

Evolution of the Structure and Magnetic Properties of Composite Powder Co–Cu during Mechanical Alloying

R. S. ISKHAKOV, L. A. KUZOVNIKOVA, S. V. KOMOGORTSEV, E. A. DENISOVA, V. K. MAL'TSEV and G. N. BONDARENKO

УДК 538.221+539.21

Эволюция структуры и магнитных свойств композиционных порошков Co–Cu в процессе механосплавления

Р. С. ИСХАКОВ¹, Л. А. КУЗОВНИКОВА², С. В. КОМОГОРЦЕВ¹, Е. А. ДЕНИСОВА¹, В. К. МАЛЬЦЕВ¹, Г. Н. БОНДАРЕНКО³

¹Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН,
Академгородок, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: rauf@iph.krasn.ru

²Красноярский филиал Иркутского государственного университета путей сообщения,
ул. Л. Кецховели, 89, Красноярск 660028 (Россия)

³Институт химии и химических технологий Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

Аннотация

Проведено сравнительное исследование процесса механохимического получения пересыщенных твердых растворов из композиционных порошков $(\text{Co}-\text{P})_{100-x}/\text{Cu}_x$, представляющих собой высокодисперсные частицы с ядром из аморфного сплава $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ или кристаллического сплава Co_{95}P_5 , покрытым слоем меди, а также из смеси порошков Co–P и Cu. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, магнитными измерениями и ЯМР-спектроскопией исследованы изменения структурно-фазового состояния порошков в процессе механосплавления. Показано, что механическое сплавление (MC) порошков композиционных частиц с аморфным ядром протекает гораздо быстрее, чем аналогичных порошков с кристаллическим ядром либо механических смесей порошков Co и Cu. Установлено, что MC в системе Co–P/Cu с массовой долей меди 20 % (тонкая оболочка Cu) проходит через стадию аморфизации. В случае композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ (толщина оболочки Cu увеличена) в начале процесса MC наблюдается кристаллизация Co–P ядра, затем происходит образование эквимолярного пересыщенного твердого раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие механохимического синтеза неорганических веществ, интерметаллидов и сплавов связано с успешным изучением новых классов материалов (аморфные сплавы, нанокристаллические материалы и др.). При создании таких материалов с требуемым набором физических свойств важно не только синтезировать вещество с определенным химическим составом, но и направленно сформировать его структуру. Методы механохимии позволяют это сделать. Обработка ультрадисперсных порошков в мельницах различного типа позволяет, изменяя величину энергонасыщенности системы,

получать метастабильные фазы с уникальными свойствами, что зачастую невозможно при изготовлении сплавов другими методами. В частности, механическое сплавление (MC) осуществляется даже в системах с положительной энталпией смешения, таких как сплавы Fe–Cu, Ag–Cu, Co–Cu. Так, например, система Co–Cu не образует интерметаллических соединений и характеризуется пренебрежимо малой взаимной растворимостью в равновесном состоянии при температурах ниже 600 °C, поскольку обладает большой положительной энталпией смешения ($H_{\text{mix}} = 12 \text{ кДж/моль}$ для соотношения 50 : 50 согласно модели Миедема [1]). Область концентраций, в которой, согласно равновесным фазовым диаграммам, воз-

можно образование твердых растворов, в этих системах весьма ограничена. Так, в равновесных условиях растворимость меди в кобальте составляет около 12 ат. % при 1170 °C, а кобальта в меди – около 8 ат. % при 1090 °C. В ряде работ [2–5] методом механосплавления в течение 20–50 ч (в зависимости от мощности активатора) из смеси металлургических порошков Co и Cu (размер частиц 70–150 мкм) получены метастабильные твердые растворы Co–Cu различной концентрации (вплоть до 50 ат. %) с размерами кристаллитов от 5 до 20 нм и уровнем избыточной энергии до 10 кДж/моль. В перечисленных выше исследованиях значительные затраты механической работы или времени измельчения связанны с созданием межфазной поверхности контакта частиц реакционной смеси. Действительно, взаимное проникновение атомов начинается на поверхности контакта компонентов, поэтому образование межфазной поверхности – один из важных факторов на начальной стадии реакции. Отметим, что большая контактная поверхность может быть создана, к примеру, в результате предварительного нанесения покрытия из одного металла на частицы из другого металла. Аналогичная идея высказана в работе [6], авторы которой использовали порошки тугоплавкого и легкоплавкого элементов. В ходе МС контактная поверхность создавалась в результате смачивания частиц тугоплавкого металла расплавом легкоплавкого уже на начальных стадиях МС. К сожалению, такой подход применим только к системам, содержащим легкоплавкий компонент. Мы попытались снять это ограничение, используя на предварительном этапе метод химического осаждения для покрытия частиц одного из реагентов тонким слоем другого элемента. В данной работе в качестве исходных реагентов МС использовались высокодисперсные порошки композиционных частиц, представляющих собой ядро из сплава Co–P (как аморфного, так и кристаллического), покрытого слоем меди. Таким образом, еще до начала процесса МС была сформирована обширная контактная поверхность, что должно значительно ускорить процесс формирования метастабильного твердого раствора Co–Cu.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки всех составов получены методом химического осаждения, основанным на реакции восстановления металлов из водных растворов соответствующих солей [7]. В качестве восстановителя для получения сплавов кобальта использован гипофосфит натрия NaH_2PO_2 . Следует обратить внимание на одну важную особенность, присущую методу химического осаждения металлических порошков и покрытий с помощью гипофосфита: одновременно с восстановлением металла всегда имеет место реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора. Таким образом, в получаемых металлических осадках всегда присутствует определенная примесь фосфора. Содержание фосфора зависит от многих факторов: pH раствора, концентрации основных (гипофосфит и соль металла) и вспомогательных (комплексообразующие, буферирующие и стабилизирующие добавки) реагентов.

При изготовлении серии порошков $(\text{Co}-\text{P})_{100-x}/\text{Cu}_x$ ядро из кристаллического Co_{95}P_5 или аморфного $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ покрывали кристаллической оболочкой из меди различной толщины. В растворах химического меднения для нанесения медного покрытия на порошки Co–P в качестве восстановителя использовался формальдегид – единственный восстановитель, который катализирует реакцию восстановления ионов Cu^{2+} при комнатной температуре.

Механосплавление проводили в шаровой планетарно-центробежной мельнице АГО-2У вместимостью 150 см³. Барабаны и шары изготовлены из нержавеющей стали. Диаметр барабанов составлял 70 мм, шаров – 4–5 мм. Масса загружаемого вещества составляла 10 г, шаров – 100 г. Обрабатывали реакционные смеси следующих составов: механическая смесь высокодисперсных порошков $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ и Cu (50 : 50), высокодисперсные порошки из композиционных частиц $(\text{Co}_{95}\text{P}_5)_{50}/\text{Cu}_{50}$, $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ и $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$. По мере обработки порошков из барабанов отбирали пробы материала.

Для определения атомной структуры сплавов, полученных в процессе механоактивации порошков, проведены дифракционные исследования на дифрактометре ДРОН-3 с

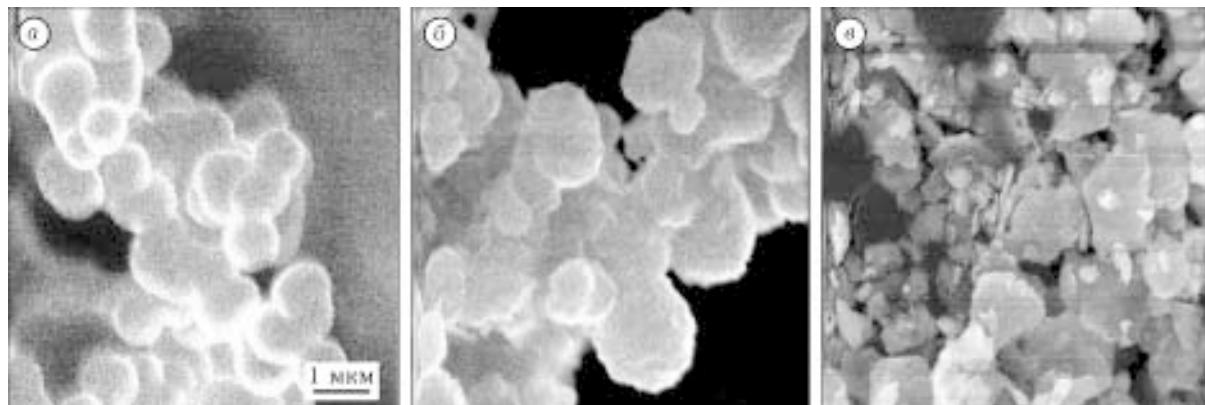


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения исходных порошков сплавов Со–Р (а), композиционных порошков Со–Р/Cu (б) и порошков, подвергнутых механическому воздействию (в).

использованием $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения. Морфология частиц порошков исследована на электронном микроскопе JEM-100C. Информация о величине поля локальной анизотропии $H_a = 2K/M_s$ (либо о константе анизотропии K), а также о величине ориентационно-выделенной области этой анизотропии $2R_c$ рассчитывалась из криевых намагничивания до насыщения $M(H)$ [8], измеренных на вибрационном магнитометре в интервале полей до 14 кЭ. Измерения спектров ЯМР выполняли на стандартном спин-эхоспектрометре в диапазоне частот 150–230 МГц при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения порошков показали, что для всех исследуемых концентраций фосфора и меди исходные частицы имеют сферическую форму. На рис. 1 приведены типичные электронно-микроскопические изображения частиц исходных порошков сплавов Со–Р, композиционных порошков Со–Р/Cu, а также механически обработанных порошков.

Построенные распределения частиц по размерам порошков Со–Р показали, что их значения лежат в пределах 0.1–1.0 мкм. Установлено, что после нанесения медной оболочки средний размер частиц увеличился, однако ширина построенного распределения не изменилась. Последнее позволило оценить толщину оболочки Cu в композиционных порошках. Установлено, что толщина слоя меди (в зависимости от ее содержания) изменялась

от 0.03 мкм для порошков Со–Р₈₀/Cu₂₀ до 0.2 мкм для Со–Р₁₀/Cu₉₀. В процессе МС сферические частицы порошков приобретали неправильную чешуйчатую форму.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, ядро из сплава Со₈₈Р₁₂ имеет аморфную структуру, из сплава Со₉₅Р₅ – кристаллическую ГПУ структуру, медная оболочка обладает ГЦК структурой. При нанесении медной оболочки на кристаллическое ядро Со–Р с ГПУ структурой оболочка сохраняет присущую меди ГЦК структуру. Дифрактограммы всех образцов исходных порошков с композиционными частицами практически совпадают с дифрактограммами чистой меди.

На рис. 2 представлены спектры рентгеновской дифракции исходных реакционных смесей, загружаемых в шаровую мельницу, и проб образцов, отбираемых после соответствующего времени механического воздействия.

Результаты рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2, г) показывают, что при механической обработке в течение 2 ч смеси порошков Со и Cu (кривая 1) существенных изменений атомной структуры исходных элементов не происходит. Так, аморфный сплав Со–Р остается аморфным, дифракционные пики Cu уширяются, их угловые координаты меняются незначительно. При обработке порошков из композиционных частиц, представляющих собой ядро из кристаллического Со₉₅Р₅, покрытого медью (кривая 2), изменения параметра решетки Cu уже более заметны. Совершенно иная картина наблюдается при механической обработке композиционных частиц из аморфного кобальта с

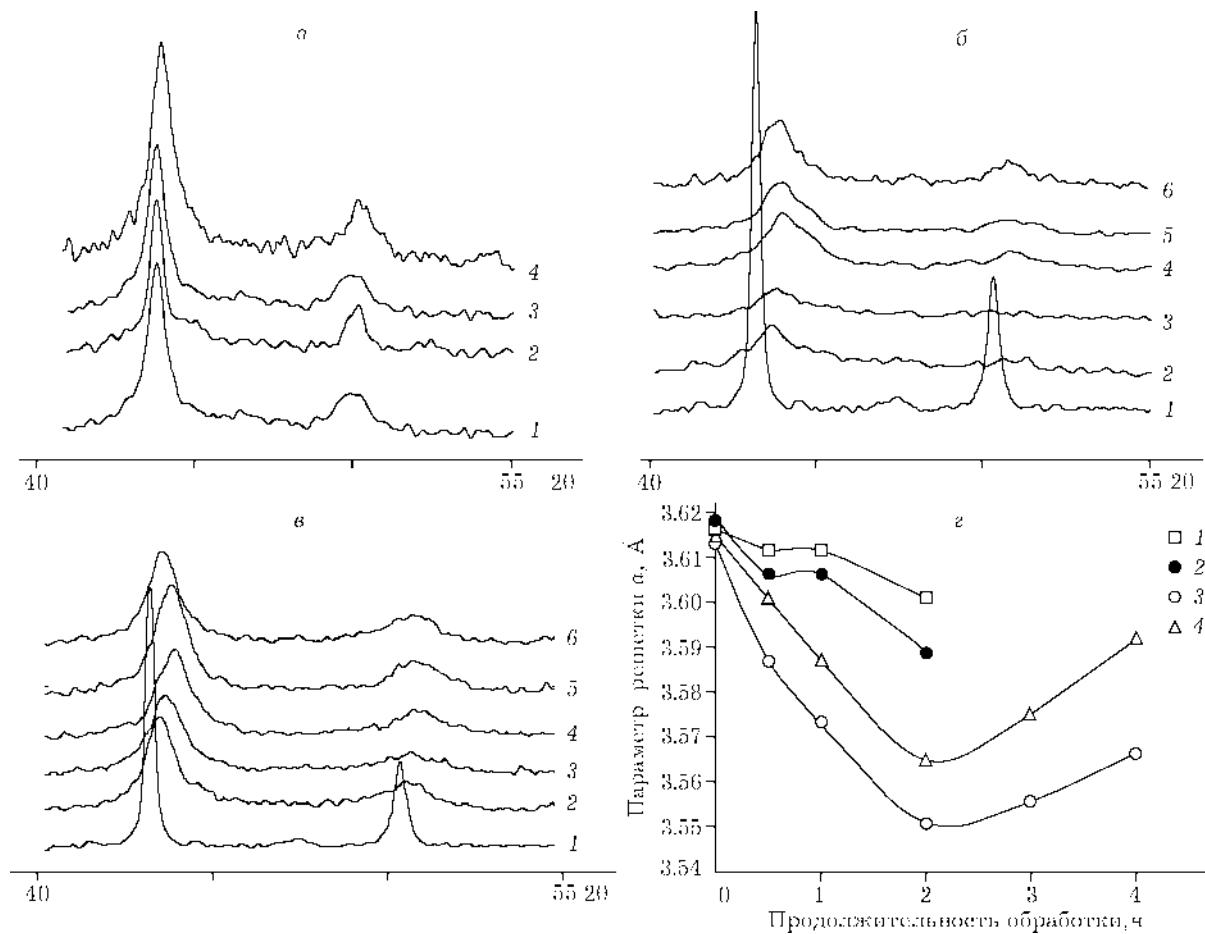


Рис. 2. Дифрактограммы: а – смеси порошков $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ и Cu; б – композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$; в – композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ на различных стадиях механического сплавления; 1 – смеси порошков $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ и Cu, 2–4 – композиционные порошки $(\text{Co}_{95}\text{P}_5)_{50}/\text{Cu}_{50}$, $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$, $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ соответственно; время обработки, ч: исходный (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5), 4 (6).

массовыми долями меди 20 и 50 %. Уже после 0.5 ч измельчения здесь наблюдаются значительные структурные изменения. В системе Co–P/Cu с массовой долей меди 20 % (см. рис. 2, г, кривая 3) в результате МС продолжительностью 0.5–1 ч происходит аморфизация композита. При увеличении времени обработки до 2 ч аморфный композит $(\text{Co}-\text{P})_{80}/\text{Cu}_{20}$ кристаллизуется с образованием пересыщенного твердого раствора с массовой долей меди в кобальте 20 %. В случае композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ (см. рис. 2, г, кривая 4) ход реакции иной: в начале процесса механического сплавления наблюдается кристаллизация Co–P ядра, а при дальнейшей обработке происходит образование эквимолярного пересыщенного твердого раствора. Таким образом, из сопоставления данных спектров рентгеновской дифракции (см. рис. 2, г)

можно сделать вывод о том, что сплавление аморфного кобальта с медью осуществляется почти в два раза быстрее, чем кристаллического, т. е. предварительное увеличение энергонасыщенности ядра композиционной частицы эффективно ускоряет процесс механосплавления. С другой стороны, то же структурное состояние в процессе механосплавления Co–Cu достигается за гораздо меньшее время механического воздействия в случае композиционных порошков (даже с кристаллическим ядром) в отличие от смеси Co + Cu.

Итак, в результате МС порошков с модифицированными частицами в течение 2 и 3 ч реализуется состояние твердого раствора Co–Cu, аналогичное состоянию, полученному путем многочасовой обработки смеси металлургических порошков элементов [2, 4]. Таким образом,

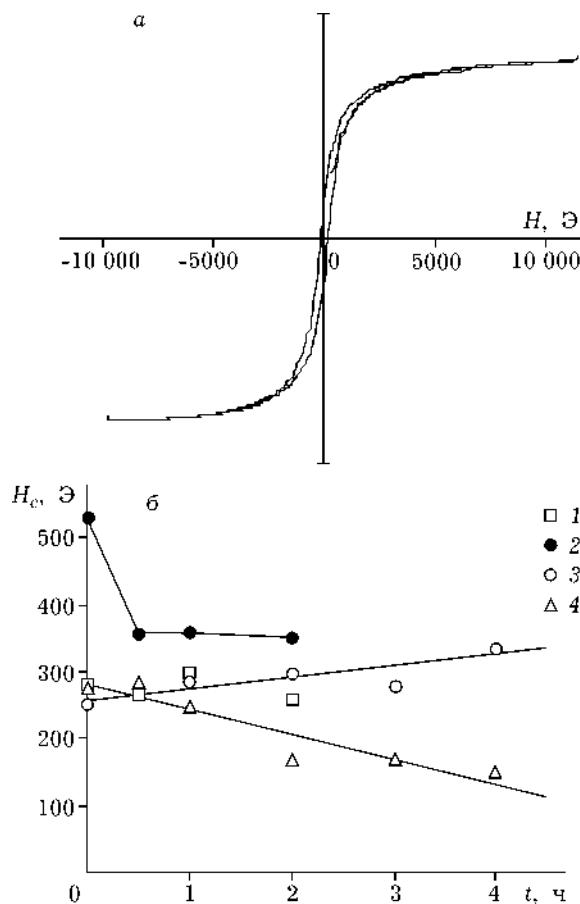


Рис. 3. Петля гистерезиса композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$, подвергнутого механической обработке в течение 2 ч (а) и зависимость коэрцитивной силы от времени МС (б): 1 – смесь порошков Co и Cu; 2–4 – композиционные порошки $(\text{Co}_{95}\text{P}_5)_{50}/\text{Cu}_{50}$, $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$, $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ соответственно.

основная “физико-химическая” причина ускорения процесса механосплавления порошков из композиционных частиц – это наличие в них межфазной поверхности сплавляемых компонентов и высокая энергонасыщенность одного из них.

Однако, согласно последним представлениям, данные рентгеновской дифракции не могут служить бесспорным доказательством образования химически однородных твердых растворов в системе взаимно нерастворимых компонентов. Действительно, изменение межплоскостных расстояний, регистрируемое по рентгенограммам, может быть обусловлено как образованием твердого раствора, так и, например, когерентной подстройкой кристаллической решетки ультрамалых частиц одного чистого компонента к кристаллической решетке другого

его элемента-матрицы [3]. Поэтому для исследования атомной структуры сплава Co–Cu использованы также методы ЯМР и изучения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, позволяющие судить о ближнем порядке и составе ближайшего окружения атомов Co.

Процесс МС существенно отражается на кривых намагничивания исследуемых порошков. На рис. 3, а приведена характерная петля гистерезиса композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$, подвергнутого механообработке в течение 2 ч. На рис. 3, б приведена зависимость коэрцитивной силы от времени МС. Здесь, как и при интерпретации данных рентгеновской дифракции, сравниваются исходные характеристики и их изменение в процессе МС композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ и $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ (композитные частицы с аморфным ядром), $(\text{Co}_{95}\text{P}_5)_{50}/\text{Cu}_{50}$ (композитные частицы с кристаллическим ядром, обладающим ГПУ структурой), а также смеси порошков $(\text{Co}-\text{P})_{\text{ам}}$ и Cu. Из рис. 3, б видно, что коэрцитивная сила до МС определяется структурой магнитной составляющей композита. В ходе МС коэрцитивность композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ и $(\text{Co}_{95}\text{P}_5)_{50}/\text{Cu}_{50}$ уменьшается, $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ – растет, а смесей порошков $(\text{Co}-\text{P})_{\text{ам}}$ и Cu практически не изменяется. С нашей точки зрения, наиболее интересно различие вида зависимостей коэрцитивной силы от времени обработки для композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ и $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$. Это различие отражает различный путь формирования твердого раствора. Для композиционных порошков с массовой долей меди 20 %, как показано выше, сплавообразование идет через стадию аморфизации. Для порошков с массовой долей меди 50 % эта стадия отсутствует.

Исследуемые порошки относятся к классу наноструктурированных материалов, т. е. размер характерных структурных и фазовых неоднородностей в них составляет величины порядка нескольких нанометров. Поэтому при интерпретации данных по приближению намагниченности к насыщению использованы специальные методики, разработанные для наноструктурированных магнетиков [9].

В спиновой системе нанокристаллического ферромагнетика вследствие хаотичного распределения оси локальной анизотропии и

малого размера неоднородностей при сохранении сильной обменной корреляции возникают новые параметры, определяемые величинами константы обменного взаимодействия A , константы локальной анизотропии K и областью ее однородной ориентации $2R_c$ [8]. Магнитную структуру нанокристаллических ферромагнетиков можно представить в виде ансамбля стохастических доменов (магнитных блоков) [9, 10]. Характеристиками таких магнитных блоков служат величины их средней анизотропии $\langle K \rangle \sim K^4 R_c^6 / A^3$ и протяженности корреляций $R_f \sim A^2 / (K^2 R_c^3)$.

В неоднородных ферромагнетиках, характеризуемых локальной магнитной анизотропией любого происхождения и симметрии, закон приближения намагниченности к насыщению записывается в виде

$$\langle M_z \rangle / M_s \approx 1 - d_m(H) \quad (1)$$

где d_m – нормированная математическая дисперсия поперечных компонент намагниченности [10]. Как показано в работе [10], зависимость дисперсии намагниченности от поля имеет вид

$$d_m = (aH_a)^2 \begin{cases} H^{-2}, & H \gg H_R \\ H^{-1/2} H_R^{-3/2}, & H \ll H_R \end{cases} \quad (2)$$

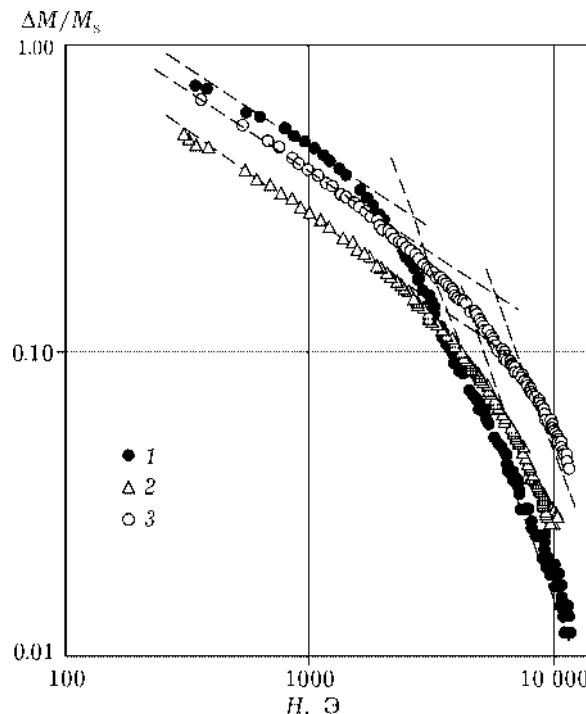


Рис. 4. Дисперсия намагниченности d_m в зависимости от внешнего поля для композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ до (1) и после МС в течение 2 (2) и 4 ч (3).

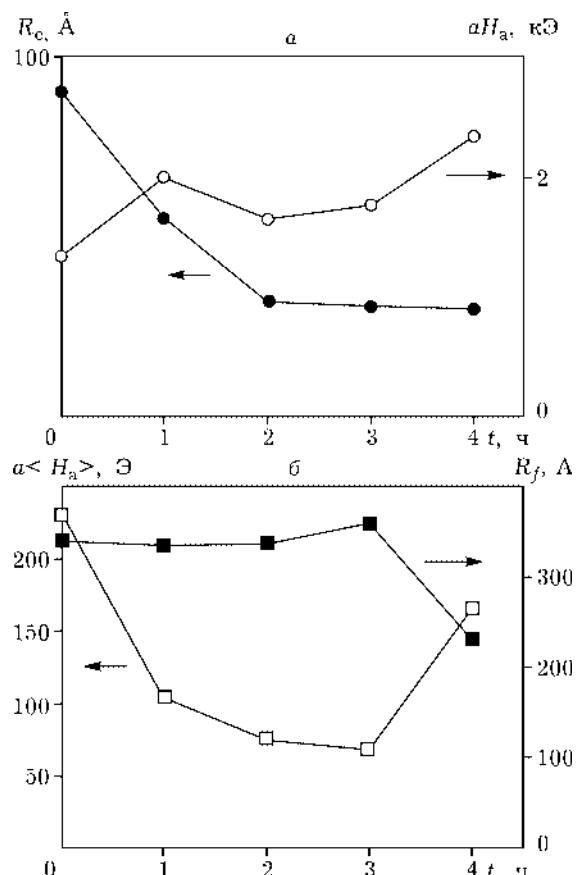


Рис. 5. Зависимости aH_a и R_c (а) и $a<H_a>$ и R_f (б) композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ от времени механической обработки.

Здесь H_a – поле локальной анизотропии, равное $2K/M_s$; a – симметричный коэффициент, равный для одноосной анизотропии $1/15^{1/2}$; H_R – корреляционное поле, равное $2A/(M_s R_c^2)$; R_c – корреляционный радиус неоднородностей анизотропии. В координатах $\lg d_m$ от $\lg H$ этому соответствует характерный изгиб экспериментальной кривой $M(H)$ в окрестности $H \sim H_R$.

На рис. 4 дисперсия намагниченности $d_m = \Delta M/M_s$ исследуемых образцов представлена в двойных логарифмических координатах в зависимости от внешнего поля. Зависимости $\Delta M/M_s(H)$ характеризуются кросс-совером кривых от $\Delta M \sim H^{-2}$ к $\Delta M \sim H^{-1/2}$ в области поля H_R . Зависимости aH_a , R_c , $a<H_a> \sim (aH_a)^4 / H_R^3$ и R_f (рассчитанные из экспериментальных зависимостей по приведенным выше формулам) для композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ от времени механической обработки.

ческого воздействия приведены на рис. 5, а, б. Видно, что обработка порошка в планетарной мельнице, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению величины R_c , т. е. к усилению структурного беспорядка. Зависимость aH_a от времени механической обработки имеет более сложный характер. Величины $a<H_a>$ и R_f зависят одновременно от величин A , R_c и aH_a , или от экспериментально регистрируемых величин H_R , aH_a . Анализ зависимостей $a<H_a>$ и R_f от времени МС с учетом зависимостей R_c и aH_a (см. рис. 5, б) показывает, что изменение магнитной структуры (характеристиками которой здесь выступают величины $a<H_a>$ и R_f) в исследуемых образцах в течение первых двух часов обработки определяется усилением структурного беспорядка. Увеличение времени механического воздействия приводит к модификации магнитной структуры за счет роста локальной магнитной анизотропии, который, как следует из данных рентгеновской дифракции, сопровождает процесс фазового расслоения (и, по-видимому, им обусловлен) в исследуемых композиционных порошках.

На рис. 6 представлены ЯМР-спектр исходного порошка ($\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$)₅₀/Cu₅₀, модификация этого спектра в ходе получасового и часового МС, а также ЯМР-спектр этого порошка, подвергнутого обработке в течение 4 ч, а затем часовому отжигу при 500 °C. Спектр ЯМР для чистого Со при комнатной температуре может быть охарактеризован двумя основными частотами ЯМР: 213.3 МГц для ГЦК Со и 221 МГц для ГПУ Со. Ближнее окружение ГЦК и ГПУ кобальта содержит 12 соседей, и при замещении магнитных атомов на немагнитные в спектре ЯМР будут наблюдаться эквидистантные сателлиты. Так, разложение спектра ЯМР исходного порошка на сателлиты показывает, что атомы Со в нем характеризуются в основном ГЦК ближним окружением с одним и двумя немагнитными соседями (см. рис. 6, а). Уже при получасовом механическом воздействии происходит существенное изменение вида спектра ЯМР: основной резонанс обусловлен чистым ГЦК Со, что указывает на кристаллизацию аморфного Со, а также формируется сателлит ГПУ окружения Со (см. рис. 6, б). После часовой обработки (см. рис. 6, в) общая интенсивность

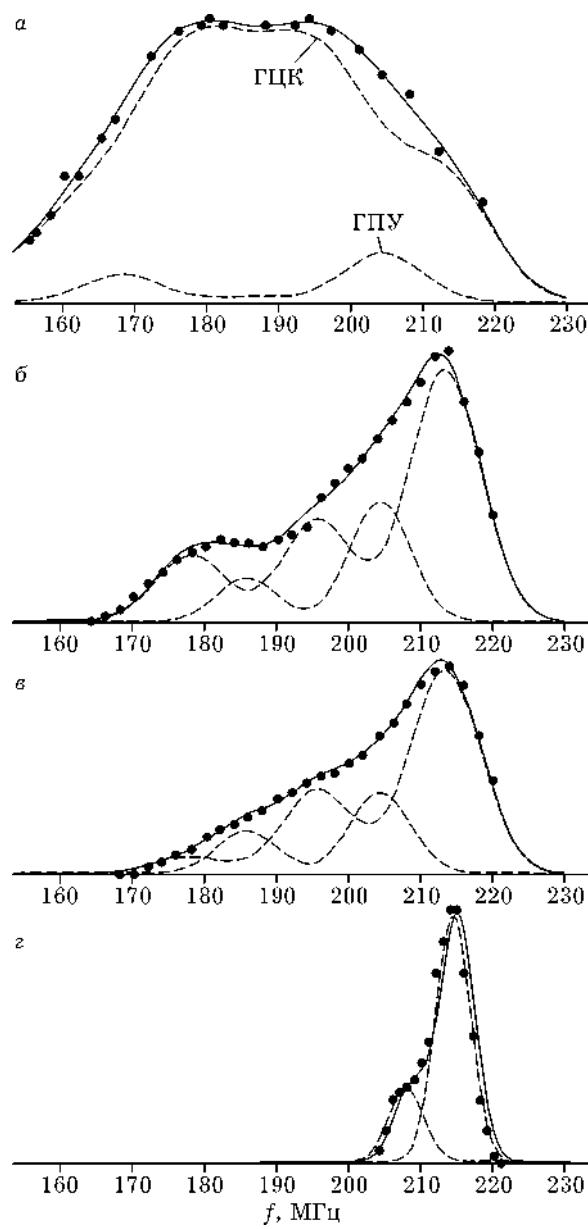


Рис. 6. Спектры ЯМР композиционных порошков ($\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$)₅₀/Cu₅₀: а – исходный; б – после обработки в течение 0.5 ч; в – после обработки в течение 1 ч; г – после обработки в течение 4 ч и последующего отжига при температуре 500 °C.

сигнала уменьшается, но форма ЯМР-спектра указывает на присутствие смеси ГЦК и ГПУ окружений Со. При механическом сплавлении в течение 2–4 ч сигнал ЯМР при комнатной температуре пропадает вследствие значительного уширения линий и возникает вновь только при отжиге (500 °C, 1 ч) (см. рис. 6, г). Теперь ЯМР-спектр описывается суммой двух резонансных линий, одна из которых соответствует чистому ГЦК Со (213.3 МГц), другая

(208 МГц) – твердому раствору на основе Со с ГПУ структурой, в котором в первой координационной сфере атома Со присутствует один немагнитный атом. Поскольку атомы фосфора после отжига при 500 °С вследствие образования фосфида Со₂Р не вносят вклада в спектр ЯМР, очевидно, что роль “немагнитного соседа” в окружении атома Со здесь принадлежит атому Си, а линия в спектре на частоте 208 МГц соответствует твердому раствору Со₉₂Си₈ с ГПУ структурой.

Представленные данные ЯМР указывают на протекание в ходе механического сплавления полиморфного превращения ближайшего окружения Со (ГЦК → ГПУ). Возможно, что эти локальные мартенситные сдвиги стимулируют существенное увеличение коэффициентов гетеродиффузии элементов. Далее анализ спектра ЯМР допускает возможность образования фосфида меди (Cu₂P) наряду с образованием фосфида кобальта (Co₂P).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что механическое сплавление в системе Со–Р/Си с массовой долей меди 20 % осуществляется через стадию аморфизаций (обработка в течение 0,5–1 ч). При увеличении времени механического воздействия до 2 ч композиционные аморфные порошки (Со–Р)₈₀/Си₂₀ кристаллизуются с образованием пересыщенного твердого раствора с массовой долей меди в кобальте, равной 20 %. При механическом синтезе композиционных порошков (Со₈₈Р₁₂)₅₀/Си₅₀ уже в начале МС наблюдается кристаллизация аморфного Со–Р ядра и лишь затем в ходе МС происходит образование эквимолярного пересыщенного твердого раствора. Обнаруженное различие проявляется и в ходе зависимостей коэффициентной силы композита от времени обработки в планетарной мельнице.

Сравнительное исследование МС пересыщенных твердых растворов из смесей порошков Со–Р и Си и композиционных порошков (Со–Р)_{100–x}/Си_x показало, что механическое сплавление композиционных порошков с аморфным ядром протекает гораздо быстрее, чем аналогичных порошков с кристаллическим ядром, либо механических смесей порошков Со–Р и Си. Таким образом, основная “физико-химическая” причина ускорения процесса механосплавления порошков с композиционными частицами – это уже существующая в них обширная межфазная граница сплавляемых компонентов и высокая энергонасыщенность одного из компонентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 04–02–16230).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 A. R. Miedema, *Philips Tech. Rev.*, 36 (1976) 217.
- 2 C. Gente, M. Oehring, R. Bormann, *Phys. Rev. B.*, 48 (1993) 13244.
- 3 M. A. Uimin, A. Ye. Yermakov, V. V. Serikov et al., *Phys. Stat. Sol. (A)*, 165 (1998) 337.
- 4 J. Y. Huang, Y. K. Wu, A. Q. He et al., *Nanostruct. Mater.*, 4 (1994) 293.
- 5 Y. Ueda, S. Ikeda, S. Chikazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 3414.
- 6 Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов, *ДАН*, 385, 6 (2002) 774.
- 7 К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, *Физико-химические основы процесса химического никелирования*, Изд-во АН СССР, Москва, 1974.
- 8 В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, *ЖЭТФ*, 72 (1977) 1005.
- 9 Р. С. Исхаков, В. А. Игнатченко, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев, *Письма в ЖЭТФ*, 78 (2003) 1142.
- 10 Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, Ж. М. Мороз, Е. Е. Шалыгина, *Там же*, 72 (2000) 872; [G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, 26 (1990) 1397].