

На правах рукописи

Кузовникова

Людмила Александровна

**Исследование структуры и магнитных свойств
наноструктурированных порошков, полученных
механическим сплавлением композиционных частиц
«ядро(Co)/оболочка(Cu)»**

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2008

Работа выполнена в Институте Физики им. Л.В. Киренского СО РАН и
ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Исааков Рауф Садыкович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Елсуков Евгений Петрович

доктор технических наук,
профессор Лепешев Анатолий Александрович

Ведущая организация: Институт Физики Металлов УрО РАН,
г. Екатеринбург

Защита состоится «_____» _____ 2009 года в _____ часов
на заседании Диссертационного совета Д.003.055.02 по защитам при Институте
Физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу:
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38, Институт Физики им. Л.В.
Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Физики им. Л.В.
Киренского СО РАН

Автореферат разослан «_____» _____ декабря _____ 2008 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.003.055.02
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка методов и изучение закономерностей синтеза функциональных материалов с практически важными свойствами. В частности, интерес представляет создание новых функциональных материалов на основе сплавов металлов с эффектом гигантского магнитосопротивления. Традиционные методы получения сплавов ограничены кругом термодинамически устойчивых соединений и твердых растворов. Обработка порошков металлов в мельницах различного типа - метод механического сплавления (МС) - являясь высокоэнергетическим процессом шарового размола, позволяет получать метастабильные фазы с уникальными свойствами, которые зачастую не могут быть реализованы при изготовлении сплавов другими методами. В частности, оказалось возможным формирование пересыщенных твердых растворов в металлических системах с положительной энтальпией смешения, таких как сплавы Fe-Mg, Ag-Cu, Co-Cu [1,2].

Необходимым условием начала механохимического процесса является образование контактной поверхности. Обычно при использовании в качестве исходных компонентов порошков чистых металлов этот этап МС (создание обширной контактной поверхности) занимает большую часть времени обработки материала в шаровой мельнице. Для эффективного ускорения процесса взаимодействия в гетерофазных системах востребованы способы увеличения межфазной поверхности исходных компонентов до процесса механосплавления. Такая идея реализована в [3], где в ходе МС контактная поверхность создавалась в результате смачивания частиц тугоплавкого металла расплавом легкоплавкого уже на начальных стадиях механического сплавления. К сожалению, такой подход применим только к системам, содержащим легкоплавкий компонент. В нашей работе предложено использование для МС высокодисперсных порошков композиционных частиц, представляющих собой ядро одного металла, покрытого слоем другого (частицы типа «ядро-оболочка»). Таким образом, еще до начала процесса механосплавления в композите сформирована развитая контактная поверхность. Введение избыточной энтальпии в систему при использовании одного из компонентов в аморфном состоянии также позволяет интенсифицировать процесс механосплавления. Поэтому для таких систем следует ожидать экстремально высоких скоростей механохимических взаимодействий, а также особенностей в свойствах синтезируемых материалов.

С целью изучения механохимического взаимодействия двух металлов (различных по пластичности), для которых смешиваемость отсутствует как в твердом, так и в жидком состоянии (положительная теплота смешения), нами выбрана система Co-Cu. В системе Co+50ат.%Cu энтальпия смешения составляет +12 кДж/моль, а в системе Co+20ат.%Cu +8 кДж/моль. Механизм формирования твердых растворов в таких системах многостадийный, сложный и до сих пор недостаточно изученный, поэтому установление микроскопических механизмов деформационного атомного

перемешивания, осуществляемого при достаточно низких температурах в этих твердофазных реакциях в условиях интенсивных механических воздействий, является актуальной проблемой.

Традиционно для исследования продуктов механохимического синтеза используются методы рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Присутствие в системе Co-Cu магнитоактивного атома кобальта позволяет применить здесь комплекс магнитоструктурных методов исследования и, тем самым, получить новые подходы к изучению механизмов образования пересыщенных твердых растворов в системах с положительной энтальпией смешения. Дополнительное привлечение метода ЯМР также способствует всестороннему исследованию процесса формирования метастабильных фаз при механосплавлении.

Исследования по теме выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда науки (совместный грант РФФИ-ККФН 07-03-96808_р_енисей_а).

Цель работы

Исследование структуры и магнитных свойств наноструктурированных порошков, полученных механическим сплавлением композиционных частиц «ядро(Co)/оболочка(Cu)». Разработка и изучение способов ускорения процессов механосплавления в системах, обладающих положительной энтальпией смешения, на примере системы Co-Cu, и проведение комплексного изучения процесса формирования метастабильных твердых растворов в системе Co-Cu.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Получение методом химического осаждения композиционных порошков $(Co_{(100-y)P_y})_{100-x}/Cu_x$ с различным составом ядра Co-P сплава (а, следовательно, и структурой: кристаллической или аморфной) и с различной толщиной медной оболочки.
2. Исследование структурных и магнитных характеристик полученных порошков Co-P и композиционных порошков $(Co_{(100-y)P_y})_{100-x}/Cu_x$, а также изучение их термической стабильности.
3. Механическое сплавление исходных реагентов в планетарной шаровой мельнице и исследование структурных характеристик продуктов механического сплавления.
4. Экспериментальное исследование кривых намагничивания и температурных зависимостей намагниченности насыщения исследуемых порошков на всех этапах механообработки с целью определения фундаментальных магнитных характеристик исследуемых материалов (намагниченность насыщения, поле локальной анизотропии и др.).
5. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса как исходных реагентов, так и модификации данных спектров в процессе механообработки порошков.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в следующем.

1. Впервые методом химического осаждения получены и исследованы высокодисперсные композиционные порошки $(Co_{(100-Y)}P_Y)_{100-X}/Cu_X$.

2. Показано, что при использовании высокодисперсных композиционных порошков $(Co_{(100-Y)}P_Y)_{100-X}/Cu_X$ происходит ускорение процесса механосплавления в системах, обладающих положительной энтальпией смешения (на примере системы Co-Cu). Для интенсификации процесса МС предложено и реализовано два пути: во-первых, с помощью создания обширной контактной поверхности (используя в качестве реакционных смесей высокодисперсные порошки композиционных частиц, представляющих собой ядро из одного компонента - кобальта, покрытого слоем другого компонента - меди) и, во-вторых, за счет введения избыточной энтальпии в систему (используя один из компонентов системы в аморфном состоянии).

3. Показано, что совместное применение этих методов способно снижать время сплавообразования более чем на порядок, что существенно снижает энергозатраты при механосплавлении.

Практическая значимость работы

- Композиционные частицы типа «ядро-оболочка», полученные химическим способом из металлов с положительной теплотой смешения, как структуры с большой контактной поверхностью между металлами, могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения метастабильных твердых растворов в металлических системах с $\Delta H_{см} > 0$.

- Использование в качестве реакционных смесей композиционных частиц «ядро-оболочка» позволяет при механообработке получать метастабильные твердые растворы в системе Co-Cu за времена более чем на порядок меньше характерных времен получения стандартными методами механосплавления. Предложенный в работе метод интенсификации процесса механосплавления в системе Co-Cu может быть использован для получения сплавов ряда других как бинарных, так и более сложных металлических систем с положительной теплотой смешения.

- Снижение времени механосплавления, продемонстрированное на примере системы Co-Cu, позволяет уменьшить энерго- и трудозатраты при производстве нанокристаллических сплавов с положительной энтальпией смешения. Малые времена механосинтеза также приводят к лучшей химической чистоте конечных продуктов за счет снижения истирания шаров в реакторе мельницы.

- Продемонстрирована возможность управления скоростью реакции в процессе механосинтеза при использовании в качестве реакционных смесей композиционных частиц «ядро-оболочка», а также при использовании частиц с избыточной энтальпией.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения композиционных порошков с частицами типа «ядро-оболочка» методом химического осаждения в водных растворах.

2. Результаты исследования эволюции структуры и магнитных характеристик композиционных порошков $(Co_{(100-y)}P_y)_{100-x}/Cu_x$ при термическом воздействии.
3. Способ ускорения формирования пересыщенных твердых растворов в системе Co-Cu в процессе механического сплавления в планетарной шаровой мельнице.
4. Результаты экспериментальных исследований кривых намагничивания и температурных зависимостей намагниченности насыщения исследуемых порошков на всех этапах механообработки
5. Результаты анализа спектров ядерного магнитного резонанса, как исходных реагентов, так и модификации данных спектров в процессе механообработки порошков, которые позволили определить ближайшее окружение магнитоактивного атома кобальта.
6. Результаты сравнительного анализа кинетики образования пересыщенных твердых растворов в системе Co-Cu в процессе механосплавления при использовании в качестве исходных реагентов: а) механической смеси порошков Co-P и Cu; б) композиционных порошков $(Co_{95}P_5)_{100-x}/Cu_x$ с кристаллическим ядром (предварительно созданная обширная контактная поверхность); в) композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ с аморфным ядром (введение дополнительной энтальпии в систему), которые позволили определить фактор, максимально ускоряющий процесс механохимического синтеза, а, следовательно, и возможности сбережения энергоресурсов.

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором, а также в соавторстве. Непосредственно автором в представленной работе выполнены: синтез образцов для исследований, их паспортизация и последующая термическая и механическая обработка. При участии автора в лаборатории Физики магнитных пленок ИФ СО РАН проведены магнитные измерения на вибрационном магнитометре и проведен анализ всех полученных данных. Задачи экспериментальных исследований по диссертационной работе сформулированы научным руководителем. Обсуждение и интерпретация полного набора экспериментальных данных проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация результатов Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня, в том числе: 2-nd International Conference On Mechanochemistry and Mechanical Activation (INCOME-2) (Novosibirsk, 1997); VII Всероссийская конференция с международным участием "Аморфные прецизионные сплавы: технология, свойства, применение" (Москва, 2000); VI Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials" (Novosibirsk, 2002); II International Baikal Scientific Conference "Magnetic Materials" (Irkutsk, 2003); VIII International Conference on Sintering and II International

Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies “Mechanochemical Synthesis and Sintering” (MSS-2004) (Novosibirsk, 2004); Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2004) (Krasnoyarsk, 2004); V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006) (Novosibirsk, 2006); XX международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (НМММ-XX) (Москва, 2006); II Всероссийская конференция по наноматериалам "НАНО 2007" (Новосибирск, 2007); Euro-Asian Symposium “Magnetism on a Nanoscale” (EASTMAG-2007) (Kazan, 2007); 5th Japanese-Mediterranean Workshop on applied electromagnetic engineering for magnetic superconducting and nanomaterials (JAPMED-2007) (Larnaca, Cyprus, 2007); Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2008) (Moscow, 2008) и др.

Публикации По материалам диссертации опубликовано 32 работы, из них 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ: Вестник КрасГУ (2002), Письма в Журнал Технической Физики (2004), Химия в интересах устойчивого развития (2005), Физика металлов и металловедение (2006), Химия в интересах устойчивого развития (2007), Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2008).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Содержание работы изложено на 130 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков, 4 таблицы и список использованных источников из 141 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели исследования и указаны задачи, решение которых необходимо для выполнения работы, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор работ по современному состоянию исследований процессов механохимического синтеза в бинарных металлических системах и, в частности, в системах с положительной теплотой смешения. Показано, что большие времена, требуемые для осуществления процессов механосплавления в таких системах, существенно ограничивают область применения этих материалов.

Во второй главе описываются методики получения и исследования образцов. В качестве метода приготовления высокодисперсных композиционных порошков Co-P и CoP/Cu был выбран метод химического осаждения, основанный на реакции восстановления металлов (Co, Cu) из растворов соответствующих солей с помощью гипофосфита натрия NaH_2PO_2 (для получения сплавов кобальта Co-P) и формальдегида HCHO (для получения покрытий из меди). Определены технологические режимы синтеза композиционных порошков $(\text{Co}_{(100-Y)}\text{P}_Y)_{100-X}/\text{Cu}_X$ с различной структурой ядра

и толщиной медной оболочки. Механическое сплавление образцов проводилось в шаровой планетарно-центрифужной мельнице АГО-2У.

Далее в этой главе описаны структурные и магнитные методы исследований, используемые при выполнении работы: рентгеноструктурный анализ, ферромагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, исследование температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ и полевых зависимостей намагниченности $M(H)$.

В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических свойств порошков Co-P сплавов и композиционных порошков на их основе $(Co_{100-Y}P_Y)_{100-X}/Cu_X$ (при $Y=5$ и 12 ат.%; $20 < X < 90$ %), частицы которых представляют собой ядро из сплава на основе кобальта, окруженное оболочкой из меди.

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что порошки состава $Co_{88}P_{12}$ имеют аморфную структуру, порошки состава $Co_{95}P_5$ являются кристаллическими с ГПУ-структурой. Медная оболочка при нанесении на кобальтовое ядро независимо от структуры ядра сохраняет присущую меди ГЦК-структуру. Дифрактограммы всех исходных композиционных образцов $(CoP)_{100-X}/Cu_X$ с $20 < X < 90$ практически совпадают и близки к дифрактограмме чистой меди. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям форма исходных частиц порошков Co-P зависит от содержания в них фосфора: в случае кристаллического порошка (рис.1а) это ограниченные частицы, а в случае аморфного сплава (рис.1б) – сферические. Частицы композиционных порошков Co-P/Cu после нанесения слоя меди сохраняют форму, присущую исходным частицам (рис.1в). Анализ распределения частиц порошков по размерам показывает, что частицы исходных порошков Co-P сплавов имеют размеры в пределах от 0,1 до 1,0 мкм, толщина слоя меди в композиционных порошках (в зависимости от ее содержания) изменяется от 0,03 мкм для порошков $(CoP)_{80}/Cu_{20}$ до 0,2 мкм для $(CoP)_{10}/Cu_{90}$.

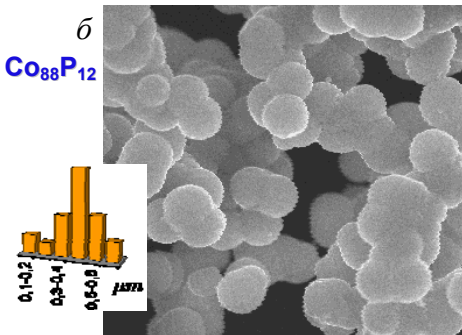
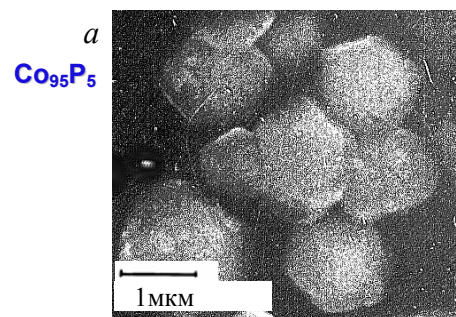
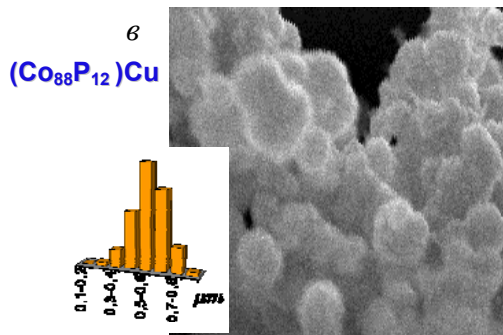


Рис.1 а,б,в. Изображение частиц порошков $Co_{95}P_5$, $Co_{88}P_{12}$, $(Co_{88}P_{12})Cu$, полученных на растровом электронном микроскопе. На вкладках изображены гистограммы распределения частиц порошка по размерам.



Высокая дисперсность порошков и большая толщина медного покрытия кобальтового ядра затрудняют использование рентгеновских методов для анализа структуры и фазового состава композиционных порошков. Но наличие магнитного атома кобальта в образцах позволяет использовать магнитоструктурные методы исследования образцов. Известно, что особенности структурного состояния ферромагнитных сплавов в первую очередь проявляются на таких фундаментальных магнитных характеристиках, как намагниченность насыщения M_0 , константа обменного взаимодействия A , поскольку эти величины в основном определяются ближайшим окружением магнитоактивных атомов. Изменения же, происходящие в сплавах на микроструктурном уровне, в основном отражаются на величинах интегральных магнитных характеристик (ширина линии ФМР $\Delta H_{ФМР}$, коэрцитивная сила H_C).

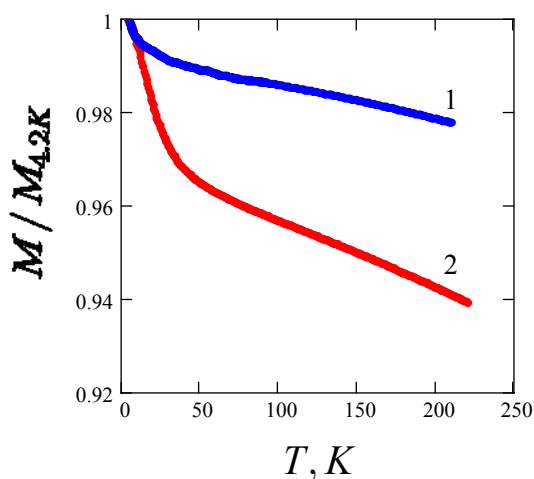


Рис.2. Зависимости $M(T)$ для порошка $Co_{88}P_{12}$ (1) и композиционного порошка $(Co_{88}P_{12})_{80}/Cu_{20}$ (2).

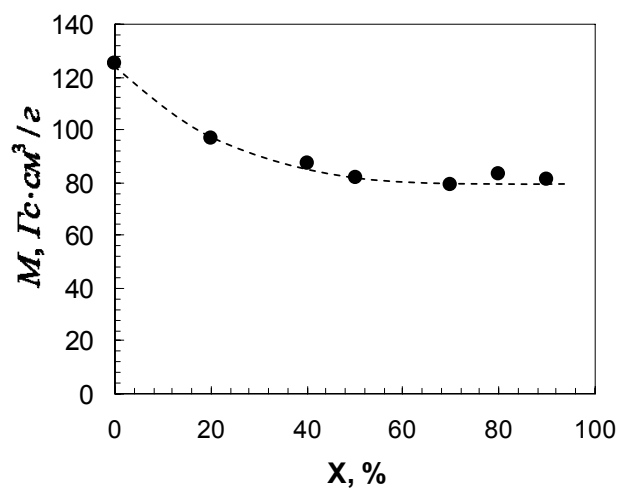


Рис.3. Зависимость M_{CoP} от содержания меди в композиционных порошках $(Co_{88}P_{12})_{100-X}/Cu_X$.

Анализ температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ (рис. 2) указывает на магнитную гетерофазность как исходных Co-P порошков, так и композиционных порошков: меньшая часть полученного материала находится в суперпарамагнитном состоянии (на кривых $M(T)$ наблюдается сход с зависимости $M(T) \sim T^{-3/2}$ при $T < 50$ К), большая же часть находится в ферромагнитном состоянии. При осаждении медной оболочки на исходные Co-P частицы объемная доля суперпарамагнитной фазы увеличивается в несколько раз. Из температурного хода кривой намагничивания в области температур 50-200К (где выполняется закон Блоха) была определена намагниченность насыщения при 0 К (M_{CoP}), рассчитанная на чистый Co-P, в зависимости от содержания меди в образцах $(Co_{88}P_{12})_{100-X}/Cu_X$ (рис.3). Установлено, что величина M_{CoP} уменьшается (на 15-20%) при увеличении содержания меди. Эти данные могут свидетельствовать об образовании дополнительной суперпарамагнитной фазы на границе «ядро-оболочка», несмотря на тот факт, что сплавы Co-Cu относятся к системам с положительной энтальпией смешения. (В равновесных условиях

растворимость меди в кобальте составляет около 12 ат.% при 1170°C, а кобальта в меди около 8 ат.% при 1090°C и близка к нулю при нормальных условиях.) Характер модификации спектров ЯМР после осаждения медной оболочки и в процессе термообработки композиционных порошков подтверждает данное предположение.

Из полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ были рассчитаны величины поля локальной анизотропии H_a . Показано, что эти величины практически не зависят от концентрации меди (0-90вес.%). Более ярко выражена зависимость H_a от состояния ядра. В композиционных порошках с аморфным ядром величины H_a лежат в интервале 1,6-1,8 кЭ, а с кристаллическим ядром $\sim 2,8$ кЭ. Величина же ширины линии ферромагнитного резонансного поглощения $\Delta H_{ФМР}$ остается постоянной лишь до $X_{Cu}=50$ вес.%. При дальнейшем увеличении толщины слоя меди наблюдается резкое уменьшение значения $\Delta H_{ФМР}$.

Поведение материала при механическом сплавлении в значительной степени определяется стабильностью исходного фазового состава, а также модификацией структурных и магнитных характеристик при температурных и динамических воздействиях. Поэтому нами проведены исследования влияния термообработки на структуру и магнитные свойства композиционных образцов, в частности для образцов состава $(Co_{88}P_{12})_{70}/Cu_{30}$. Структурные перестройки аморфного ядра композиционных порошков, происходящие в процессе термообработки, проявляются только при температурах выше 250°C. Установлено, что нанесение медной оболочки на частицы порошка сплава Co-P приводит к изменению температур фазовых превращений по сравнению с исходными Co-P порошками аналогичного состава в среднем на 50°C.

В четвертой главе представлены данные по исследованию механохимического получения пересыщенных твердых растворов в системе Co-Cu. Синтез порошков композиционных частиц $(Co_{100-y}P_y)_{100-x}/Cu_x$ методом химического осаждения (3 глава) позволил создать новые прекурсоры для проведения механосплавления, в которых контактная поверхность между сплавляемыми металлами максимальна. Использование таких прекурсоров позволяет проследить влияние увеличения как энергонасыщенности ядра, так и величины контактной поверхности на процесс МС в термодинамически несмешиваемой системе. В качестве исходного материала для механообработки в шаровой мельнице были использованы:

а) механическая смесь $Co_{88}P_{12} + Cu$, б) композиционный порошок «ядро-оболочка» с кристаллическим ядром $(Co_{95}P_5)_{50}/Cu_{50}$, в) композиционные порошки «ядро-оболочка» с аморфным ядром $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ и различным содержанием Cu.

Из электронно-микроскопических изображений оценена площадь поверхности контакта кобальта и меди в композиционных частицах. Эта оценка дает начальную контактную площадь ~ 7 м²/г. Исходя из эмпирического правила [5] связи площади межзеренных либо межфазных границ с величиной избыточной энергии, установлено, что данные прекурсоры обладают избыточной энергией $\sim 1,6$ кДж/г.

Рентгеноструктурные исследования. Поскольку на рентгенограммах интенсивность пиков Cu намного превышает интенсивность пиков Co (и расположены

они рядом), данные, полученные из спектров рентгеновской дифракции, позволили нам проследить за изменениями структурных характеристик меди и твердого раствора на ее основе. Рентгенограммы исходных реакционных смесей, загружаемых в шаровую мельницу, и проб образцов, отбираемых после соответствующего времени механической активации, представлены на рисунках 4-7.

Видно, что при механосплавлении в течение 2 час смеси порошков аморфного кобальта и кристаллической меди (рис.4) существенных изменений атомной структуры образцов не обнаруживается: дифракционные пики Cu уширяются, но практически сохраняют угловую координату. Изменения в спектрах для композиционных частиц «ядро-оболочка» ($(Co_{95}P_5)_{50}/Cu_{50}$) с кристаллическим ядром уже более заметны (рис.5). Дифракционные пики Cu сильно уширяются, имея асимметрию в большеугловой

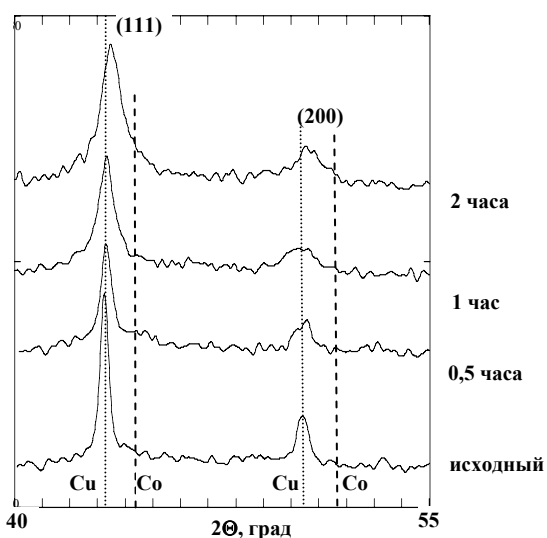


Рис.4. Дифрактограммы механической смеси порошков $CoP_{ам}50\%+Cu50\%$ в процессе механообработки.

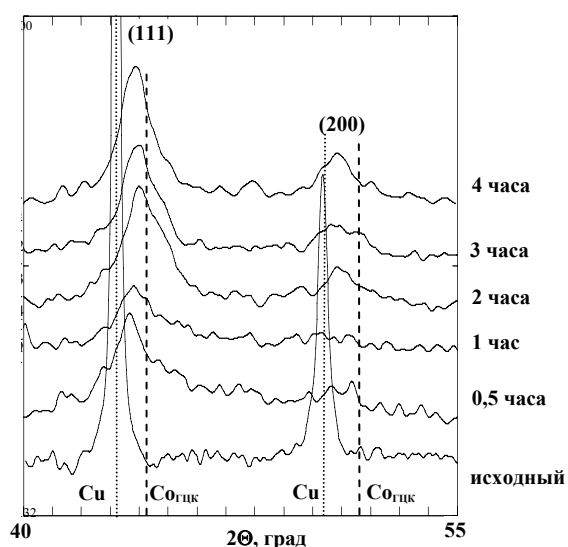


Рис.6. Дифрактограммы композиционного порошка «ядро-оболочка» с аморфным ядром $(Co_{88}P_{12})_{80}/Cu_{20}$ в процессе механообработки.

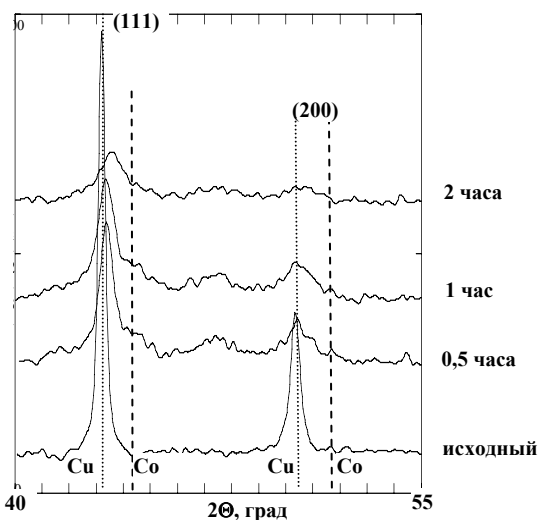


Рис.5. Дифрактограммы композиционного порошка «ядро-оболочка» с кристаллическим ядром $(Co_{95}P_5)_{50}/Cu_{50}$ в процессе механообработки.

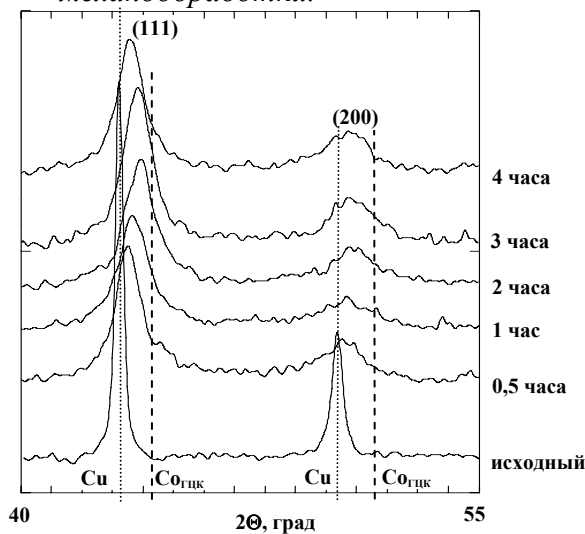


Рис.7. Дифрактограммы композиционного порошка «ядро-оболочка» с аморфным ядром $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ в процессе механообработки.

области. Положение рефлекса (111) ГЦК меди немного сдвигается.

Для порошков из композиционных частиц с аморфным ядром уже после 0,5 ч механосплавления наблюдаются значительные структурные изменения (рис.6-7). Основная фаза полученного материала характеризуется ГЦК структурой. Величины межплоскостных расстояний (напрямую связанные с углами дифракционных пиков уравнением Вульфа-Брегга: $d_{hkl} = \lambda/2\sin\Theta$) меньше, чем в ГЦК Cu и больше, чем в ГЦК Co, что свидетельствует об образовании сплава Co-Cu. Происходит уширение линий спектра рентгеновской дифракции. Исследование профиля дифракционных максимумов позволило рассчитать (по физическим уширениям синглетов дифракционных линий с учетом различных вкладов в уширение от этих параметров) структурные характеристики исследуемых образцов – размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), которые являются фактически размерами кристаллитов (R_d), и уровень микронапряжений в них ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$). Размеры зерен уже через 0,5 час составляют 10-30 нм, что говорит о переходе материала в наноструктурное состояние в процессе механосплавления. Сравнение с данными, полученными из магнитных измерений, приведено в следующем разделе.

Результаты анализа дифракционных спектров в суммированном виде приведены на рис.8. Видно, что полученные данные удовлетворяют закону Вегарда и что в результате 2-х, 3-х часовой механоактивации композиционных порошков с аморфным ядром реализуется состояние твердого раствора Co-Cu.

Рис.9 иллюстрирует скорость образования твердых растворов Co-Cu из различных прекурсоров с содержанием меди 50вес.% . При сопоставлении данных, полученных из спектров рентгеновской дифракции для различных реакционных смесей можно сделать вывод, что в результате 2-х, 3-х часового механического сплавления порошков с композиционными частицами (линии 1 и 3) реализуется

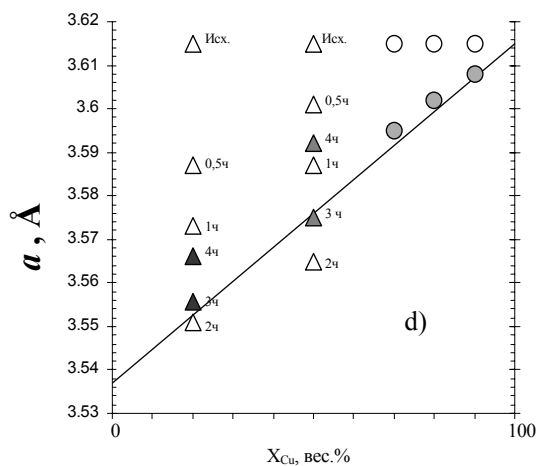


Рис.8. Изменение параметра решетки меди в процессе механосплавления:
 Δ - данные настоящей работы,
 $\circ \bullet$ - данные работы [6]: исходные и после перемолта в течение 50 час.,
 сплошная линия - зависимость параметра решетки от концентрации кобальта в меди, рассчитанная по правилу Вегарда.

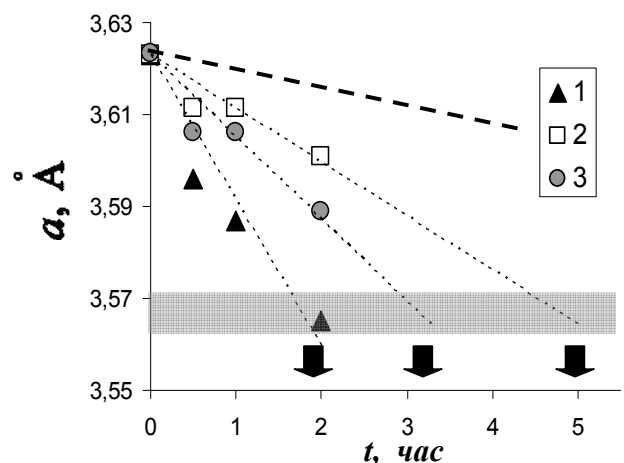


Рис.9. Зависимость параметра решетки образцов от длительности процесса механосплавления:

Пунктирная линия – данные работ [7,8],
 1- композиционный порошок $(CoP)_{ам}50/Cu50$;
 2- механическая смесь $(CoP)_{ам}$ и Cu (50:50);
 3- композиционный порошок $(CoP)_{кр}50/Cu50$.

состояние твердого раствора Co-Cu, аналогичное состоянию, полученному многочасовой обработкой смеси металлургических порошков элементов (пунктирная линия) [7,8].

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование в качестве исходных материалов для механического сплавления композиционных частиц, представляющих собой ядро из одного металла, покрытого оболочкой из другого металла, и предварительное увеличение энергонасыщенности ядра композиционной частицы эффективно ускоряют процесс механосплавления. Это позволяет снизить энергозатраты при проведении процесса механического сплавления, а также уменьшить уровень загрязнения конечного продукта материалом измельчающих тел и барабанов.

Магнитоструктурные исследования. Данные, полученные из спектров рентгеновской дифракции, позволяют проследить за изменениями структурных характеристик меди и твердого раствора на ее основе. При этом остаются неисследованными процессы, происходящие в кобальтовой составляющей материала в процессе механического сплавления. Сплавы и твердые растворы на основе Co обладают ферромагнитным упорядочением, поэтому изменения их атомной структуры в ходе механосплавления должны проявляться в изменениях основных магнитных характеристик материала, таких как намагниченность насыщения M_0 , константа Блоха B , величины полей локальной магнитной анизотропии H_a , характерные размеры неоднородности магнитной анизотропии R_C и других. Измерения данных величин позволяют проследить за модификацией структурных характеристик кобальта и твердого раствора на его основе.

Качественный анализ температурных кривых намагничивания $M(H)$ (измеренных при температурах 4.2К и 200К) (рис.10), а также температурных зависимостей намагниченности насыщения $M(T)$ (измеренных при $H=20$ кЭ) (рис.11) композиционных порошков с аморфным ядром $(Co_{88}P_{12})_{80}/Cu_{20}$ и $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ в процессе МС указывает на магнитную гетерофазность образцов: часть полученного сплава находится в суперпарамагнитном состоянии, другая же часть находится в ферромагнитном состоянии. Высокая и независимая от температуры в малых полях восприимчивость χ свидетельствует о наличии ферромагнитной фазы. Как видно из рис.10 а,б, на кривых $M(H)$ полного насыщения не наблюдается даже при низких температурах, а на кривых $M(T)$ (рис.11а,б) наблюдается сход с зависимости $M \sim T^{3/2}$, характерной для ферромагнетиков. Это означает, что получаемый сплав содержит как области твердого раствора, богатые Co и являющиеся ферромагнитными, так и области, где отдельные атомы и малые кластеры Co обменно не связаны - суперпарамагнитная фаза.

Экспериментальные зависимости $M(T)$ и $M(H)$ аппроксимировались теоретическими выражениями:

$$M(T) = a_{T0} - a_{T1} \cdot T^{3/2} + a_{T2} \cdot L\left(\frac{a_{T3}}{T}\right) \quad (1)$$

$$M(H) = a_{H0} - a_{H1} \cdot H^{-2} + a_{H2} \cdot L\left(\frac{H}{a_{H3}}\right), \quad (2)$$

где $L(x) = cth(x) - \frac{1}{x}$ (функция Ланжевена) [9]. Величины первых двух слагаемых в этих выражениях описывают температурное и полевое поведение намагниченности ферромагнитной фазы сплава, где

$$a_{T0} \approx a_{H0} = M_f \nu_f; \quad a_{T1} = M_f \nu_f B; \quad a_{H1} = M_f \nu_f H_{fa}^2 / 15.$$

Здесь M_f – средняя намагниченность ферромагнитной составляющей; ν_f – ее объемная доля; B – средняя константа Блоха – параметр, непосредственно связанный с эффективной обменной константой ферромагнитного материала $B \sim A^{-2/3}$ [4].

Из участков кривых $M(T)$ в области гелиевых температур, где происходит смена знака кривизны зависимости $M_{SP}(T)$, мы оценили величину температуры блокировки суперпарамагнитных частиц T_B (табл.1). Рассчитанные значения общей намагниченности M_{tot} и других магнитных характеристик для композиционных

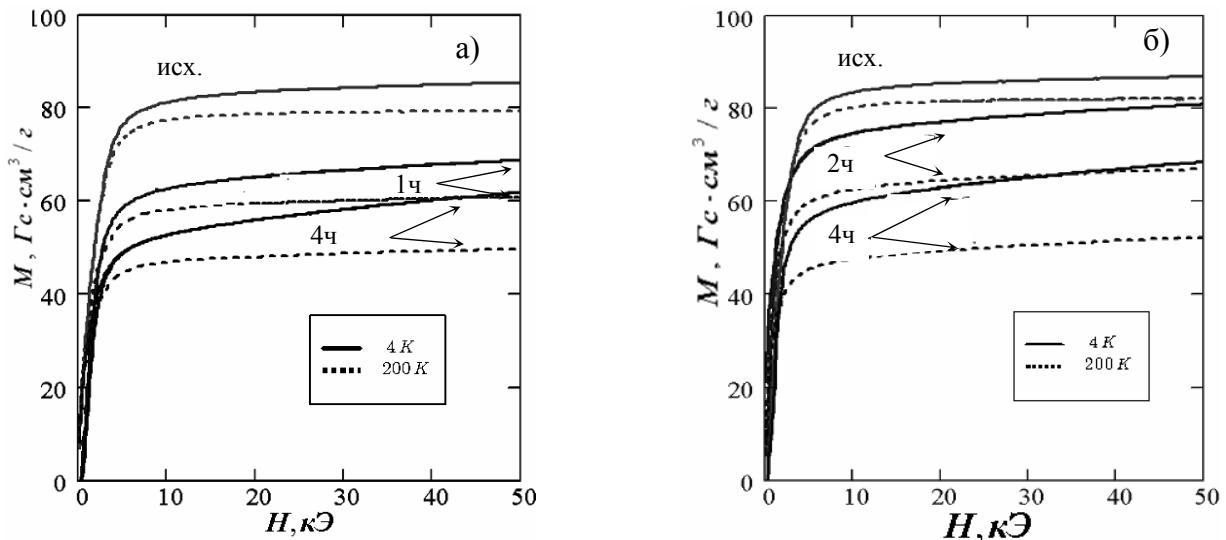


Рис.10 а,б. Низкотемпературные кривые намагничивания $M(H)$ (измеренные при температурах 4.2K и 200K) композиционных порошков в процессе механического сплавления: а) $(Co_{88}P_{12})_{80}/Cu_{20}$; б) $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$.

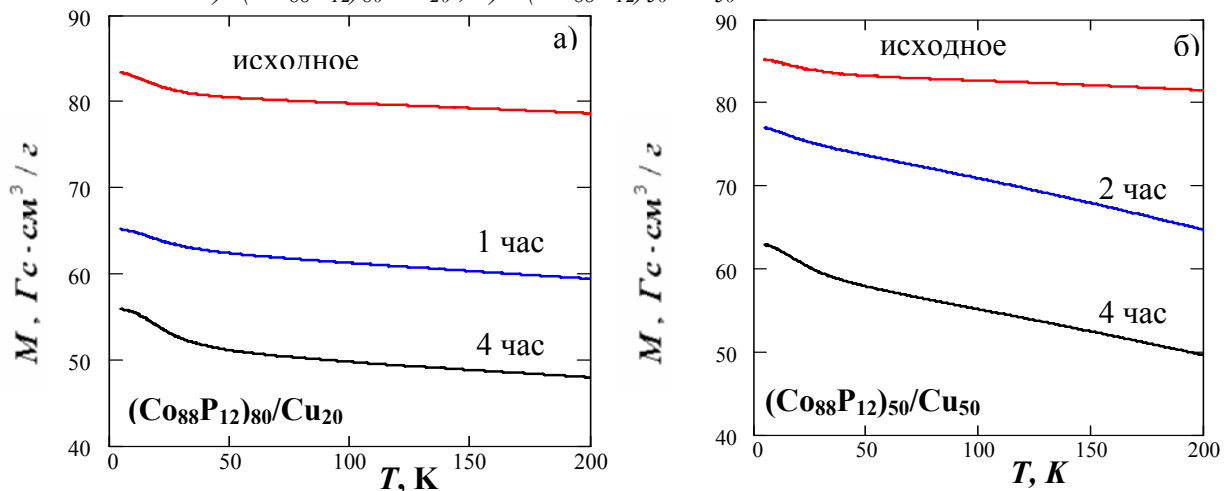


Рис.11 а,б. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ ($H=20kЭ$): композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{80}/Cu_{20}$ (а) и $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ (б) до и после МС в течение 1, 2 и 4ч.

порошков после различного времени МС приведены в таблице 1 (для ферромагнитной фазы - $H_{a(f)}$ и B , для суперпарамагнитной фазы - T_B , n_{sp} и $H_{a(sp)}$).

Таблица 1.

| | $M_{tot},$ $Gc \cdot cm^3 / 2c_0$ | Ферромагнитная фаза | | Суперпарамагнитная фаза | | |
|---|--------------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------|
| | | $B,$ $10^{-6} K^{-3/2}$ | $H_{a(f)},$ кЭ | $T_B,$ К | $n_{sp},$ $10^{14} cm^{-3}$ | $H_{a(sp)},$ кЭ |
| (Co₈₈P₁₂)₅₀/Cu₅₀ | 88 | 6,5 | 5,16 | 14,0 | 0,50 | 2,53 |
| 2 час | 86 | 43,3 | 4,60 | 12,0 | 2,57 | 3,43 |
| 4 час | 78 | 48,4 | 4,91 | 19,1 | 4,38 | 5,91 |
| (Co₈₈P₁₂)₈₀/Cu₂₀ | 87 | 6,5 | 5,11 | 15,5 | 1,10 | 2,64 |
| 1 час | 74 | 13,9 | 5,19 | 11,6 | 3,75 | 3,18 |
| 4 час | 72 | 14,7 | 5,15 | 18,5 | 7,48 | 5,73 |

Анализ характера изменений магнитоструктурных параметров от времени механообработки показывает, что при механосплавлении композиционных порошков с аморфным ядром в течение 1÷2-х часов величина константы Блоха B резко возрастает, достигая величин, характерных для твердых растворов, а в дальнейшем - практически не изменяется. Это свидетельствует об образовании ферромагнитных твердых растворов Co-Cu в обогащенной кобальтом фазе. Кроме того, в ходе механосплавления концентрация n_{sp} и магнитная анизотропия $H_{a(sp)}$ суперпарамагнитных частиц возрастает. Это согласуется с представлениями о механосплавлении как о процессе, на начальной стадии которого система переходит в нанокристаллическое состояние с ускоренной диффузией элементов по межзеренному пространству, что проявляется, например, в росте объема суперпарамагнитной фазы на границах зерен меди. Затем, поскольку кобальт и медь имеют близкие атомные радиусы, при увеличении объема зернограничной области в итоге образуется твердый раствор Co-Cu с концентрацией, близкой к заданному соотношению компонент.

На рис.12 приведены сравнительные данные для константы Блоха в сплавах Co с различными немагнитными атомами: Co_{100-x}Zr_x [10], Co_{100-x}P_x [4, 11], (CoP)_{100-x}Cu_x. Видно, что все точки разбились на три области, соответствующие трем концентрационным областям: $X \leq 4\%$ - твердый раствор ГПУ-Co, $5 \leq X \leq 8\%$ - твердый раствор ГЦК-Co и $X \geq 10\%$ - аморфное состояние сплава. Следует отметить качественное сходство зависимости $B(X)$ для сплавов Co-Zr (пленки, ионноплазменное распыление [10]) и Co-P (пленки [4] и порошки [11], химическое осаждение), что указывает на то, что диаграмма состояния не зависит от типа и атомного размера немагнитного атома в сплаве.

Экстраполяция зависимости величины B в область концентраций до 50 ат.% немагнитных атомов позволяет оценить эти величины для пересыщенных твердых растворов Co. До МС величины B композиционных частиц согласуются с величинами B для аморфных сплавов Co-P с 12 ат.% P. В результате механосплавления в течение 2 часов величины B полученных сплавов Co-Cu с исходными 20 и 50% меди

приближаются к соответствующим величинам пересыщенных твердых растворов Co с концентрациями немагнитных атомов 20 и 50% соответственно. Таким образом, эти данные, наряду с данными по намагниченности насыщения, указывают, что при механосплавлении композиционных частиц с аморфным ядром $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ и $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ в течение 2 часов формируется ферромагнитная фаза с ближним порядком, подобным ближнему порядку аморфных твердых растворов.

На рис.13 приведена зависимость константы Блоха в сплавах CoP-Cu, полученных из различных прекурсоров, от длительности процесса механосплавления. Здесь на примере сплавов, полученных из композиционного порошка $(\text{CoP})_{\text{ам}}50/\text{Cu}50$, видно, что величины константы Блоха B , соответствующие величинам B для

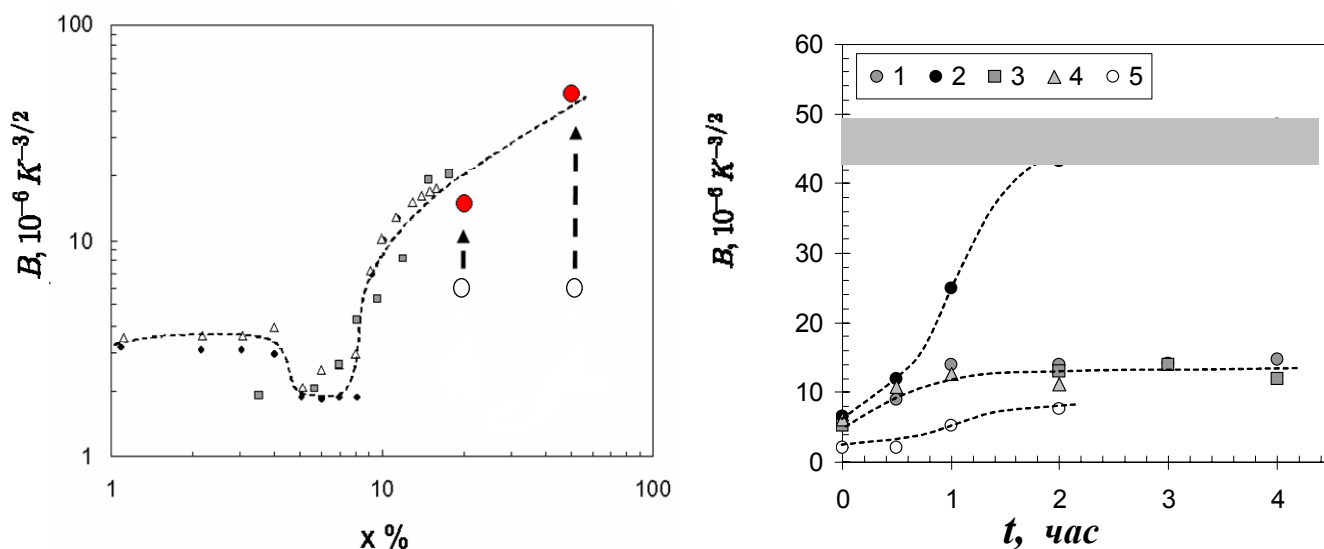


Рис.12. Зависимость константы Блоха в сплавах Co в зависимости от содержания второго компонента.

Δ - данные работы [10] для пленок CoZr; \bullet - данные работы [4] для покрытий CoP;
 \blacksquare - данные работы [11] для порошков CoP; \circ, \bullet - данные настоящей работы для композита $(\text{CoP})\text{Cu}$ после MC в течение 2 часов.

Рис.13. Зависимость B в сплавах CoP-Cu, полученных из различных прекурсоров, от длительности процесса механосплавления:

- 1 – композиционный порошок $(\text{CoP})_{\text{ам}}80/\text{Cu}20$;
- 2 – композиционный порошок $(\text{CoP})_{\text{ам}}50/\text{Cu}50$;
- 3 – композиционный порошок $(\text{CoP})_{\text{ам}}10/\text{Cu}90$;
- 4 – механическая смесь $\text{CoP}_{\text{ам}}$ и Cu порошков (50:50);
- 5 – композиционный порошок $(\text{CoP})_{\text{кр}}50/\text{Cu}50$.

Серая область соответствует величинам параметра решетки твердого раствора $\text{Co}_{50}\text{Cu}_{50}$.

эквипотенциального твердого раствора, достигаются за времена порядка 2-х часов.

В рамках настоящей работы было проведено обширное исследование кривых намагничивания, полученных на вибрационном магнитометре при комнатной температуре (300 K) в полях до 14 кЭ. В этой области полей и температур суперпарамагнитный вклад в кривую намагничивания пренебрежимо мал. Таким образом, интерпретация этих кривых может строиться исключительно на основе теорий намагничивания неоднородного ферромагнетика. Для изучения изменений в

субмикроструктуре материала, происходящих в ходе механического измельчения и сплавления порошков, был использован метод корреляционной магнитометрии [12].

Экспериментальные зависимости $\Delta M/M_S(H)$ для всех исследуемых образцов характеризуются кроссовером кривых от $\Delta M \sim H^{-2}$ к $\Delta M \sim H^{-1/2}$ в области поля H_R (корреляционное поле) (рис. 14). Это свидетельствует о том, что в композиционных порошках с аморфным ядром на всех этапах механообработки ферромагнитная составляющая сплава CoP-Cu находится в наноструктурном состоянии.

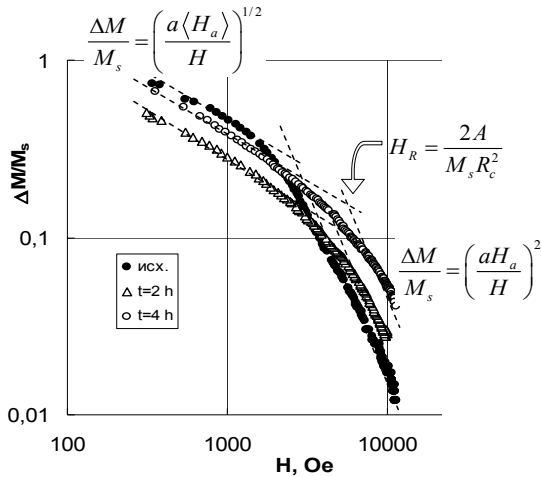


Рис.14 Дисперсия намагниченности $d_m = \Delta M/M_S$ в зависимости от внешнего поля для композиционного порошка $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ до и после МС в течении 2^x и 4^x часов

кобальта и твердого раствора на его основе. В то же время в спектрах рентгеновской дифракции в первую очередь отражаются изменения структурных характеристик меди и твердого раствора на ее основе.

В работе рассмотрены корреляции структурных параметров кобальтовой и медной составляющих сплава. Характерный размер субмикроструктуры для фазы, обогащенной медью, был оценен из рентгеноструктурных исследований как размер ОКР (R_d). Размером, характеризующим субмикроструктуру для фазы, обогащенной кобальтом, выступает величина корреляционного радиуса локальной магнитной анизотропии R_C , рассчитанная из данных по намагничиванию до насыщения. На рис.15 проводится сравнение этих величин (R_d и R_C). Величина напряжений, вносимых в систему механической обработкой, для фазы, обогащенной медью, дается величиной внутренних деформаций ε , определяемой из ширины рентгеновских пиков. Для фазы, обогащенной кобальтом, об уровне внутренних напряжений можно судить по величине дисперсии поля локальной анизотропии aH_a . Сравнение изменения величин ε и aH_a в ходе МС дано на рис.16. Механическая обработка порошков в планетарной мельнице приводит к уменьшению величин R_d и R_C (рис.15), т.е. к усилению структурного беспорядка. Так же, как и в случае структурного размера, наблюдается качественное совпадение хода зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$ и $aH_a/aH_{a0}(t)$ для композиционных порошков с

Из кривых приближения намагниченности к насыщению были рассчитаны значения величин дисперсии локальной магнитной анизотропии aH_a , корреляционного радиуса локальной магнитной анизотропии R_C , дисперсии магнитной анизотропии стохастического магнитного домена $a\langle H_a \rangle$ и его размера R_L для композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{80}/Cu_{20}$, $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ и $(Co_{88}P_{12})_{10}/Cu_{90}$ при различном времени механического воздействия. Данные величины характеризуют изменения, происходящие в магнитной системе, т.е. дают возможность проследить за модификацией структурных характеристик

концентрацией меди более 50% - обе величины возрастают в процессе механообработки (рис.16).

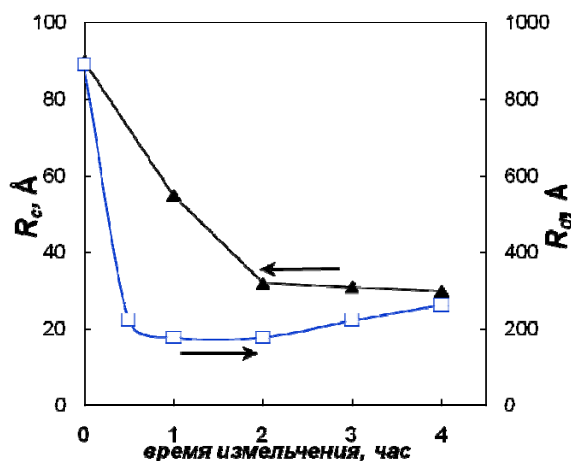


Рис.15. Величины корреляционного радиуса локальной магнитной анизотропии R_c и размера области когерентного рассеяния R_d в зависимости от времени механообработки для композиционных порошков с 50 вес.% Cu.

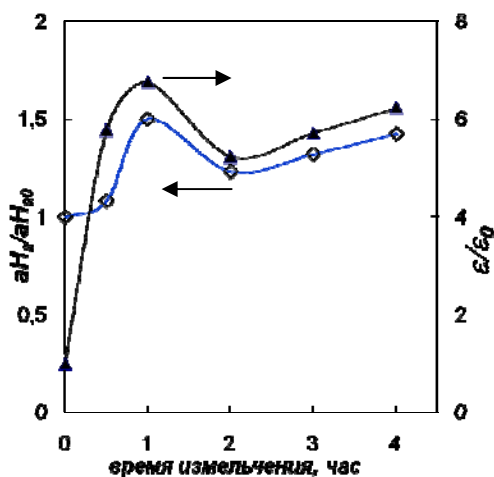


Рис.16. Величины дисперсии поля локальной магнитной анизотропии aH_l/aH_0 и величины внутренних деформаций ϵ/ϵ_0 в зависимости от времени механообработки для композиционных порошков с 50 вес.% Cu.

Для изучения модификации в процессе МС ближайшего окружения ферромагнитной фазы на основе кобальта были исследованы спектры ЯМР композиционного порошка $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ на различных этапах механического сплавления. Разложение спектра ЯМР исходного порошка на сателлиты показывает, что в сплаве Co-P атомы Co характеризуются, в основном, ГЦК ближним окружением с одним и двумя немагнитными соседями. После 1 часа МС общая интенсивность сигнала уменьшается, после 2 часов МС сигнал ЯМР при комнатной температуре исчезает и возникает вновь только после отжига образцов ($500^{\circ}C$, 1 час.). Спектр ЯМР отожженного порошка описывается суммой двух резонансных линий, одна из которых соответствует чистому ГЦК-Co (213.5 МГц), а другая (208 МГц) - твердому раствору на основе Co с ГПУ структурой, в котором в первой координационной сфере атома Co присутствует один немагнитный атом. Отжиг исходного порошка Co-P приводит к ЯМР спектру, характеризующемуся только линией, соответствующей чистому ГЦК-Co.

В диссертации выполнено исследование структуры и магнитных свойств наноструктурированных порошков, полученных методом механического сплавления композиционных частиц «ядро(Co)/оболочка(Cu)». Получены следующие **основные результаты**.

1. Оработаны технологические режимы получения композиционных порошков с частицами типа «ядро-оболочка» $(Co_{100-Y}P_Y)_{100-X}/Cu_X$ методом химического осаждения с различной структурой Co-P ядра и разной толщиной медной оболочки. Комплексом

структурных и магнитных методов изучены характеристики атомной и химической структуры композиционных порошков $(\text{Co}_{100-\text{Y}}\text{P}_{\text{Y}})_{100-\text{X}}/\text{Cu}_{\text{X}}$, а также их температурная стабильность в сравнении с исходными Co-P порошками. Установлено перемешивание атомов Co и Cu на границе раздела фаз и образование здесь твердых растворов на основе Co.

2. Обнаружено, что при одинаковых режимах механоактивации порошков с композиционными частицами Co-P/Cu, наибольшей скоростью образования твердых растворов характеризуются порошки с аморфным ядром частиц. Показано, что в этих системах время получения твердого раствора более чем на порядок меньше характерных времен синтеза этого твердого раствора стандартными методами механосплавления смеси компонент.

3. На основе изучения модификации структурных и магнитных параметров, определяемых ближним атомным и химическим порядком (параметр решетки, константа Блоха, спектр ЯМР) системы Co-P/Cu в ходе механосплавления показано, что наиболее ярко кинетика процесса МС проявляется на зависимости константы Блоха от времени механоактивации.

4. Изучена эволюция параметров атомной и магнитной наноструктуры (область когерентного рассеяния, внутренние напряжения, величина локальной магнитной анизотропии и ее корреляционный радиус) системы Co-P/Cu в процессе механосплавления. Обнаружена корреляция временных зависимостей вышеуказанных структурных и магнитных характеристик.

Основные публикации по теме диссертации

1. Кузовникова Л.А., Федюкова Ю.С. Структура и магнитные свойства слоистых высокодисперсных порошков NiP/CoP, Co(P)/Cu // Вестник КрасГУ. - 2002. - В.1. - С.52-59.
2. Исхаков Р.С., Кузовникова Л.А., Комогорцев С.В., Денисова Е.А., Балаев А.Д., Бондаренко Г.Н., Мальцев В.К. Ускорение процессов механосплавления взаимно нерастворимых металлов Co и Cu // Письма в ЖТФ. - 2004.- Т.30, вып.2. - С. 43-51.
3. Исхаков Р.С., Кузовникова Л.А., Комогорцев С.В., Денисова Е.А., Мальцев В.К., Бондаренко Г.Н. Эволюция структуры и магнитных свойств композиционных порошков Co-Cu в процессе механосплавления // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - Т.13, №2. - С. 209-216.
4. Iskhakov R. S., Komogortsev S.V., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Balaev A. D., Mal'tsev V. K. Magnetostructural investigation of ball-milled cobalt-copper alloy // The Physics of Metals and Metallography. - 2006. - V.102, supp.1. - P. S64-S66 .
5. Кузовникова Л.А., Денисова Е.А., Исхаков Р.С., Комогорцев С.В. Изменение основных магнитоструктурных параметров неоднородного нанокристаллического сплава Co-Cu в процессе механохимического синтеза // Химия в интересах устойчивого развития. - 2007. - Т.15, №2. - С. 95-101.

6. Iskhakov R. S., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Komogortsev S.V., Balaev A. D., Bondarenko G. N Structure and magnetic features of nanostructured Co-Cu alloys synthesized by new modification of mechanochemical synthesis // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - 2008. - V.10, №5. - P. 1043-1047.
7. Iskhakov R.S., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Chekanova L.A. The use of composite material for the preparation of cobalt - copper alloys by mechanical alloying. Abstract book of 2-nd International Conference On Mechanochemistry and Mechanical Activation (INCOME-2). Novosibirsk. Russia. - 1997. - P.81.
8. Кузовникова Л.А. Исследование процесса механического сплавления композиционных CoCu порошков методами магнитоструктурного анализа // Сборник научных статей «Вестник КГТУ». Красноярск. - 1997. - С.140-143.
9. Chekanova L.A., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Kuznetcova Y.S., Romanova I.B. Magnetic properties of fine composite powder Ni/CoP, CoP/Cu, FeP/NiP and effect of plastic deformation. Abstract book of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-99). Moscow. Russia. - 1999. - P.262.
10. Исхаков Р.С., Кузовникова Л.А., Комогорцев С.В., Денисова Е.А., Балаев А.Д. Магнитоструктурные исследования механосплавления аморфного кобальта с нанокристаллической медью // Сборник трудов II Байкальской международной конференции «Магнитные материалы». Иркутск.- 2003. - С.57-58.
11. Iskhakov R. S., Komogortsev S.V., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Balaev A. D., Mal'tsev V.K. Magnetic peculiarities of metastable cobalt-copper solid solution produced by mechanical alloying. Abstract book of VIII International Conference on sintering and II International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies “Mechanochemical Synthesis and Sintering”(MSS-2004). Novosibirsk. - June 2004. - P.129.
12. Денисова Е.А., Кузовникова Л.А., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Исхаков Р.С. Структура и магнитные свойства композитных порошков $(Co_{100-y}P_y)_{100-x}/Cu_x$. // Сборник трудов XX междунар. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (НМММ-XX). Москва. - 2006. - С. 849-850.
13. Kuzovnicova L.A., Denisova E.A., Iskhakov R. S., Komogortsev S.V. Nanocrystalline alloys produced from core-shell Co-Cu particles by mechanical alloying. Abstract book of V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying «INCOME-2006». Novosibirsk. Russia. - 2006. - P. 174.
14. Iskhakov R. S., Komogortsev S.V., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Balaev A. D., Bondarenko G. N Nanostructured heterogenous Co-Cu alloy synthesized by new modification of mechanochemical synthesis. Abstract book of Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2007). Kazan. Russia. - 2007. - P. 220.
15. Iskhakov R. S., Denisova E.A., Kuzovnicova L.A., Komogortsev S.V., Balaev A. D., Bondarenko G. N. Structure and magnetic features of nanostructured Co-Cu alloys synthesized by new modification of mechanochemical synthesis. Abstract book of 5th Japanese-Mediterranean Workshop on applied electromagnetic engineering for magnetic superconducting and nanomaterials. Larnaca. Cyprus. - September 2007. - P.17-18.
16. Денисова Е.А., Комогорцев С.В., Кузовникова Л.А., Исхаков Р.С. Получение наноструктурированных порошков с композиционными частицами «ядро(Co)/оболочка(Cu)». Эволюция их структуры и магнитных свойств в ходе механической активации. Материалы Первой международной конференции «Наноструктурные материалы – 2008». Минск. Беларусь.- 2008. - С.499.

17. Kuzovnicova L.A., Iskhakov R. S., Komogortsev S.V., Denisova E.A. Investigation of ferromagnetic and superparamagnetic particles of ball milled cobalt-copper alloys . Abstract book of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2008), Moscow. Russia. - June 2008. - P.769.

Цитируемая литература

1. Ivchenko V.A., Wanderka N., Czubyko U., Naundorf V., Yermakov A.Ye., Uimin M.A. and Wollenberger H. Mechanically alloyed nanocrystalline $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ investigated by AP/FIM and 3DAP // Material Science Forum. - 2000. - V. 343-346. - P. 709-714.
2. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А. Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в несмешивающейся системе Fe–Mg // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005.- Т. 13.- С. 191-196.
3. Григорьева Т.Ф., Баринаова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. - 2001. - Т. 70, №1. - С. 52-71.
4. Исхаков Р.С., Попов Г.В., Карпенко М.М. Низкотемпературный ход намагниченности в аморфных и микрокристаллических Co-P сплавах // ФММ. - 1983. - Т. 56, №1. - С. 85-93.
5. Повстугар И.В. Кинетические и структурные аспекты механохимического синтеза в системах Fe-X . Автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук.- М. 2003. 24с.
6. Ueda Y., Ikeda S., Chikazawa S. Magnetotransport and magnetic properties of mechanically alloyed $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ // Jpn. J. Appl. Phys. - 1996. - V. 35. - P. 3414-3418.
7. Gente C., Oehring M., Bormann R. Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying // Phys. Rev. B. - 1993. - V.48, №18. - P. 13244-13252.
8. Huang J.Y., Wu Y.K., He A.Q. et al. Direct evidence of nanocrystal enhanced complete mutual solubility in mechanically alloyed Co-Cu powders // Nanostruct. Matter. - 1994. - V. 4. - P. 293-302.
9. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Мороз Ж.М., Шалыгина Е.Е. Характеристики магнитной микроструктуры аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков со случайной анизотропией: теоретические оценки и эксперимент // Письма в ЖЭТФ. - 2000. - Т.72, вып.12. - С. 872-878.
10. Исхаков Р. С., Бруштунов М.М., Турпанов И.А. Исследование микрокристаллических и аморфных сплавов Co-Zr магнитоструктурными методами // ФММ. - 1988. - Т.64, №3. - С.141-148.
11. Iskhakov R.S., Denisova E.A., Chekanova L.A. Magnetic properties of electroless fine Co-P particles // IEEE Trans.Magn. - 1997. - V. 33. - P. 3730-3731.
12. Исхаков Р.С, Игнатченко В.А., Комогорцев С.В., Балаев А.Д. Изучение магнитных корреляций в наноструктурных ферромагнетиках методом корреляционной магнитометрии // Письма в ЖЭТФ. - 2003. -Т.78, вып.10. - С. 1142-1146.

Подписано к печати 08.12.2008г.

Формат 60×84/16 Усл. п. л. 1,2

Тираж 70 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии
Института Физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/38