

В.М. НАДУТОВ, А.О. ПЕРЕКОС, Б.М. МОРДЮК, В.З. ВОЙНАШ,  
В.П. ЗАЛУЦЬКИЙ, Т.Г. КАБАНЦЕВ

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, НАН України  
(Бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ 03142)

## ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ, СФОРМОВАНИХ УЛЬТРАЗВУКОВИМ РОЗМЕЛЮВАННЯМ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ Cu + Co I Cu + Fe

УДК 538.9, 539.8

*Методами рентгеноструктурного аналізу та магнітометрії досліджено структурні та магнітні характеристики крупнозернистих порошкових сумішей (ПС) міді з залізом або кобальтом, оброблених ультразвуковим розмелюванням і потім відпалених за температур 600 °С та 800 °С. Показано, що механоактиваційна обробка в ультразвуковому кульовому млині спричиняє взаємне розчинення металів і утворення твердих розчинів, а також значне подрібнення структури. Наступний відпал цих ПС Cu + Co та Cu + Fe за температури 600 °С не змінює їх фазового складу, але разом з тим суттєво впливає на розміри ОКР, які в обох сумішах зростають майже на порядок відповідно до теорії Лівшиця–Сльозова–Вагнера. Відпал ПС за температури 800 °С спричиняє повний розпад пересичених твердих розчинів, сформованих ультразвуковою механоактивацією.*

*Ключові слова:* порошкові суміші Cu + Co та Cu + Fe, ультразвукове розмелювання, пересичений твердий розчин, структура, магнітні властивості.

### 1. Вступ

Системи з обмеженою розчинністю компонентів на основі міді, зокрема, Cu–Co, Cu–Fe, Cu–Ni–Fe та інші, що мають унікальні електричні та магнітні властивості, викликають особливий інтерес фізиків та технологів у зв'язку з можливістю їх використання в різних областях науки та техніки.

Однією з основних проблем є отримання в таких системах пересичених твердих розчинів, яку часто вирішують методами, що базуються на інтенсивній механічній дії на оброблюваний матеріал, наприклад, механічним сплавленням або механоактиваційною обробкою (МАО) в кульових млинах різного типу. Бінарні системи Cu–Co та Cu–Fe були предметом численних досліджень [1–6], оскільки вони в багатьох відношеннях є модельними [3]. Важливими з огляду на можливість формування твердих розчинів у цих системах є кілька наступних моментів. По-перше, внаслідок позитивного значення енергії змішування вказані компоненти мають вкрай малу взаємну розчинність навіть за високих

температур [7]. По-друге, вихідні компоненти не утворюють між собою хімічних сполук. Крім того, різниця пластичності компонентів не досягає величин, за яких “м'який” метал може відігравати роль “мастила”, зменшуючи ефект МАО. Більшість робіт аналізували вплив умов МАО на кінетику та механізми формування пересичених твердих розчинів. Значно меншу увагу було приділено структурі та фізичним властивостям отриманих порошків, а також їх термічній стійкості.

В роботі [8] показано, що за ультразвуковою обробки в кульовому млині бінарних крупнозернистих порошкових сумішей (ПС) металів Cu + Co та Cu + Fe, які містили елементи з слабкою взаємною розчинністю, формуються пересичені тверді розчини як міді в залізі або кобальті, так і заліза та кобальту в міді. Також встановлено, що ультразвукове розмелювання (УЗР) ПС Cu + Co та Cu + Fe спричиняє значне подрібнення структури та підвищення густини дислокацій в металічних частинках. Проте нерівноважний за кімнатних температур структурно-фазовий стан порошків, оброблених УЗР, може бути приведений до рівноваги шляхом нагрівання, яке також може викликати інтенсифікацію дифузійних проце-

© В.М. НАДУТОВ, А.О. ПЕРЕКОС, Б.М. МОРДЮК,  
В.З. ВОЙНАШ, В.П. ЗАЛУЦЬКИЙ,  
Т.Г. КАБАНЦЕВ, 2017

сів, структурну релаксацію, розшарування твердих розчинів і фазові перетворення.

Метою даної роботи є встановлення температурного інтервалу стабільності твердих розчинів, сформованих у системах  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$  в умовах ультразвукового розмелювання. Наведено результати досліджень структурних та магнітних характеристик вказаних вище ПС, оброблених в ультразвуковому млині і потім відпалених за температур 600 °С та 800 °С.

## 2. Матеріали та методи дослідження

Об'єктами досліджень в цій роботі були крупнозернисті порошкові суміші міді з залізом та кобальтом. Ці порошкові суміші виготовляли із механічно подрібнених електролітичних порошків міді (середній розмір частинок  $D_{cp} \approx 50$  мкм), кобальту ( $D_{cp} \approx 40$  мкм) та карбонільного заліза ( $D_{cp} \approx 30\text{--}40$  мкм) активним розміщуванням в дистильованій воді за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Г та наступним висушуванням при кімнатній температурі. Співвідношення мас вихідних порошків кобальту та міді в ПС  $\text{Cu} + \text{Co}$  було взято 1:2, а заліза та міді в ПС  $\text{Cu} + \text{Fe}$  1:1. Ці співвідношення вибрано такими для того, щоб інтенсивності ліній від елементарних порошків на дифрактограмах були однаковими чи близькими за величиною, що робить спостереження за процесом фазоутворення та розшарування за наступного відпалу ПС більш точним і наочним.

Ультразвукове розмелювання порошкових сумішей відбувалося в ультразвуковому кульовому млині, в робочу камеру якого, заповнену порошковою сумішшю і стальними кульками, вводили ультразвукові коливання, а сам процес ультразвукового диспергування провадили з накладанням змінного магнітного поля напруженістю 40 кА/м [9, 10]. В роботах [10–14] показано, що така комбінована дія ультразвуку і магнітного поля істотно прискорює кінетику дифузійних процесів і твердофазних реакцій в оброблених матеріалах і уможлиблює істотно скоротити час механоактивації у порівнянні з іншими видами млинів. В цій роботі ультразвукового розмелювання порошкових сумішей  $\text{Cu} + \text{Co}$  та  $\text{Cu} + \text{Fe}$  провадили впродовж 10 годин в етанолі за кімнатної температури, а наступні відпали здійснювали за температур 200–500 °С, 600 °С та 800 °С в атмосфері аргону.

Рентгеноструктурні дослідження провадили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 в кобальтовому випромінюванні. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за розширенням рентгенівських ліній на дифрактограмах за формулою Селякова–Шеррера [15]. Фазовий аналіз здійснювали за відношенням інтенсивностей найсильніших ліній наявних кристалічних фаз на дифрактограмах. Параметри ґраток розраховували за формулою Вульфа–Брегга з похибкою  $\pm 0,00005$  нм. Магнітні вимірювання питомої намагніченості насичення провадили за допомогою балістичного магнітометра в інтервалі полів до 800 кА/м при кімнатній температурі з похибкою  $\pm 1$  Ам<sup>2</sup>/кг.

Концентрації компонентів вираховували за значеннями параметра ґратки та питомої намагніченості насичення твердих розчинів виходячи з того, що параметри ґратки та питома намагніченість насичення бінарних твердих розчинів металів часто в першому наближенні змінюються лінійно залежно від концентрації їх компонентів [16–20]. Так, концентрації компонентів у твердих розчинах з використанням табличних значень параметрів ґраток чистих металів та експериментально визначених параметрів ґраток сформованих твердих розчинів можна вирахувати за формулами [7, 17]:

$$C_{\text{Co}} = \frac{a - a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Co}} - a_{\text{Cu}}} = 1,429 \cdot 10^4 (a - a_{\text{Cu}}), \quad (1)$$

$$C_{\text{Fe}} = \frac{a - a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Fe}} - a_{\text{Cu}}} = 3,155 \cdot 10^4 (a - a_{\text{Cu}}), \quad (2)$$

де:  $a$ ,  $a_{\text{Co}}$ ,  $a_{\text{Cu}}$  і  $a_{\text{Fe}}$  – параметри ґраток сплаву, кобальту, міді та заліза, а  $C_{\text{Co}}$  і  $C_{\text{Fe}}$  – концентрації кобальту та заліза в твердих розчинах  $\text{Cu}\text{--}\text{Co}$  і  $\text{Cu}\text{--}\text{Fe}$  у ат. відсотках, відповідно. Значення параметрів ґраток взяті з довідника [7].

За процесом формування твердих розчинів в феромагнітних сплавах можна також слідкувати, вимірюючи намагніченість насичення  $\sigma$  феромагнітних сплавів. Відомо, що для бінарних сплавів заліза, кобальту та нікелю з немагнітними металами  $\sigma$  зменшується з ростом концентрації немагнітних компонент. При цьому для багатьох сплавів зменшення  $\sigma$  має лінійний характер (наприклад, для сплавів нікелю з міддю, алюмінієм, кремнієм, титаном) [17, 18].

Згідно з моделлю Фріделя–Слетера–Полінга [19, 20] для залежності магнітного моменту насичення

ферромагнітних металів Co, Fe чи Ni від концентрації таких немагнітних металів, як Al, Si, Ti, V, Zn, Cu, питомі намагніченості насичення  $\sigma$  сплавів на основі заліза чи кобальту можуть бути описані формулами:

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}} - 2,2\sigma_{\text{Fe}}C, \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{Co}} - 2,0\sigma_{\text{Co}}C. \quad (4)$$

В формулах  $C$  – концентрація сплаву,  $\sigma$ ,  $\sigma_{\text{Fe}}$ , і  $\sigma_{\text{Co}}$  – питомі намагніченості насичення сплаву, заліза та кобальту, відповідно. З останніх двох формул легко визначити концентрацію сплавів Fe–Cu (5) і Co–Cu (6) (в ат. відсотках):

$$C = [45,5(\sigma_{\text{Fe}} - \sigma)/\sigma_{\text{Fe}}], \quad (5)$$

$$C = [50(\sigma_{\text{Co}} - \sigma)/\sigma_{\text{Co}}]. \quad (6)$$

### 3. Експериментальні результати та їх обговорення

На одержаних дифрактограмах ПС після УЗР протягом 10 годин дифракційних ліній від чистих металів Cu, Co і Fe не спостерігається (рис. 1, а, рис. 2, а). Спостерігаються лише слабкі ( $\approx 5\%$ ) дифракційної лінії Co-ГШУ та сліди найбільш інтенсивних ліній оксиду CoO в ПС Cu + Co (табл. 1) та лінії магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ПС Cu + Fe (табл. 2). Поява дифракційних ліній, характерних для сплавів, свідчить про те, що ультразвукова механоактивація спричиняє формування твердих розчинів з металів, для яких в умовах металургійного сплавлення характерне слабе взаємне розчинення.

Відсутність змін у структурно-фазовому стані сформованих при УЗР твердих розчинів за умов відпалу при 200–500 °C засвідчило їх термічну стабільність в цьому інтервалі температур. Відпал за температури 600 °C впродовж 5, 25, 125 хв. також не призводить до помітних змін фазового складу механоактивованої ПС (рис. 1, б, в, г, рис. 2, б, в, г), хоча все ж в ПС Cu + Fe з'являється незначна кількість вюститу FeO (табл. 2). Набагато більший вплив має відпал за температури 600 °C на розміри ОКР. Так, з ростом тривалості відпалу розміри ОКР частинок твердого розчину Cu–Co збільшуються в 9 разів (рис. 3), а твердого розчину Cu–Fe майже в 8 разів (рис. 4). При цьому параметри кристалічних ґраток Cu–Co, Co–Cu та Fe–Cu

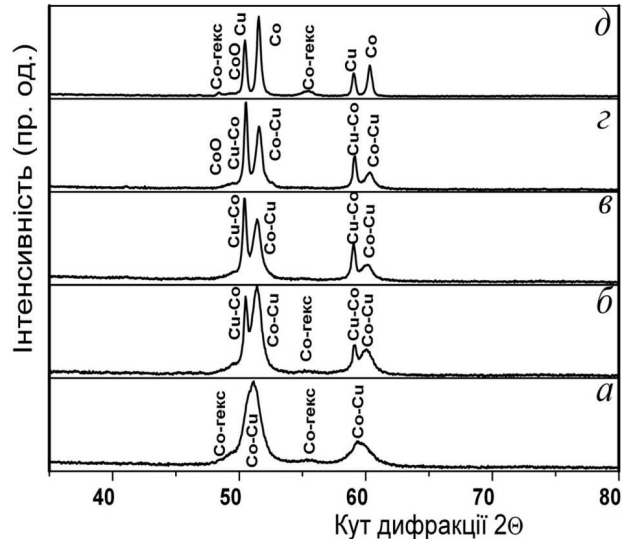


Рис. 1. Дифрактограми ПС Cu + Co після УЗР впродовж 10 г (а) і наступних відпалів при 600 °C впродовж 5 (б), 25 (в), 125 хв. (г) і при 800 °C впродовж 15 хв. (д)

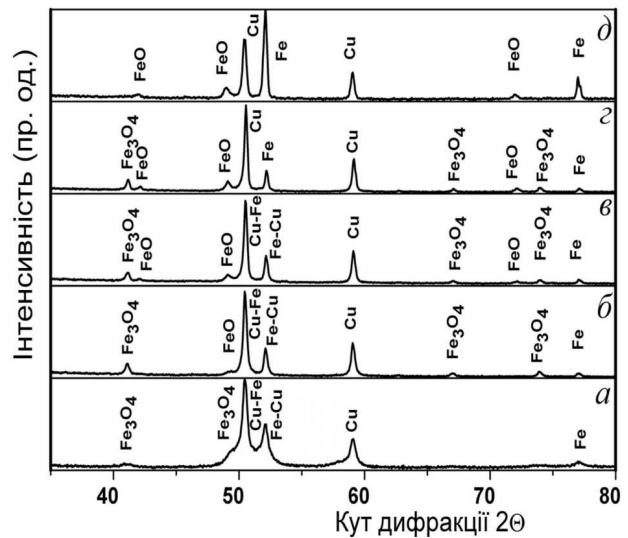


Рис. 2. Дифрактограми ПС Cu + Fe після УЗР впродовж 10 г (а) і наступних відпалів при 600 °C впродовж 5 (б), 25 (в), 125 хв. (г) і при 800 °C впродовж 15 хв. (д)

зменшуються з часом відпалу, а параметр ґратки твердого розчину Cu–Fe – залишається незмінним (табл. 2). Все це свідчить про незначне зменшення концентрації домішок міді, заліза та кобальту в відповідних твердих розчинах.

Відпал за температури 800 °C виявився більш продуктивним – на дифрактограмах зникають лі-

нії твердих розчинів на основі міді, заліза та кобальту і з'являються лінії чистих металів – рис. 1 та рис. 2, що свідчить про повний розпад пересичених твердих розчинів відповідно до діаграмами стану цих систем. Вказані процеси ілюструють результати розрахунків концентрації металів у твердих розчинах (рис. 3, рис. 4), які одержано з використанням методики, що базується на експериментально визначених змінах параметрів ґраток твердих розчинів і намагніченості насичення за формулами (1)–(6), наведеними в методичній частині роботи. Результати цих розрахунків показано в табл. 1 і табл. 2.

Варто зазначити, що для ПС Cu + Fe параметри ґраток твердих розчинів, як на основі міді, так і на основі заліза збільшуються при розчиненні в них заліза і міді, відповідно (табл. 2), що узгоджується із табличними даними [7]. Така ж ситуація має місце і для ПС Cu + Co: параметри ґраток твердих розчинів збільшуються як при розчиненні міді в кобальті, так і при розчиненні кобальту в міді (табл. 1). Очевидно, як і для ПС Cu + Fe це зумовлено відхиленням параметрів ґраток при

утворенні твердих розчинів від правила Вегарда [7, 15].

Результати розрахунків, які базуються на експериментально визначених змінах параметрів ґраток твердих розчинів, свідчать про те, що концентрація металів при відпалі порошкових сумішей за температури 800 °С зазнає значних змін. Так, згідно з розрахунками, концентрація кобальту в твердому розчині Cu–Co при відпалі спадає від 14 до 1,5 відсотки (рис. 3), а концентрація міді в твердому розчині Fe–Cu – від 10 до 0 відсотків (рис. 4). Концентрація ж міді в ПС Cu + Co, визначена з використанням магнітних вимірювань  $\sigma_S$ , зростає від 6 відсотків для вихідної суміші після УЗО до 7,4 відсотка після відпалу при 600 °С впродовж 125 секунд (рис. 3). При відпалі ПС Cu + Fe концентрація міді, навпаки, спадає з часом відпалу від 27,5 до 0,7 відсотка (рис. 4). Вказані зміни концентрації заліза, кобальту та міді, що відбуваються в ПС при відпалі, якісно узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень, хоча між значеннями концентрацій, визначеними за рентгєнівськими та магнітними даними, спостерігаються деякі розбіжності. Як уже згадувалось раніше, це

Таблиця 1. Фазовий склад, параметри ґраток  $a$  і намагніченість  $\sigma_S$  ПС (Cu + Co) після УЗР і наступних відпалів

Обробка	Складові	%	$a$ , нм	$\sigma_S$ , Ам <sup>2</sup> /кг
Вихідна суміш	Co	66,6	0,3545	115
	Cu	33,3	0,3615	–
УЗР 10 г	Co–Cu	55	0,3573	106
	Cu–Co	40	0,3625	–
	Co ГЩУ	5	–	–
	CoO	Сліди	–	–
600 °С 5 хв.	Co–Cu	53	0,3569	101
	Cu–Co	45	0,3620	–
	Co ГЩУ	2	–	–
	CoO	Сліди	–	–
600 °С 25 хв.	Co–Cu	53	0,3568	100
	Cu–Co	45	0,3618	–
	Co ГЩУ	2	–	–
	CoO	Сліди	–	–
600 °С 125 хв.		53	0,3564	98
	Cu–Co	45	0,3617	–
	CoO	2	–	–
800 °С 15 хв	Co	58	0,3547	114
	Cu	37	0,3616	–
	Co ГЩУ	3	–	–
	CoO	2	–	–

Таблиця 2. Фазовий склад, параметри ґраток  $a$  і намагніченість  $\sigma_S$  ПС (Cu + Fe) після УЗР і наступних відпалів

Обробка	Складові	%	$a$ , нм	$\sigma_S$ , Ам <sup>2</sup> /кг
Вихідна суміш	Cu	52	0,3615	132
	Fe	48	0,2866	–
УЗР 10 г	Cu–Fe	60	0,3614	52
	Fe–Cu	30	0,2876	–
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	–	–
600 °С 5 хв.	Cu–Fe	60	0,3615	68
	Fe–Cu	25	0,2872	–
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	–	–
	FeO	5	–	–
600 °С 25 хв.	Cu–Fe	60	0,3616	97
	Fe–Cu	20	0,2870	–
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	–	–
	FeO	12	–	–
600 °С 125 хв.	Cu–Fe	60	0,3614	126
	Fe–Cu	20	0,2868	–
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	–	–
	FeO	15	–	–
800 °С 15 хв.	Cu	40	0,3615	131
	Fe	50	0,2866	–
	FeO	10	–	–

зумовлено наближеністю розрахунків концентрації за значеннями параметрів ґраток і намагніченості твердих розчинів і тим, що зменшення питомої намагніченості в ПС відбувається не лише за рахунок розчинення міді в залізі та кобальті, а й за рахунок утворення оксидів заліза і кобальту (табл. 2), які мають менші значення  $\sigma_S$ , 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 отримати, аналізуючи кінетику зміни розмірів ОКР при відпалі ПС. Із рис. 3 і рис. 4 видно, що при збільшенні тривалості відпалу розміри ОКР зростають. Згідно з теорією І.М. Лівшица і В.В. Сльозова в загальному випадку для різних механізмів масопереносу для середнього розміру частинок має місце співвідношення [21, 22]:

$$R_t^n - R_0^n = Kt, \quad (7)$$

де  $R_t$  – поточний середній радіус частинок,  $R_0$  – критичний середній радіус частинок для даної стадії коалесценції,  $K$  – константа 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 границях зерен  $n = 4$  [21, 22].

На рис. 5 наведено графіки залежностей третього ступеня середнього розміру ОКР ( $R^3$ ) для КЗПС Cu + Fe і Cu + Co від тривалості відпалу ( $t$ ). 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 прями лінії. Такий характер залежностей середнього розміру ОКР від тривалості відпалу свідчить про об'ємний механізм дифузії, який забезпечує ріст частинок. Це узгоджується з теорією коалесценції частинок на останній стадії розпаду пересичених твердих розчинів, розробленою І.М. Лівшицем і В.В. Сльозовим [21, 22].

Подібну кінетику росту розмірів ОКР в ПС (Cu + Co, Fe) після УЗР та наступного відпалу можна пояснити таким чином. Відомо, що дифузійні процеси в металевих матеріалах і порошкових сумішах можуть проходити за кількома механізмами: за рахунок об'ємної дифузії, дифузії по грани-

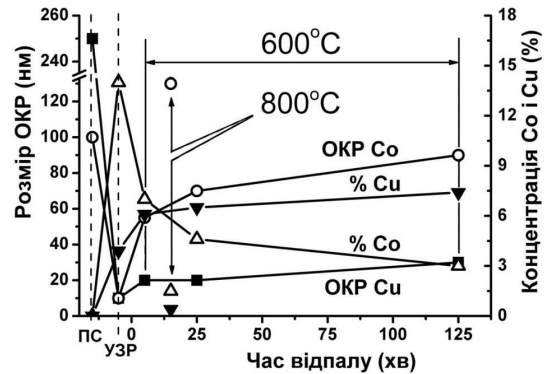


Рис. 3. Зміна розмірів ОКР і концентрації Co і Cu в твердому розчині Cu-Co після УЗР і наступних відпалів при 600 °C і 800 °C. Вертикальними пунктирними лініями позначені значення для порошкової суміші до і після УЗР

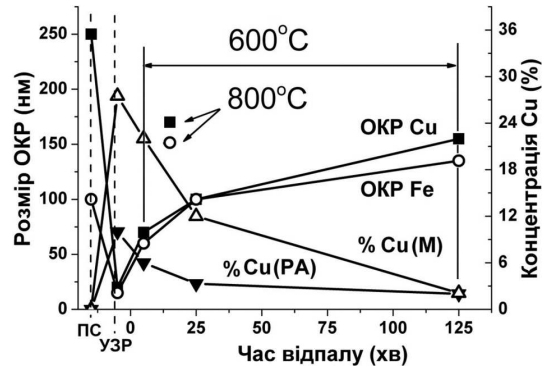


Рис. 4. Зміна розмірів ОКР і концентрації Cu в твердому розчині Cu-Fe за даними магнітних вимірювань (M) і рентгенівського аналізу (PA) після УЗР і наступних відпалів при 600 °C і 800 °C. Вертикальними пунктирними лініями позначені значення для порошкової суміші до і після УЗР

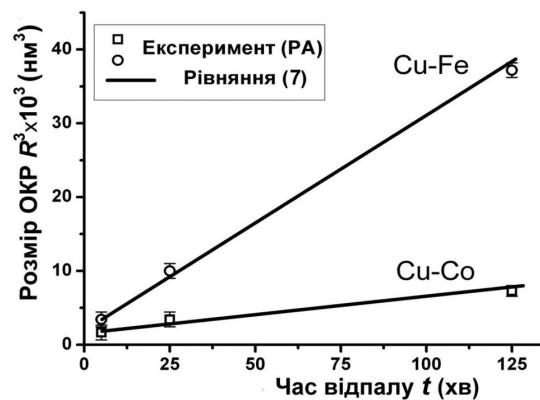


Рис. 5. Залежності розмірів ОКР  $R^3$  від часу відпалу ПС Cu + Fe і Cu + Co при 600 °C

цях зерен або поверхневої дифузії, дифузії по дислокаціям, тощо. При цьому кінетика результуючого процесу буде контролюватися найбільш тривалим і повільним механізмом дифузії [21, 22]. В нашому випадку таким процесом є об'ємна дифузія атомів. Таким чином, процес росту розмірів ОКР (частинок міді, заліза та кобальту) можна уявити собі таким 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  $R \approx t^{1/3}$ , що описана в роботах [21, 22].

Графіки, наведені на рис. 5, дозволяють визначити ще одну важливу характеристику, а саме величину критичного радіуса частинок  $R_0$ , здатних до подальшого росту. Дійсно, з 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 зародку, здатного до подальшого росту. Виконання цієї процедури для обох сплавів дає для критичного зародку такі значення: для сплаву Cu–Co  $R_0 = 10$  нм, а для сплаву Cu–Fe  $R_0 = 14$  нм. Як видно з рис. 3 і рис. 4, ці значення збігаються зі значеннями розмірів ОКР у вихідному стані після УЗО. Отже, розмір частинок твердих розчинів залишається незмінним в процесі УЗР завдяки інтенсивному механічному подрібненню, а їх структурно-фазовий стан є термічно стабільним у інтервалі температур 200–600 °С.

#### 4. Висновки

1. Відпал за температури 600 °С твердих розчинів Cu–Co та Cu–Fe, одержаних УЗР порошкових сумішей, не призводить до помітних змін фазового складу. Виявлено лише незначний вміст оксидів кобальту та заліза. Набагато більший вплив виявляє відпал на розміри ОКР. Зокрема розміри ОКР в твердому розчині Cu–Co з ростом тривалості відпалу збільшуються в 9 разів, а Cu–Fe — майже у 8 разів.

2. Розміри ОКР зростають з часом відпалу в обох твердих розчинах Cu–Co і Cu–Fe, причому

кінетика росту контролюється об'ємною дифузією атомів відповідно до теорії Лівшица–Сльозова–Вагнера.

3. Відпал за температури 800 °С пересичених твердих розчинів Cu–Co і Cu–Fe, сформованих УЗР, спричиняє повний їх розпад відповідно до діаграм стану цих систем. При цьому концентрації розчинених в процесі УЗР металів після відпалу спадають до нульових значень.

*Роботу виконано за фінансової підтримки Національної академії наук України (науково-дослідні роботи з відомчої тематики № 0114U001127 та № 0116U003050).*

1. K. Uenishi, K.F. Kabayashi, S. Nasu, H. Hatano, K.N. Ishihara, P.H. Shingu. Mechanical alloying in the iron-copper system. *Z. Metallkd.* **83**, 132 (1992).
2. A.R. Yavari, P.J. Desré, T. Benamer. Mechanically driven alloying of immiscible elements. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2235 (1992).
3. С.Д. Калашкин, И.А. Томилини, Е.В. Шелехов и др. Образование пересыщенных твердых растворов в системе Fe–Cu при механосплавлении. *ФММ* **84**, 68 (1997).
4. В.В. Чердынцев, С.Д. Калашкин, В.Н. Сердюков и др. Особенности эволюции фазового состава при механическом сплавлении композиции Fe<sub>86,5</sub>Cu<sub>13,5</sub>. *ФММ* **95**, 33 (2003).
5. Р.С. Исхаков, Л.А. Кузовникова, С.В. Комогорцев и др. Ускорение процессов механосплавления взаимно нерастворимых металлов Co и Cu. *Письма в ЖТФ* **30**, 43 (2004).
6. Р.С. Исхаков, Л.А. Кузовникова, Е.А. Денисова и др. Сплавы Co–Cu, полученные механическим сплавлением из порошковых прекурсоров с различной контактной поверхностью и энергонасыщенностью. *ФММ* **107**, 513 (2009).
7. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. *Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Наук. думка, 1986).
8. А.Е. Перекос, Б.Н. Мордюк, В.З. Войнаш и др. Влияние ультразвуковой обработки на фазово-структурное состояние и магнитные свойства высокодисперсных порошковых смесей Cu + Co и Cu + Fe. *Сб. тезисов 4 Межд. конф. "HighMatTech-2013", 7–11 октября 2013 г., Киев, Украина*, с. 209.
9. О.В. Козлов, Б.М. Мордюк, Г.І. Прокопенко. Патент України № 59770А, Бюл. № 9, 2003.
10. V.M. Nadutov, B.N. Mordyuk, G.I. Prokopenko, I.S. Gavrilenko. Mössbauer and X-ray studies of Fe-powder mechanically alloyed with C using power ultrasonics. *Ultrasonics* **42**, 47 (2004).
11. A. Calka, D. Wexler. Mechanical milling assisted by electrical discharge. *Nature* **419**, 147 (2002).

12. Г.И. Прокопенко, К.В. Чуистов, А.В. Козлов и др. Влияние ультразвуковой обработки и переменного магнитного поля на формирование твердых растворов при шаровом размоле порошковых смесей Cu+Ni+Fe. *Металлофиз. новейш. технол.* **25**, 171 (2003).
13. А.Е. Перекос, Б.Н. Мордюк, Г.И. Прокопенко и др. Влияние переменного магнитного поля на процесс растворобразования в порошковой смеси 50% Cu + 50% Ni при обработке в шаровой мельнице с использованием ультразвука. *Металлофиз. новейш. технол.* **30**, 1619 (2008).
14. M. Zhu, L.Y. Dai, N.S. Gu *et al.* Synergism of mechanical milling and dielectric barrier discharge plasma on the fabrication of nano-powders of pure metals and tungsten carbide. *J. Alloys Compounds* **478**, 624 (2009).
15. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Изд. МГУ, 1972).
16. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов* (Атомиздат, 1978).
17. Р. Бозорт. *Ферромагнетизм* (Изд. Иностран. Лит., 1956).
18. С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (Наука, 1971).
19. В. Ломер, В. Маршалл. Электронная структура металлов элементов первого переходного ряда. В кн.: *Теория ферромагнетизма металлов и сплавов* (Изд. иностран. лит., 1963).
20. Дж. Голдман, А. Арротт. Магнитные измерения в металлургии. В кн.: *Магнитные свойства металлов и сплавов* (Изд. ин. лит., 1961).
21. К.В. Чуистов. *Старение металлических сплавов* (Академперіодика, 2003).
22. В.В. Слезов, В.В. Сагалович. Диффузионный распад твердых растворов. *УФН* **151**, 67 (1987).

Одержано 13.12.16

*V.M. Nadutov, A.Ye. Perekos, B.N. Mordyuk,  
V.Z. Voinash, V.P. Zalutskiy, T.G. Kabantsev*

THERMAL STABILITY OF SOLID SOLUTIONS  
FORMED BY ULTRASONIC MILLING OF Cu-Co  
AND Cu-Fe POWDER MIXTURES

S u m m a r y

The structure and magnetic properties of coarse-grained copper-cobalt and copper-iron powder mixtures produced by the ultrasonic milling and annealed at 600 or 800 °C have been studied, by using the X-ray diffraction and magnetometry methods. The treatment of the mixtures in an ultrasonic ball mill is shown to result in the mutual dissolution of metals and the solid solution formation, as well as in a considerably finer mixture structure. The following annealing of those powder mixtures at 600 °C did not change their phase compositions, but substantially affected the size of coherently scattering domains. In the both cases, the latter grew by almost an order of magnitude in agreement with the Lifshitz-Slyosov-Wagner theory. The annealing of the specimens at 800 °C resulted in the absolute decomposition of supersaturated solid solutions formed under the ultrasonic treatment.