse-Grained Powder Blends of Copper with Cobalt and Copper with Iron, and Its Influence on Their Structure–Phase State and Magnetic Properties, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 9: 1185–1199 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.09.1185.

котрі зумовлені відповідними змінами концентрації Cu у твердих розчинах із залізом і кобальтом та переходом розмірів частинок у порошинках через критичне значення (перехід ферромагнетик–суперпарамагнетик).

Ключові слова: високодисперсні порошки, ультразвукове розмелювання, магнетні властивості, рентгеноструктурна аналіза, магнетні мірювання.

The structure, phase composition, dispersion, and magnetic properties of coarse-grained powder mixture (CGPM) of copper with iron and cobalt after ultrasonic treatment and annealing at 600 and 800°C are studied by x-ray analysis and magnetic methods. As shown, ultrasonic treatment in a ball mill results to mutual dissolution of metals, to solid-solution formation, and to considerable grinding of structure. Following annealing at 600°C does not change phase composition nearly, but essentially influence on coherent-scattering regions' sizes, and its growth in accordance with Lifshitz–Sl'ozov coalescence theory. Annealing at 800°C results to appearance of pure-metal lines and disappearance of solid-solution lines on x-ray diagram that indicates on oversaturated solid-solutions' decomposition. Annealing influences essentially on magnetic properties of CGPM fabricated by ultrasonic treatment that is due to both changes of copper concentration in solid solutions with iron and cobalt and the transition of particles' sizes in powders over critical value (ferromagnetic–superparamagnetic transition).

Key words: coarse-grained powders, ultrasonic milling, magnetic properties, x-ray structural analysis, magnetic measurements.

Методами рентгеноструктурного аналіза и магнитометрии исследованы структурные и магнитные характеристики крупнозернистых порошковых смесей (КЗПС) меди с железом и кобальтом, обработанных ультразвуком и отожжённых при температурах 600 и 800°C. Показано, что механоактивационная обработка в шаровой мельнице приводит к взаимному растворению металлов и образованию твёрдых растворов, а также к значительному измельчению структуры. Последующий отжиг КЗПС Cu+Co и Cu+Fe, обработанных ультразвуком, при температуре 600°C не приводит к значительному изменению фазового состава КЗПС, но существенно влияет на размеры ОКР, которые в обеих смесях растут почти на порядок. После отжига КЗПС при 800°C на дифрактограммах появляются линии чистых металлов, а линии твёрдых растворов исчезают, что свидетельствует о полном распаде пересыщенных твёрдых растворов, сформированных при ультразвуковой обработке. Отжиг обработанных ультразвуком КЗПС приводит к значительным изменениям их магнитных характеристик, которые обусловлены соответствующими изменениями концентрации Cu в твёрдых растворах с железом и кобальтом и переходом размеров частиц в порошинках через критическое значение (переход ферромагнетик–суперпарамагнетик).

Ключевые слова: высокодисперсные порошки, ультразвуковой размол, магнитные свойства, рентгеноструктурный анализ, магнитные измерения.

(Отримано 24 січня 2018 р.)

1. ВСТУП

У роботі [1] було показано, що при ультразвуковому обробленні (УЗО) у кульовому млині бінарних крупнозернистих сумішей (КЗПС) $\text{Cu}+\text{Co}$ та $\text{Cu}+\text{Fe}$ в них формуються пересичені тверді розчини як Купруму в залізі та кобальті, так і Феруму та Кобальту в міді. Було також показано, що УЗО КЗПС $\text{Cu}+\text{Co}$ та $\text{Cu}+\text{Fe}$ призводить до значного подрібнення структури та підвищення густини дислокацій. Варто зазначити, що ці структурно-фазові стани є нерівноважними в області низьких температур, у зв'язку з чим нагрівання до більш високих температур (необхідне для інтенсифікації дифузійних процесів), оброблених ультразвуком КЗПС $\text{Cu}+\text{Co}$ та $\text{Cu}+\text{Fe}$, які б відповідали двофазним областям на діаграмах стану цих систем, повинно запускати процеси, які приводили б ці системи до рівноваги. У даній роботі будуть описані дослідження структурних та магнетних характеристик вказаних вище КЗПС, оброблених ультразвуком і відпалених при температурах 600 та 800°C.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами досліджень у даній роботі були крупнозернисті порошкові суміші (КЗПС) міді із залізом та кобальтом. Крупнозернисті порошкові суміші виготовляли із механічно подрібнених електrolітичних міді (середній розмір частинок — $\cong 50$ мкм), кобальту (середній розмір частинок — 40 мкм) та карбонільного заліза (середній розмір частинок — $\cong 30\text{--}40$ мкм) розмішуванням в дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т та наступним висушуванням при кімнатній температурі. Масове співвідношення вихідних порошоків кобальту та міді в КЗПС $\text{Cu}+\text{Co}$ було 1:2, а заліза та міді в КЗПС $\text{Cu}+\text{Fe}$ 1:1. Ці співвідношення було вибрано такими для того, щоб інтенсивності ліній від елементарних порошоків на дифрактограмах були однаковими чи близькими за величиною, що робить спостереження за процесом фазоутворення в КЗПС при їх розшаруванні більш точним і наглядним. Ультразвукове оброблення порошкових сумішей проводили у так званому ультразвуковому млині, що являє собою кульовий млин, в робочу камеру якого вводили ультразвукові коливання, а сам процес механічного оброблення проводили з накладанням змінного магнетного поля [2, 3]. У роботах [3–7] було показано, що така комбінована дія істотно пришвидшує кінетику дифузійних процесів і твердофазних реакцій в оброблюваних матеріалах і уможливорює значно скоротити час механічного оброблення. У даній роботі ультразвукове оброблення порошкових сумішей $\text{Cu}+\text{Co}$ та $\text{Cu}+\text{Fe}$ проводили протягом 10 годин в

етанолі при кімнатній температурі, а наступні відпали — при 600 та 800°C в атмосфері аргону.

Для дослідження морфологічних особливостей структури вихідних порошків і порошкових сумішей було використано сканувальний електронний мікроскоп NeoScope ISM-5000 фірми JEOL. Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у кобальтовому випромінненні. Розміри областей когерентного розсіяння (ОКР) визначали за розширенням рентгенівських ліній на дифрактограмах за формулою Селякова–Шеррера [8, 9]. Фазову аналізу здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґратниць розраховували за формулою Вульфа–Брегга з похибкою у $\pm 0,00005$ нм. Магнетні мірювання питомої намагнетованості насити проводили за допомогою балістичного магнетометра в інтервалі полів до 800 кА/м за кімнатної температури з похибкою у ± 1 А·м²/кг. Концентрації компонентів вираховували за значеннями параметрів ґратниці та питомої намагнетованості насити твердих розчинів, виходячи з того, що параметри ґратниці та питома намагнетованість насити бінарних твердих розчинів металів часто у першому наближенні змінюються лінійно, залежно від концентрації компонентів [10–15]. Цю методику детально описано в роботі [16].

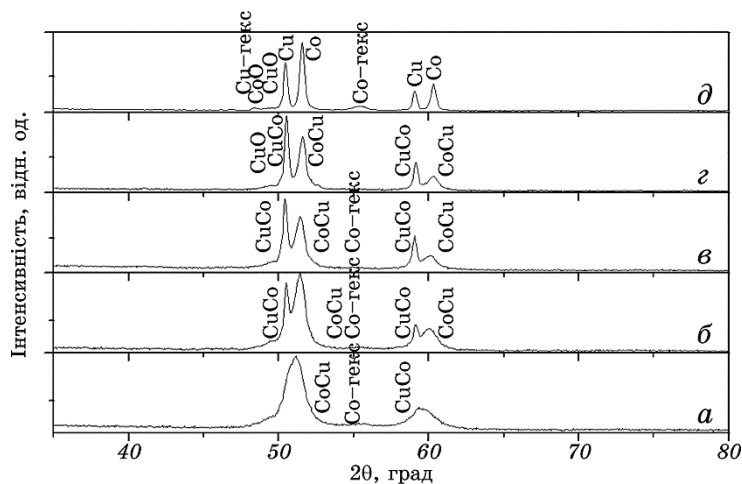


Рис. 1. Дифрактограми КЗПС (Cu+Co) після УЗО протягом 10 год. (а) та наступних відпалів при 600°C протягом 5 (б), 25 (в), 125 (г) хв. та при 800°C протягом 15 хв. (д).

Fig. 1. X-ray diffraction spectra of (Cu+Co) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 10 hrs (a) and subsequent annealing at 600°C for 5 (б), 25 (в), 125 (г) min and at 800°C for 15 min (д).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані результати рентгеноструктурних досліджень і магнетних мірян показано на рис. 1–4 й у табл. 1, 2. Як видно з наведених результатів, відпал за температури у 600°C не приводить до помітних змін фазового складу КЗПС, хоча все ж у сумішах з'являється незначна кількість оксидів кобальту та заліза (табл. 1, 2). Набагато більший вплив виявляє відпал на розміри ОКР. Так, розміри ОКР частинок твердого розчину Cu-Co збільшуються в 9 разів, а твердого розчину Cu-Fe — майже у 8 разів з ростом тривалості відпалу (рис. 3, 4). При цьому параметри ґратниць твердих розчинів Cu-Co , Co-Cu і Fe-Cu зменшуються з часом відпалу, а параметер ґратниці твердого розчину Cu-Fe залишається без зміни. Усе це свідчить про незначне зменшення концентрації домішок Купруму, Феруму та Кобальту у відповідних твердих розчинах. Відпал при 800°C виявився більш продуктивним: на дифрактограмах зникають лінії твердих розчинів на основі міді, заліза та кобальту і з'являються лінії чистих металів (рис. 1, 2), що свідчить про значний розпад пересичених твердих розчинів, згідно з діаграмами стану цих систем. Вказані процеси ілюструють результати розрахунків концентрації металів у твердих розчинах (рис. 3, 4), яких одержано із використанням методики, детально описаної в роботі [16], і експериментально визначених числових значень параметрів ґратниць КЗПС,

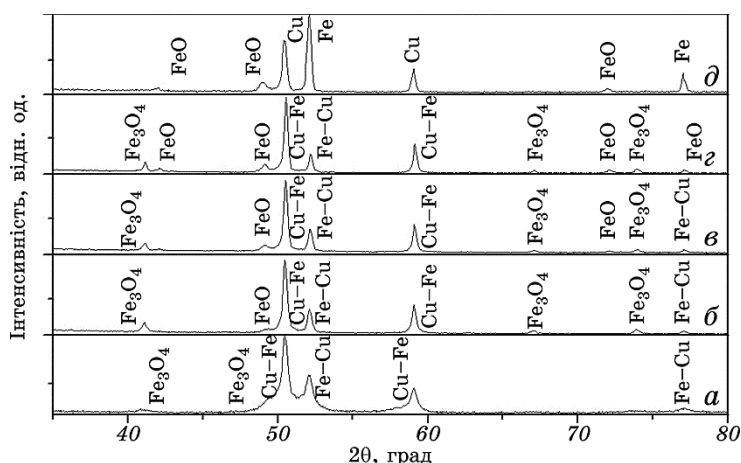


Рис. 2. Дифрактограми КЗПС (Cu+Fe) після УЗО протягом 10 год. (а) та наступних відпалів при 600°C протягом 5 (б), 25 (в), 125 (г) хв. та при 800°C протягом 15 хв. (д).

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of (Cu+Fe) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 10 hrs (a) and subsequent annealing at 600°C for 5 (b), 25 (c), 125 (d) min and at 800°C for 15 min (e).

яких наведено в табл. 1, 2.

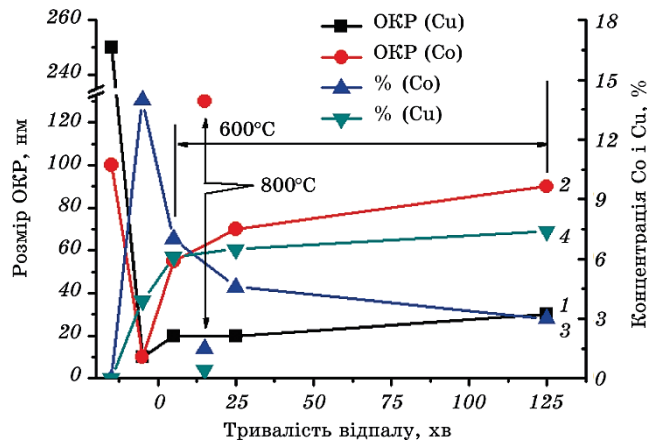


Рис. 3. Зміна розмірів ОКР (1, 2) і концентрації Кобальту (3) та Купруму (4) в КЗПС (Cu+Co) після УЗО та наступних відпалів при 600°C та 800°C.

Fig. 3. Changes in the size of areas of coherent scattering (1, 2) and contents of cobalt (3) and copper (4) in (Cu+Co) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling and subsequent annealing at 600°C and 800°C.

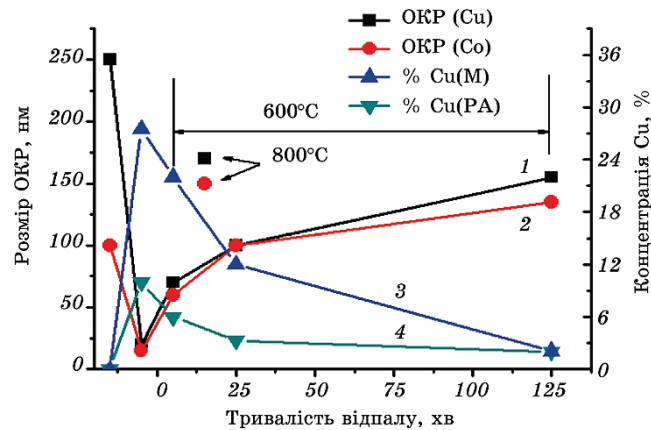


Рис. 4. Зміна розмірів ОКР (1, 2) і концентрації Купруму за даними магнетних мірянь (3) та рентгенівської аналізи (4) в КЗПС (Cu+Fe) після УЗО та наступних відпалів при 600°C та 800°C.

Fig. 4. Changes in the size of areas of coherent scattering (1, 2) and contents of copper estimated by magnetic measurements (3) and by x-ray analysis (4) in (Cu+Fe) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling and subsequent annealing at 600°C and 800°C.

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад, параметри ґратниць і намагнетованість в КЗПС (Cu+Co) після УЗО та наступних відпалів.

TABLE 1. Phase compositions, lattice parameters, and magnetization of (Cu+Co) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling and subsequent annealing at 600°C and 800°C.

Оброблення	Фазовий склад	Фазовий склад, %	Параметер ґратниці, нм	Намагнетованість σ_s , А·м ² /кг
Вихідна суміш	Co	66,7	0,3545	115
	Cu	33,3	0,3615	–
УЗО, 10 год.	Co–Cu	55	0,3573	106
	Cu–Co	40	0,3625	–
	Co гекс	5	–	–
600°C, 5 хв.	Co–Cu	53	0,3569	101
	Cu–Co	45	0,3620	–
	Co гекс	2	–	–
25 хв.	Co–Cu	53	0,3568	100
	Cu–Co	45	0,3618	–
	Co гекс	2	–	–
125 хв.	Co–Cu	53	0,3564	98
	Cu–Co	45	0,3617	–
	CoO	2	–	–
800°C, 15 хв.	Co–Cu	58	0,3547	114
	Cu–Co	37	0,3616	–
	Co гекс	3	–	–
	CoO	2	–	–

Варто зазначити, що для КЗПС Cu+Fe параметри ґратниць твердих розчинів як на основі міді, так і на основі заліза збільшуються при розчиненні в них Феруму та Купруму відповідно (табл. 1), що узгоджується із табличними даними [11]. Така ж ситуація має місце і для КЗПС Cu+Co: параметри ґратниць твердих розчинів збільшуються як при розчиненні Купруму у кобальті, так і при розчиненні Кобальту в міді. Очевидно, як і для КЗПС Cu+Fe, це зумовлено відхиленням параметрів ґратниць при утворенні твердих розчинів від Веґардового правила [8, 11].

Результати розрахунків свідчать про те, що концентрація металів при відпалі зазнає значних змін. Так, згідно з розрахунками, які базуються на експериментально визначених змінах параметрів ґратниць твердих розчинів, концентрація Кобальту в твердому розчині Cu–Co при відпалі спадає від 14 до 1,5% (рис. 3), а Купруму в твердому розчині Fe–Cu — від 10 до 0% (рис. 4). Концентрація ж Купруму для КЗПС Cu+Co, визначена з використанням магнетних мірян σ_s , зростає від 6% для вихідної суміші

ТАБЛИЦЯ 2. Фазовий склад і параметри ґратниць КЗПС (Cu+Fe) після УЗО та наступних відпалів.**TABLE 2.** Phase compositions and lattice parameters of (Cu+Fe) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling and subsequent annealing at 600°C and 800°C.

Оброблення	Фазовий склад	Фазовий склад, %	Параметер ґратниці, нм	Намагнетованість σ_s , А·м ² /кг
Вихідна суміш	Cu	52	0,3615	132
	Fe	48	0,2866	
УЗО, 10 год.	Cu-Fe	65	0,3614	52
	Fe-Cu	30	0,2876	
	Fe ₃ O ₄	5	-	
600°C, 5 хв.	Cu-Fe	65	0,3615	68
	Fe-Cu	20	0,2872	
	Fe ₃ O ₄	8	-	
	FeO	2	-	
25 хв.	Cu-Fe	60	0,3616	97
	Fe-Cu	20	0,2870	
	Fe ₃ O ₄	8	-	
	FeO	12	-	
125 хв.	Cu-Fe	60	0,3614	126
	Fe-Cu	20	0,2868	
	Fe ₃ O ₄	5	-	
	FeO	15	-	
800°C, 15 хв.	Cu	40	0,3615	131
	Fe	50	0,2866	
	FeO	10	-	

після УЗО до 7,4% після відпалу при 600°C протягом 125 секунд (рис. 3). При відпалі КЗПС Cu+Fe концентрація Купруму, навпаки, спадає з часом відпалу від 27,5 до 0,7% (рис. 4). Вказані зміни концентрації Феруму, Кобальту та Купруму, що відбуваються в КЗПС при відпалі, повністю узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень. Варто зазначити, що між значеннями концентрацій, визначеними за допомогою рентгенівських і магнетних даних, спостерігаються розбіжності.

Як уже згадувалося раніше, на нашу думку, це зумовлено наближеністю розрахунків концентрації за значеннями параметрів ґратниць і намагнетованости твердих розчинів та тим, що зменшення питомої намагнетованости в КЗПС відбувається не лише за рахунок розчинення Купруму в залізі та кобальті, а й за рахунок утворення оксидів заліза і кобальту, які мають менші значення питомої намагнетованости, ніж чисті залізо чи кобальт.

Цікаву інформацію про механізми росту частинок Cu, Co та Fe при розпаді пересичених твердих розчинів Cu–Co та Cu–Fe можна одержати, аналізуючи кінетику зміни розмірів ОКР при відпалі КЗПС. Із рисунків 3, 4 видно, що при збільшенні тривалости відпалу розміри ОКР зростають. Відомо, що в загальному випадку для різних механізмів масоперенесення для середнього розміру частинок має місце співвідношення [17, 18]:

$$R_t^n - R_0^n = Kt, \quad (1)$$

де R_t^n — поточний середній радіус частинок, R_0^n — критичний середній радіус частинок для даної стадії коалесценції, K — постійна швидкості коалесценції, t — час розпаду.

Величини n та K залежать від конкретного механізму дифузії. Так, для випадку поверхневої дифузії $n = 2$, для об'ємної дифузії, $n = 3$, а для дифузії по межах зерен $n = 4$ [17, 18].

На рисунку 5 наведено графіки залежностей третього степеня середнього розміру ОКР для КЗПС Cu+Fe і Cu+Co від тривалости відпалу — $R^3(t)$. Видно, що як для системи Cu+Co, так і для системи Cu+Fe ці залежності мають лінійний характер: точки на графіках, що відповідають розмірам ОКР для певного часу відпалу, майже точно лягають на прямі лінії. Такий характер залежностей середнього розміру ОКР від тривалости відпалу свідчить про об'ємний механізм дифузії росту частинок, що узгоджується з теорією коалесценції частинок на останній стадії розпаду пересичених твердих розчинів, розробленою І. М. Ліфшицем і В. В.

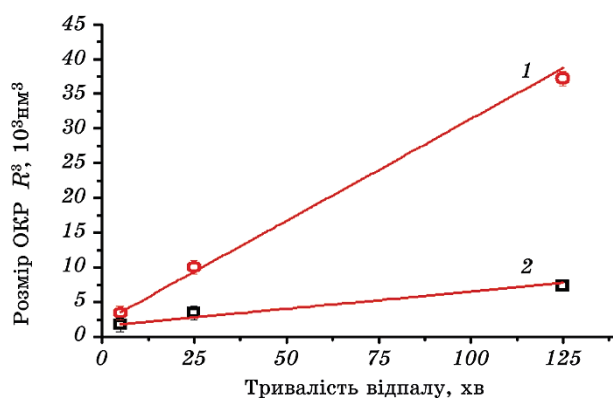


Рис. 5. Залежності розмірів ОКР R^3 від часу відпалу при 600°C для КЗПС Cu+Fe (1) і Cu+Co (2).

Fig. 5. Dependences of sizes of areas of coherent scattering R^3 on the annealing time at 600°C for Cu+Fe (1) and Cu+Co (2) coarse-grained powder blends.

Сльозовим [17, 18].

Подібну кінетику росту розмірів ОКР в КЗПС (Cu+Co, Fe) після УЗО та наступного відпалу можна пояснити наступним чином. Відомо, що дифузійні процеси в металевих матеріалах і порошкових сумішах можуть проходити за кількома механізмами: за рахунок об'ємної дифузії, дифузії по межах зерен або поверхневої дифузії, дифузії по дислокаціях тощо. При цьому кінетика результуючого процесу буде контролюватися найбільш тривалим і повільним механізмом дифузії [17, 18]. У нашому випадку таким процесом є об'ємна дифузія металевих атомів. Дійсно, процес росту розмірів ОКР (частинок міді, заліза та кобальту) можна уявити собі наступним чином. Атоми металів на першій стадії процесу коалесценції за рахунок об'ємної дифузії рухаються із внутрішніх областей частинок твердих розчинів до їх поверхні, а вже потім за рахунок набагато більш швидкої поверхневої дифузії — від частинок менших за розмірами до більших. Таким чином, процес коалесценції контролюється більш повільною об'ємною дифузією металевих атомів всередині частинок і саме тому підкоряється закономірності $R \propto t^{1/3}$, яку описано теорією І. М. Ліфшиця і В. В. Сльозова [17, 18].

Графіки, представлені на рис. 5, уможливають визначити ще одну важливу характеристику, а саме величину критичного радіуса частинок R_0 , здатних до подальшого росту. Дійсно, із формули (1) видно, що при $t = 0$ поточний радіус частинок дорівнює критичному радіусу, тобто $R_t = R_0$. Таким чином, відрізок, який відсікає графік $R^3(t)$ на осі ординат при $t = 0$ дає величину критичного радіуса зародка, здатного до подальшого росту. Виконання цієї процедури для обох стопів дає для критичного зародку наступні значення: для стопу Cu–Co $R_0 = 10$ нм, а для стопу Cu–Fe $R_0 = 14$ нм. Як видно з рис. 3 і 4, ці значення збігаються зі значеннями розмірів ОКР у вихідному стані після УЗО. Нам здається це цілком природнім, адже зародки, які виникають у процесі УЗО в результаті флюктуацій, не мають можливості для подальшого росту і, ймовірно за все, руйнуються при подальшому обробленні.

Вплив відпалу оброблених ультразвуком КЗПС на їхні магнетні властивості показано на рис. 6. Наведені результати свідчать про те, що всі три характеристики — питома намагнетованість насичення σ_s , коерцитивна сила H_c і залишкова індукція B_r зазнають досить значних змін з часом відпалу. Так, при відпалі КЗПС Cu+Fe питома намагнетованість насичення зростає більше, ніж у два рази, коерцитивна сила — майже в 5 разів, а залишкова індукція зростає на порядок (рис. 6). Варто зазначити, що залежність коерцитивної сили від тривалості УЗО для КЗПС Cu+Fe переходить через максимум: вона спочатку зростає, а при збіль-

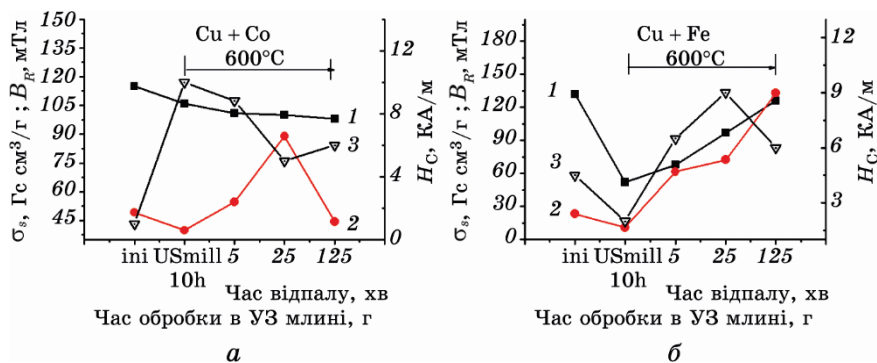


Рис. 6. Питома намагнетованість наситу σ_s (1), залишкова індукція B_r (2) і коерцитивна сила H_c (3) КЗПС Cu+Co (а) та Cu+Fe (б) після УЗО (10 г) та наступного відпалу при 600°C.

Fig. 6. Magnetic properties of Cu+Co (a) and Cu+Fe (b) coarse-grained powder blends after ultrasonic milling for 10 hrs and subsequent annealing at 600°C.

шенні тривалості оброблення до 125 хвилин зменшується. Зміни магнетних характеристик при відпалі КЗПС Cu+Co трохи менші: питома намагнетованість наситу спадає з часом відпалу від 106 до 98 А·м²/кг, коерцитивна сила — від 8,8 до 1,0 кА/м, а залишкова індукція — від 39,9 до 88,9 мТл (рис. 6). На відміну від КЗПС Cu+Fe, залежності як коерцитивної сили, так і залишкової індукції від тривалості УЗО для КЗПС Cu+Co переходять через максимум: вони спочатку зростають, а при збільшенні тривалості оброблення до 5 чи 25 хв. зменшуються. Враховуючи цей результат, а також те, що для КЗПС Cu+Fe коерцитивна сила досягає максимального значення при більшій тривалості УЗО, ніж для КЗПС Cu+Co, можна висловити припущення, що і для КЗПС Cu+Fe залежність залишкової індукції від тривалості УЗО теж мала б вигляд кривої з максимумом; просто вона не досягає максимального значення після УЗО протягом 125 хв.

Зазначені зміни магнетних характеристик при відпалі можна прокоментувати наступним чином. Для системи Cu+Fe зростання питомої намагнетованості наситу при відпалі пов'язане напевно з виходом атомів Купруму з твердого розчину на основі заліза в зв'язку з тим, що Купрум у залізі при температурах, нижчих за 600°C, практично не розчиняється [11]. Тим же можна пояснити також зростання залишкової індукції з часом відпалу. Відносно коерцитивної сили та залишкової індукції, які з часом відпалу переходять через максимум, можна висловити припущення, що це пов'язано зі зміною механізмів перемагнетування частинок заліза чи кобальту при збільшенні їхніх розмірів з часом відпалу.

Так, у вихідному стані після УЗО розміри ОКР для обох КЗПС менші за 15 нм, і більшість частинок очевидно перебувають в суперпарамагнетному стані, для якого характерно хаотичне термічно активоване обертання їх магнетних моментів і, таким чином, низькі значення коерцитивної сили та залишкової індукції. При відпалі КЗПС розміри частинок зростають і наближаються до критичного значення для переходу із суперпарамагнетного стану в феромагнетний (для частинок заліза та кобальту це значення складає 10–20 нм [19–21]), що супроводжується переходом від термічно активованого механізму перемагнетування частинок до механізму напрямленого обертання їхніх магнетних моментів в магнетному полі. Як відомо, цей перехід супроводжується значним ростом коерцитивної сили [19–21]. При подальшому збільшенню розмірів частинок з часом відпалу вони переходять ще через один критичний розмір — цього разу розмір, вище за який частинки стають багатодоменними. При переході через це критичне значення (яке для заліза та кобальту знаходиться в інтервалі 10–30 нм [19–21]) частинки перестають бути однодоменними, і для зміни величини та напрямку магнетного моменту з'являється ще одна можливість — шляхом зміщення доменних стінок. А цей процес, як відомо, супроводжується зменшенням коерцитивної сили та залишкової індукції [13, 20–22]. Як видно із рис. 3 та 4, розміри ОКР в результаті відпалів якраз переходять через вказані вище критичні значення.

Варто зазначити, що для системи $\text{Cu}+\text{Co}$, на відміну від для КЗПС $\text{Cu}+\text{Fe}$, характерне зменшення питомої намагнетованості насичення з часом відпалу. Ймовірно, це пов'язане з розчиненням певної кількості атомів Купруму в кобальті, чого не виключає діаграма стану для цієї системи [11]. Для однозначної інтерпретації цього результату, а також еволюцій коерцитивної сили та залишкової індукції при відпалі КЗПС потрібні подальші дослідження.

4. ВИСНОВКИ

1. Відпал КЗПС $\text{Cu}+\text{Co}$ та $\text{Cu}+\text{Fe}$, оброблених ультразвуком, при температурі 600°C не приводить до значних змін фазового складу КЗПС — у сумішах з'являється лише незначна кількість оксидів кобальту та заліза. Набагато більший вплив виявляє відпал на розміри ОКР — так, розміри ОКР частинок твердого розчину $\text{Cu}-\text{Co}$ збільшуються в 9 разів, а твердого розчину $\text{Cu}-\text{Fe}$ — майже в 8 разів з ростом тривалості відпалу.

2. Розміри ОКР ростуть з часом відпалу в обох КЗПС, причому кінетика росту контролюється об'ємною дифузією атомів і узгоджується з теорією Ліфшиця–Сльозова–Вагнера.

3. Після відпалу КЗПС при 800°C на дифрактограмах з'являються лінії чистих металів, а лінії твердих розчинів повністю зникають, що свідчить про повний розпад пересичених твердих розчинів згідно діаграм стану цих систем.
4. Згідно з розрахунками концентрація металів при відпалі знає значних змін: так, концентрація Кобальту в твердому розчині Cu–Co при відпалі спадає від 14 до 1,5%, а Купруму в твердому розчині Fe–Cu — від 10 до 0%.
5. Відпал оброблених ультразвуком КЗПС приводить до досить значних змін їх магнетних характеристик з часом відпалу: так, при відпалі КЗПС Cu+Fe ПНН зростає більше, ніж у два рази, коерцитивна сила — майже у 5 разів, а залишкова індукція — зростає майже на порядок. Зміни магнетних характеристик при відпалі КЗПС Cu+Co трохи менші: ПНН спадає з часом відпалу від 106 до 98 А·м²/кг, коерцитивна сила — від 8,8 до 1,0 кА/м, а залишкова індукція зростає від 39,9 до 88,9 мТл. Такі зміни магнетних характеристик зумовлені відповідними змінами концентрації Купруму у твердих розчинах із залізом і кобальтом та, можливо, переходом розмірів ОКР у порошинках через критичне значення (перехід феромагнетик–суперпарамагнетик).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. 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**, № 3: 327 (2018).
2. О. В. Козлов, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, *Пристрій для отримання порошкових матеріалів* (Патент України № 59770А, 15.09.2003) (Бюл. № 9, 2003).
3. В. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 43 (2004).
4. A. Calka and D. Wexler, *Nature*, **419**: 147 (2002).
5. Г. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. В. Козлов, А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. А. Пискун, Т. В. Ружицкая, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
6. А. Е. Перекос, Б. Н. Мордюк, Г. И. Прокопенко, Т. В. Ружицкая, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий, Н. Д. Рудь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 12: 1619 (2008).
7. M. Zhu, L. Y. Dai, N. S. Gu, B. Cao, and L. Z. Ouyang, *J. Alloys Compd.*, **478**, Iss. 1–2: 624 (2009).
8. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Издательство МГУ: 1972).
9. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
10. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, *Физика металлов* (Москва: Атомиздат: 1978).
11. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).

12. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Иностранная литература: 1956) (пер. с англ.).
13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
14. В. Ломер, В. Маршалл, *Теория ферромагнетизма металлов и сплавов: Сборник* (Москва: Иностранная литература: 1963), с. 56 (пер. з англ.).
15. Дж. Голдман, А. Арротт, *Семинар по магнитным свойствам металлов и сплавов (25–26 октября 1958 г., Кливленд): Сборник докладов* (Москва: Иностранная литература: 1961) (пер. з англ.).
16. В. М. Надутов, А. О. Перекос, Б. М. Мордюк, В. З. Войнаш, Т. В. Єфімова, В. П. Залуцький, Т. Г. Кабанцев, Н. О. Піскун, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 1093 (2018).
17. К. В. Чустов, *Старение металлических сплавов* (Киев: Академперіодика: 2003).
18. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, *Успехи физических наук*, **151**, вып. 1: 67 (1987).
19. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы* (Москва: Физматлит: 2001).
20. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
21. С. А. Непійко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка: 1985).
22. Н. Ф. Куцевская, А. Е. Перекос, И. В. Уварова, В. З. Войнаш, Т. В. Єфімова, Э. В. Польшин, А. Е. Куцевский, А. И. Олешко, Т. Е. Бабутина, *Доповіди НАН України*, № 11: 93 (2007).

REFERENCES

1. V. M. Nadutov, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutsky, and T. G. Kabantsev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 3: 327 (2018) (in Ukrainian).
2. A. V. Kozlov, B. N. Mordyuk, 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).
3. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Ultrasonics*, **42**, Nos. 1–9: 43 (2004).
4. A. Calka and D. Wexler, *Nature*, **419**: 147 (2002).
5. G. I. Prokopenko, K. V. Chuistov, O. V. Kozlov, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyi, N. O. Piskun, and T. V. Ruzhits'ka, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **25**, No. 2: 171 (2003) (in Russian).
6. A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, T. V. Ruzhits'ka, T. V. Efimova, V. P. Zalutskyi, and N. D. Rud, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **30**, No. 12: 1619 (2008) (in Russian).
7. M. Zhu, L. Y. Dai, N. S. Gu, B. Cao, and L. Z. Ouyang, *J. Alloys Compd.*, **478**, Iss. 1–2: 624 (2009).
8. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseiniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: MGU Publishing: 1972) (in Russian).
9. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenographicheskiy i Electronnoopticheskiy Analiz* [X-Ray and Electrooptical Analysis] (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
10. Ya. S. Umansky and Yu. A. Skakov, *Fizika Metallov* [Metal Physics] (Moscow: Atomizdat: 1978) (in Russian).

11. O. M. Barabash and Yu. N. Koval, *Kristallicheskaya Struktura Metallov i Splavov* [Crystalline Structure of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
12. R. Bosort, *Ferromagnetizm* [Ferromagnetism] (Moscow: Publ. Inostr. Lit.: 1956) (Russian translation).
13. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
14. W. Lomer and W. Marshall, *Teoriya Ferromagnetizma Metallov i Splavov: Sbornik Statey* [Theory of Ferromagnetism of Metals and Alloys: Collected Articles] (Moscow: Inostr. Lit.: 1963), p. 56 (Russian translation).
15. J. E. Goldman and A. Arrott, *Seminar po Magnitnym Svoistvam Metallov i Splavov (25–26 Oktyabrya 1958, Cleveland): Sbornik Dokladov* [Workshop on Magnetic Properties of Metals and Alloys (25–26 October, 1958, Cleveland): Collected Articles] (Moscow: Inostr. Lit.: 1961) (Russian translation).
16. V. M. Nadutov, A. O. Perekos, B. M. Mordyuk, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, V. P. Zalutsky, T. G. Kabantsev, and N. O. Piskun, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1093 (2018) (in Ukrainian).
17. K. V. Chuistov, *Starenie Metallicheskih Splavov* [Ageing of Metallic Alloys] (Kyiv: Akadempriodyka: 2003) (in Russian).
18. V. V. Slezov and V. V. Sagalovich, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **30**, No. 1: 23 (1987) (in Russian).
19. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanokristallicheskie Materialy* [Nanocrystalline Materials] (Moscow: Fizmatgiz: 2001) (in Russian).
20. Yu. I. Petrov, *Fizika Malykh Chastits* [Physics of Small Particles] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
21. S. A. Nepijko, *Fizicheskie Svoistva Malykh Metallicheskih Chastits* [Physical Properties of Small Metal Particles] (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
22. N. F. Kushchevskaya, A. O. Perekos, I. V. Uvarova, V. Z. Voynash, T. V. Efimova, E. V. Polshyn, A. E. Kushchevskiy, A. I. Oleshko, and T. E. Babutina, *Dopov. Nac. Akad. Nauk Ukr.*, No. 11: 93 (2007) (in Russian).