

11,05

## Магнитные и мёссбауэровские исследования нанокompозитов состава карбидосталей, легированных хромом и никелем

© А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов, В.Е. Порсев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: chulkina@udman.ru

Поступила в Редакцию 27 июля 2023 г.

В окончательной редакции 27 июля 2023 г.

Принята к публикации 5 августа 2023 г.

Методами мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений, с привлечением данных рентгенофазового анализа, исследованы свойства сплавов  $(\text{Fe}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$  и  $(\text{Fe}_{0.90-y}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$ , где  $y = 0.05$  и  $0.10$ , полученных механосинтезом и последующими отжигами. В результате отжигов при  $500^\circ\text{C}$  формируются нанокompозиты с близким фазовым составом (включения феррита находятся в окружении цементита и аустенита) и максимальными значениями коэрцитивной силы  $H_c$ . При этом  $H_c$  высокохромистых композитов превышает более чем в 2 раза  $H_c$  композитов низкохромистых (210–250 и 100 А/см, соответственно). Мёссбауэровские исследования показали, что цементит высокохромистых сплавов при этом находится в парамагнитном, а низкохромистых — в ферромагнитном состоянии. Это обстоятельство определяет особенности перемагничивания близких к критическому размеру однодоменности включений феррита, что приводит к различным максимальным значениям  $H_c$  низко- и высокохромистых нанокompозитов.

**Ключевые слова:** сплавы и соединения переходных металлов, механосинтез, наноструктурные материалы, фазовые переходы, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, мёссбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56333.160

### 1. Введение

В промышленности достаточно широко используются карбидостали, состоящие из связующей фазы и твердых карбидов с массовой долей от 20 до 70%, которые по прочностным характеристикам занимают промежуточное положение между сталями и твердыми сплавами. Карбидостали получают чаще всего методом порошковой металлургии, при этом размер зерен твердой фазы находится обычно в микрометровой области [1]. По современным представлениям максимальные прочностные характеристики имеют сплавы, размер зерен которых находится в нанометровом диапазоне [2]. Таким требованиям отвечают сплавы, приготовленные методом механического синтеза (МС) в шаровых планетарных мельницах [3]. Механосинтезированные сплавы являются удобным модельным материалом для исследования закономерностей изменения наноструктурного состояния сплавов в процессах термических обработок, легирования, облучения и других видов физических воздействий. Известно [4], что в процессе механосинтеза железоуглеродистых сплавов обычно формируется аморфная фаза, а также кристаллические наноразмерные фазы, которые находятся в неравновесном напряженно-деформированном состоянии с сильными искажениями их кристаллических решеток. При отжиге происходит кристаллизация аморфной фазы с образованием цементита и других карбидов, снятие искажений кристаллических решеток фаз, рост размеров их нанозерен. Для улучшения эксплуатационных и технологических

характеристик сплавы легируют. Фазовый состав и структурное состояние фаз после МС и отжигов определяют чаще всего методом рентгеновской дифракции. Дополнительную информацию о магнитном состоянии фаз механосинтезированных сплавов, их легировании могут дать мёссбауэровские исследования, а также измерение таких магнитных характеристик, как удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , магнитная восприимчивость  $\chi$ .

Впервые магнитные свойства одной из основных фаз механосинтезированных карбидосталей — цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  — были исследованы в работе [5]. Оказалось, что коэрцитивная сила цементита изменяется в пределах от 80 (в состоянии после МС) до 240 А/см (после отжига при  $500^\circ\text{C}$ ). Отжиги при более высоких температурах снова уменьшают  $H_c$  цементита. Низкое значение  $H_c$  цементита после МС обусловлено, во-первых, тем, что в сильно искаженной кристаллической решетке цементита атомы углерода могут находиться не только в призматических, но и в неравновесных октаэдрических позициях его решетки. Это вызывает значительное снижение константы магнитокристаллической анизотропии  $K$  цементита [6] и, следовательно, обуславливает низкое значение его  $H_c$ . Способствовать этому могут также низкие значения коэрцитивной силы аморфной фазы и феррита, которые обычно присутствуют в обсуждаемых сплавах по окончании МС. Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  снимает искажения решетки, что обеспечивает переход атомов углерода в равновесные призматические позиции, восстанавливая, таким образом, константу  $K$  цементита. Высокое значе-

ние константы  $K$  и достаточно высокая плотность линейных дефектов кристаллического строения приводят к максимальным значениям  $H_c$  цементита после отжига при  $500^\circ\text{C}$ . Отжиги при температуре  $T_{\text{анн}} > 500^\circ\text{C}$  из-за интенсивного снижения плотности дефектов кристаллического строения снова понижают  $H_c$  цементита.

Легирование оказывает влияние не только на прочностные, но и на магнитные характеристики отдельных фаз и сплавов в целом. Например, легирование хромом снижает коэрцитивную силу  $H_c$ , удельную намагниченность насыщения  $\sigma_s$  и температуру Кюри  $T_C$  цементита [7,8]. Легирование никелем также снижает  $H_c$  и  $\sigma_s$ , но повышает  $T_C$  цементита [9,10].

В [11] методом МС были получены легированные хромом и никелем карбидостали состава  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})_{83}\text{C}_{17}$ . Показано, что после отжигов карбидостали представляли собой композиты, состоящие из твердой фазы — наноразмерного цементита и связующей фазы — аустенита. В данной работе приводятся результаты исследования магнитных свойств композитов, полученных в [11]. В частности, обсуждается влияние структурного состояния феррита и магнитного состояния цементита на формирование магнитных характеристик исследуемых сплавов.

## 2. Образцы и методы исследования

Методом МС были изготовлены образцы нанокompозитов состава карбидосталей. Для этого смесь порошков карбонильного железа чистотой 99.98%, никеля и хрома чистотой 99.9%, графита чистотой 99.99%, взятых в соотношениях  $(\text{Fe}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$  и  $(\text{Fe}_{0.90-y}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$ , где  $y = 0.05$  и  $0.10$ , подвергалась высокоэнергетическому воздействию в течение 16 h в атмосфере аргона в шаровой планетарной мельнице „Pulverisette-7“. Удельная мощность мельницы составляла 2.0 W/g. Скорость вращения платформы 74 rad/c. Мелющие шары и сосуды были изготовлены из стали ШХ15. Отношение массы мелющих шаров диаметром 8 mm к массе загружаемого порошка 7 : 1. Привес массы порошка за счет намола железа с поверхности шаров и стенок сосудов — не более 1–3%. Средний размер частиц порошка композитов после механосинтеза составил  $\approx 5 \mu\text{m}$ .

Отжиг порошковых образцов проводили в атмосфере аргона в течение 1 h на установке по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости. Амплитуда зондирующего переменного поля составляла 1.25 A/cm, частота — 120 Hz. Скорость нагрева и охлаждения образцов —  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Для изучения состояния и свойств полученных композитов использовали рентгенофазовый анализ, мёссбауэровскую спектроскопию и магнитные измерения. Рентгеновский фазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 в геометрии Брэгга-Брентано в  $\text{Co-K}\alpha$  излучении. Мёссбауэ-

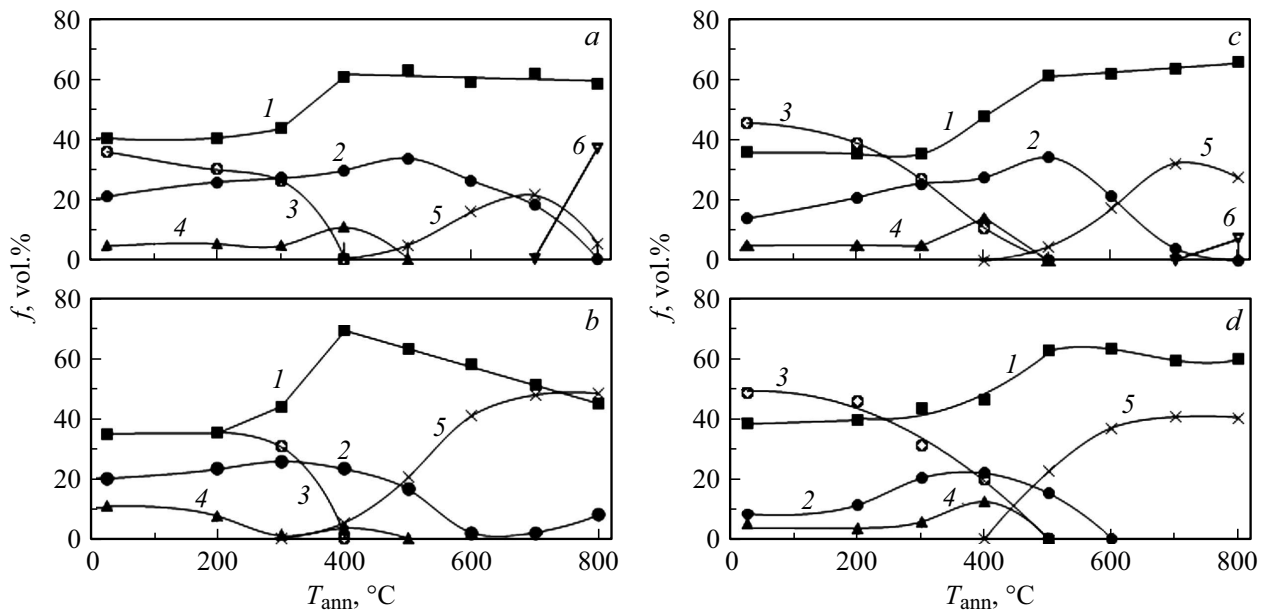
ровские спектры получали при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений источника  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  на спектрометре SM2201DR. Дискретную обработку спектров проводили методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга–Марквардта. Математическую обработку спектров в непрерывном представлении с целью восстановления функции распределения сверхтонких магнитных полей выполняли в одноядерной модели с использованием обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных некорректных задач [12]. Магнитные характеристики образцов измеряли на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 13 kA/cm.

## 3. Результаты и их обсуждение

Фазовый состав низкохромистых  $(\text{Fe}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$  и высокохромистых  $(\text{Fe}_{0.90-y}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$  сплавов, где  $y = 0.05$  и  $0.10$ , после механосинтеза и последующих отжигов, показан на рис. 1. После МС сплавы состоят из аморфной фазы (35–50 vol.%) и наноразмерных неравновесных фаз: легированного, в основном Cr, цементита и легированного, в основном Ni, феррита, а также небольшого количества  $\chi$ -карбида  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})_5\text{C}_2$  [11]. В процессе отжигов до  $400$ – $500^\circ\text{C}$  за счет большого запаса внутренней энергии МС-сплавов происходят интенсивные фазовые превращения: аморфная фаза (кривые 3) кристаллизуется с образованием цементита (кривые 1),  $\chi$ -карбида (кривые 4) и феррита (кривые 2),  $\chi$ -карбид превращается в цементит. Отжиги при более высоких температурах приводят к образованию аустенита (кривые 5). В результате отжигов при температуре  $T_{\text{анн}} \geq 500^\circ\text{C}$  формируются композиты, состоящие в основном из цементита, феррита и аустенита. В низконикелевых сплавах  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  и  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  в процессе охлаждения после отжига при  $800^\circ\text{C}$  образуется до 20 и 8 vol.% мартенсита (кривые 6, рис. 1a, 1c), соответственно. В высоконикелевых сплавах после отжига  $700$ – $800^\circ\text{C}$  может вновь появиться феррит из-за распада цементита.

Фазовые и структурные изменения, происходящие при МС и последующих отжигах, определяют магнитные свойства нанокompозитов. Из рис. 2, a следует, что после МС значения удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  высокохромистых сплавов (кривые 3, 4) значительно ниже, чем сплавов низкохромистых (кривые 1, 2). Это обусловлено тем обстоятельством, что в высокохромистых сплавах, по сравнению с низкохромистыми, содержание высокомагнитного феррита значительно меньше (рис. 1). Еще одной причиной пониженных значений  $\sigma_s$  высокохромистых сплавов является более интенсивное легирование их цементита хромом [7,13].

После отжигов до  $400^\circ\text{C}$  удельная намагниченность сплавов, несмотря на происходящие фазовые изменения (рис. 1), остается практически неизменной (рис. 2, a).



**Рис. 1.** Зависимость от температуры отжига  $T_{\text{ann}}$  фазового состава  $f$  сплавов: *a* —  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ ; *b* —  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ ; *c* —  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ ; *d* —  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ . Фазы: 1 — цементит, 2 — феррит ( $\alpha\text{-Fe}$ ), 3 — аморфная фаза, 4 —  $\chi$ -карбид, 5 — аустенит, 6 — мартенсит.

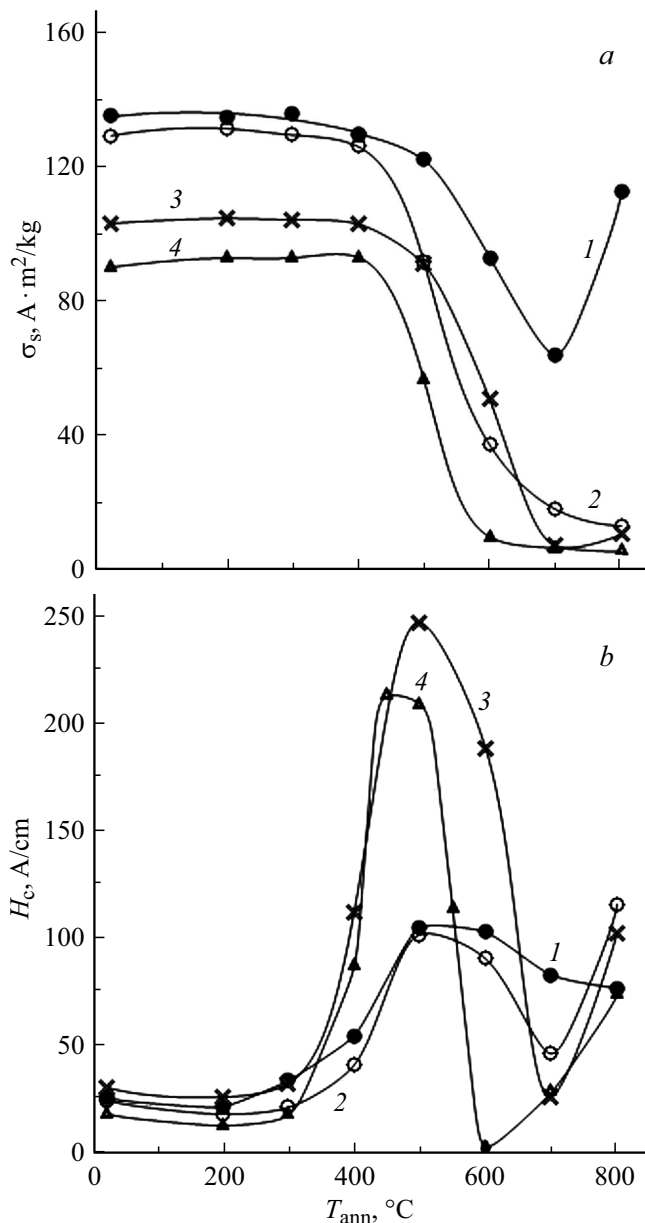
По-видимому, в этом интервале температур отжигов уменьшение магнитного момента одних фаз, например, исчезновение аморфной фазы, компенсируется возрастанием магнитных моментов других фаз. Значительное понижение  $\sigma_s$  сплавов наблюдается после отжигов при  $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$ , когда начинается интенсивное перераспределение легирующих элементов (Cr и Ni), находящихся в большом количестве в сегрегациях по межзерненным границам фаз. В частности, уменьшение  $\sigma_s$  композитов в интервале  $T_{\text{ann}}$  от 400–500 до 700°C обусловлено в основном активным легированием цементита атомами Cr, а также появлением и последующим ростом объема парамагнитного аустенита (рис. 1, кривые 5). После отжигов при 700–800°C все композиты, за исключением  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  становятся слабомагнитными (рис. 2, *a*). Высокое значение  $\sigma_s$  композита  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  обусловлено формированием высокомагнитного мартенсита в процессе охлаждения этого сплава после отжига при 800°C.

Фазовые и структурные изменения, происходящие при МС и отжигах, определяют коэрцитивную силу  $H_c$  исследуемых нанокompозитов (рис. 2, *b*). После механосинтеза  $H_c$  сплавов составляет 20–25 А/см, что значительно ниже  $H_c$  механосинтезированного цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  [5]. Это объясняется, во-первых, легированием фаз композитов хромом и никелем, которые понижают их  $H_c$  [7,9]. Во-вторых, достаточно высоким содержанием в них (от 8 до 40 vol.%) магнитомягких аморфной и ферритной фаз (рис. 1). Зависимости коэрцитивной силы от температуры отжига  $H_c(T_{\text{ann}})$  исследованных сплавов представляют собой кривые с максимумом в области  $T_{\text{ann}} \approx 500^\circ\text{C}$  (рис. 2, *b*). Обращают на себя внимание

высокие максимальные значения  $H_c$  высокохромистых композитов (кривые 3, 4) по отношению к композитам низкохромистым (кривые 1, 2), хотя их фазовый состав после отжига при 500°C примерно одинаков (сравнить содержание фаз в сплавах, приведенных на рис. 1, *a* и 1, *b, d*). Для прояснения этой ситуации необходима информация о магнитном состоянии фаз исследуемых композитов, которая была получена из мёссбауэровских измерений.

Рассмотрим сплавы с повышенным содержанием хрома. На рис. 3, *a* приведены мёссбауэровский спектр и функция  $P(H)$  отожженного при 500°C высокохромистого нанокompозита  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ . Функция  $P(H)$  спектра отражает распределение сверхтонких магнитных полей на ядрах изотопов железа от атомов ближайшего окружения. Анализ этой функции показал, что  $\approx 37\%$  от всех атомов Fe находится в ферромагнитных и  $\approx 63\%$  в парамагнитных фазах.

Обработка мёссбауэровских спектров в дискретном представлении позволяет получить более подробную информацию о магнитном состоянии отдельных фаз композитов. Результаты такой обработки обсуждаемого сплава приведены в табл. 1, *a* (верхняя строка). Некоторая неопределенность возникла по распознаванию компоненты 3 (рис. 3, *a*) с широкими линиями и средним сверхтонким магнитным полем ( $H$ )  $\approx 118$  кОе, в которой находится  $\approx 7\%$  атомов Fe. Из сравнения результатов рентгенофазового анализа по определению объемного содержания аустенита в сплаве ( $\approx 22$  vol.%, рис. 1, *d*), данных мёссбауэровской спектроскопии по содержанию атомов Fe в парамагнитном аустените ( $\approx 4\%$ ) и с учетом [14] следует, что компоненту 3 необхо-



**Рис. 2.** Зависимость от температуры отжига  $T_{ann}$ : *a* — удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и *b* — коэрцитивной силы  $H_c$  сплавов: 1 —  $(Fe_{0.90}Cr_{0.05}Ni_{0.05})_{83}C_{17}$ ; 2 —  $(Fe_{0.85}Cr_{0.05}Ni_{0.10})_{83}C_{17}$ ; 3 —  $(Fe_{0.85}Cr_{0.10}Ni_{0.05})_{83}C_{17}$ ; 4 —  $(Fe_{0.80}Cr_{0.10}Ni_{0.10})_{83}C_{17}$ .

димо отнести к легированному Ni ферромагнитному аустениту.

Аналогичная картина по магнитному состоянию фаз, за исключением аустенита, наблюдается и для образца  $(Fe_{0.85}Cr_{0.10}Ni_{0.05})_{83}C_{17}$ , отожженного при 500°C (табл. 1, *a*, нижняя строка). Из рис. 3, *b* (слева) можно сделать вывод об отсутствии в спектре этого композита парамагнитной составляющей аустенита. Следовательно, весь сформировавшийся в сплаве аустенит (рис. 1, *c*, кривая 5) должен быть ферромагнитным. Для доказательства этого нами был проведен вычет из спек-

тра сплава составляющей от феррита. На полученном спектре (см. рис. 4) вблизи основания парамагнитного дублета отчетливо видны уширенные линии секстета. Это свидетельствует о нахождении в спектре магниторасщепленной компоненты со средним сверхтонким магнитным полем  $\langle H \rangle = 112$  кОе, которую идентифицируем как ферромагнитный аустенит.

Наличие в мёссбауэровских спектрах высокохромистых сплавов, отожженных при 500°C, магниторасщепленных компонент аустенита со средним сверхтонким магнитным полем  $\langle H \rangle \approx 110$ –120 кОе, свидетельствует о невысокой намагниченности насыщения этой фазы. Коэрцитивная сила такого аустенита близка к  $H_c$  феррита. Таким образом, обсуждаемые композиты, в основном, содержат феррит и парамагнитные фазы (цементит + аустенит). Также имеется небольшое количество ферромагнитного аустенита с невысокой намагниченностью насыщения.

Феррит в обычных условиях является магнитомягкой фазой с  $H_c$  не более 5–10 А/см [15]. Поэтому наблюдаемые на опыте высокие максимальные значения  $H_c \approx 210$ –240 А/см (рис. 2, *b*, кривые 3, 4) высокохромистых композитов можно объяснить, если предположить, что, во-первых, размеры ферромагнитных включений феррита после отжига при 500°C близки к критическому размеру их однодоменности  $d_{cr}$ . Так согласно [16], критический размер  $d_{cr}$  однодоменности частиц  $\alpha$ -Fe составляет  $(21 \pm 3)$  нм, при этом их  $H_c > 500$  А/см. Отклонение средних размеров частиц железа от значения  $d_{cr}$  в ту или другую сторону существенно понижает их  $H_c$ . В случае легирования частиц железа никелем их  $d_{cr}$  может иметь более высокие значения, поскольку для никеля  $d_{cr} \approx (72 \pm 5)$  нм [16]. Во-вторых, включения феррита должны быть удалены друг от друга или в магнитном отношении изолированы, например, прослойками парамагнитных фаз. Обсудим выполнение этих предположений для высокохромистых композитов.

Для нанокристаллических материалов средний размер областей когерентного рассеяния  $\langle D \rangle$ , определяемый рентгеновской дифракцией, близок к размеру его зерен. На рис. 5 (кривая 1) представлена зависимость  $\langle D \rangle$  феррита высокохромистого сплава  $(Fe_{0.80}Cr_{0.10}Ni_{0.10})_{83}C_{17}$  от температуры отжига. Видно, что после отжига сплава при 500°C для легированного Ni феррита  $\langle D \rangle \approx 60$  нм, что, по-видимому, близко к критическому размеру его однодоменности  $d_{cr}$ .

Известно [17], что формирование наноструктурного состояния материалов сопровождается образованием значительной доли большеугловых межзеренных границ. Наноструктурное состояние исходных компонент (порошки  $\alpha$ -Fe, Cr, Ni, графита) обсуждаемых сплавов реализуется практически на начальном этапе механосинтеза. Далее происходит проникновение атомов углерода, а затем и атомов легирующих элементов по границам зерен наноструктурного  $\alpha$ -Fe и их адсорбирование на межзеренных границах с образованием сегрегаций. В результате в интерфейсах, содержащих границу и

приграничные искаженные зоны, образуется аморфная Fe-Cr-Ni-C фаза [18]. В процессе механосинтеза некоторые участки аморфной фазы, которые достигают состава  $(\text{Fe, Cr, Ni})_{75}\text{C}_{25}$ , кристаллизуются с образованием цементита. Кристаллизация аморфной фазы, оставшейся после завершения механосинтеза, происходит при отжигах с образованием легированного в основном хромом цементита и легированного в основном Ni феррита. Никель может входить в состав цементита, но в очень ограниченном количестве [9]. Никель, который не смог раствориться в феррите, находится в интерфейсной зоне зерен  $\alpha\text{-Fe}$  (феррита), в том числе в виде сегрегаций, и участвует в формировании аустенита при отжигах. В результате отжига высокохромистых сплавов при температуре  $500^\circ\text{C}$  на поверхности некоторых зерен феррита, около которых сконцентрировано достаточное количество атомов никеля, формируется аустенит. В сплаве с пониженным содержанием никеля этот аустенит ферромагнитный, с небольшой удельной намагниченностью насыщения (слабомагнитный). В сплаве с высоким содержанием никеля присутствует как слабомагнитный, так и парамагнитный аустенит. Все зерна феррита, как с наличием аустенита на их поверхности, так и без него, окружены парамагнитным цементитом. Основной вклад в формирование высоких значений коэрцитивной силы высокохромистых сплавов, отожженных при  $500^\circ\text{C}$ , вносит перемагничивание однодоменных включений феррита (без присутствия ферромагнитного аустенита), которые находятся в окружении парамагнитных фаз. Это перемагничивание происходит путем необратимого когерентного вращения намагниченности [15]. При этом  $H_c$  ферритных включений становится максимальной. Между включениями феррита и слабомагнитным аустенитом, скорее всего, будет действовать обменное взаимодействие, которое внесет свой вклад в формирование коэрцитивной силы композита, уменьшая ее величину. Однако решающего значения этот вклад нести не будет. Повышение содержания ферромагнитного аустенита в высоконикелевом сплаве, по сравнению с низконикелевым (согласно мёссбауэровским данным, 7 и 2% атомов Fe содержатся в таких сплавах, соответственно), не приводит к существенному изменению величины  $H_c$  сплавов, отожженных при  $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$ . Таким образом, совместное действие механизмов перемагничивания путем необратимого когерентного вращения намагниченности однодоменных включений феррита и некогерентного перемагничивания находящихся в обменном взаимодействии включений феррита и ферромагнитного аустенита и обеспечивает высокое значение коэрцитивной силы высокохромистых композитов, равное 210–240 А/см (рис. 2, б, кривые 3, 4).

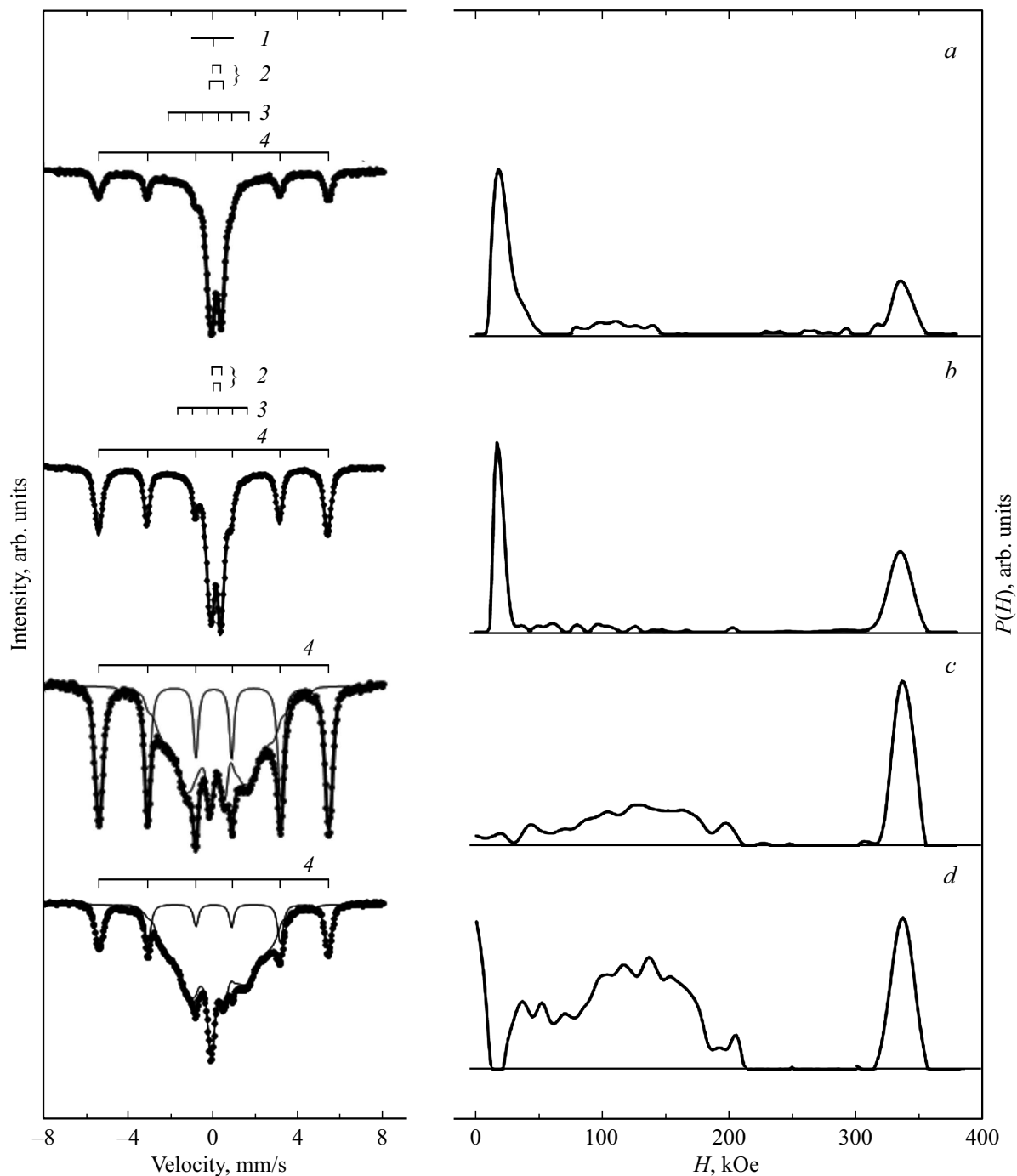
Коэрцитивная сила высокохромистых композитов после отжигов в интервале температур от 500 до  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  существенно понижается (рис. 2, б, кривые 3, 4). Как следует из рис. 1, с и 1, d, объем аустенита в этом интервале  $T_{\text{анн}}$  возрастает (кривые 5), а содержание феррита (кривая 2) и средний размер его включений

(кривая 1 на рис. 5) уменьшается. Это приводит к постепенному переходу частиц феррита в суперпарамагнитное состояние, что вызывает резкое снижение  $H_c$  феррита и, следовательно, коэрцитивной силы образцов. Таким образом, коэрцитивная сила высокохромистых композитов в интервале  $T_{\text{анн}}$  от  $500\text{--}600$  до  $700^\circ\text{C}$  определяется, в основном, средним размером включений феррита [15], находящихся в окружении парамагнитных фаз.

Другая ситуация в формировании максимальных значений  $H_c$  складывается для низкохромистых композитов. На рис. 3, с и 3, d представлены мёссбауэровские спектры и функции  $P(H)$  композитов  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  и  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ , отожженных при  $500^\circ\text{C}$ . Вид спектров указывает на присутствие в композитах нескольких ферромагнитных фаз. Из анализа функции  $P(H)$  сплава  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  следует, что  $\approx 41\%$  от всех атомов Fe композита содержится в легированном в основном никелем феррите, о чем свидетельствует пик функции  $P(H)$  в поле  $H \approx 337$  кОе. Около 56% от всех атомов Fe содержится в легированном в основном хромом ферромагнитном цементите, распределение функции  $P(H)$  которого находится в интервале полей  $H \approx (50\text{--}210)$  кОе. Остальные атомы Fe (около 3%) входят в состав парамагнитного аустенита (небольшое значение его функции  $P(H)$  наблюдается в поле  $H = 0$  кОе (рис. 3, с)).

Фазы композита с повышенным содержанием никеля  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  после подобной термообработки имеют, за исключением аустенита, аналогичное магнитное состояние (рис. 3, d). Аустенит, содержание которого в этом композите составляет около 20 vol.% (рис. 1, б), находится частично в парамагнитном, а частично — в ферромагнитном состоянии. Анализ функции  $P(H)$  композита показал, что количество атомов Fe в парамагнитном аустените составляет  $\approx 7\%$  (рис. 3, d, распределение функции  $P(H)$  в поле  $H = 0$  кОе). Остальные атомы Fe аустенита находятся в его ферромагнитной части. При этом функция  $P(H)$  ферромагнитного аустенита в интервале полей от 50 до 210 кОе, перекрывается с функцией  $P(H)$  ферромагнитного цементита (рис. 3, d). На рис. 3, с и 3, d (слева) также приведены составляющие феррита и компоненты с широким распределением сверхтонких магнитных полей, полученные в результате восстановления из спектра функции  $P(H)$ . Таким образом, низкохромистые композиты после отжига при  $500^\circ\text{C}$  состоят в основном из смеси двух ферромагнитных фаз — феррита и цементита, которые находятся, скорее всего, в условиях обменных взаимодействий.

Рассмотрим более подробно композит  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ , в котором содержится 16 vol.% феррита и 63 vol.% ферромагнитного цементита (рис. 1, б). Средний размер зерен феррита и цементита этого композита после отжига при  $500^\circ\text{C}$  по рентгеновским данным составляют  $\approx 48$  (рис. 5, кривая 2) и 45 нм соответственно. При этом средний размер зерен феррита близок, скорее всего, к его однодоменному состоянию.



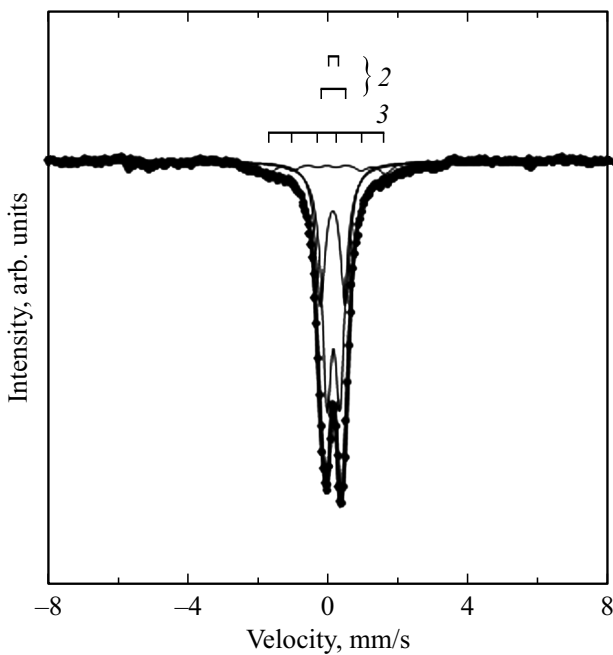
**Рис. 3.** Мёссбауэровские спектры (слева) и функции распределения  $P(H)$  (справа) механосинтезированных и отожженных при  $500^\circ\text{C}$  сплавов: *a* —  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ ; *b* —  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ ; *c* —  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ ; *d* —  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ . Компоненты: 1 — парамагнитный аустенит, 2 — парамагнитный цементит, 3 — ферромагнитный аустенит, 4 — феррит.

Ширина доменных стенок цементита по [6] составляет  $\delta \approx 6 \text{ nm}$  (для легированного Cr цементита  $\delta$  может быть несколько выше). Это означает, что цементит композита находится в многодоменном состоянии. Известно, что между ферромагнитными фазами, находящимися в непосредственном контакте, происходят обменные взаимодействия. В частности, обменные взаимодействия с соседними ферромагнитными фазами приводят к

неоднородному распределению (изгибному, вихревому, веерному и др.) намагниченности в однодоменных ферромагнитных частицах. Перемагничивание таких частиц в процессе измерения коэрцитивной силы осуществляется некогерентным вращением намагниченности и в более низких, по сравнению с когерентным вращением, магнитных полях [19]. Поэтому однодоменные включения феррита низкохромистых композитов,

**Таблица 1.** (Мёссбауэровские параметры компонент спектров композитов  $(Fe_{100-x-y}Cr_xNi_y)_{83}C_{17}$  при различных температурах отжига, полученные в результате обработки в дискретном представлении:  $IS$  — изомерный сдвиг,  $QS$  — квадрупольное расщепление,  $\Gamma_{1,6}$  — ширина  $I$  и  $6$  линии,  $S$  — доля атомов железа в фазе,  $\langle H \rangle$  — среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}Fe$ )

Состав композита (X; Y)	Парамагнитные фазы					Ферромагнитные фазы				
	Аустенит		Цементит			Феррит		Аустенит/цементит*		
			Дублет1/Дублет2		S, %					
IS, mm/s	S, %	IS, mm/s	QS, mm/s	S, %	$\langle H \rangle$ , kOe	S, %	$\langle H \rangle$ , kOe	$\Gamma_{1,6}$ , mm/s	S, %	
Табл. 1, a. $T_{ann} = 500^\circ C$										
0.10; 0.10	-0.14	4	0.12/0.16	0.61/0.36	59	337	30	118	0.44	7
0.10; 0.05	-	-	0.13/0.15	0.82/0.42	51	338	47	112	0.44	2
Табл. 1, b. $T_{ann} = 800^\circ C$										
0.10; 0.10	-0.14	31	0.18/0.19	0.49/0.22	64	341	1	114*	0.32*	4*
0.05; 0.10	-0.13	37	0.20/0.17	0.49/0.30	42	339	18	88*	0.41*	3*

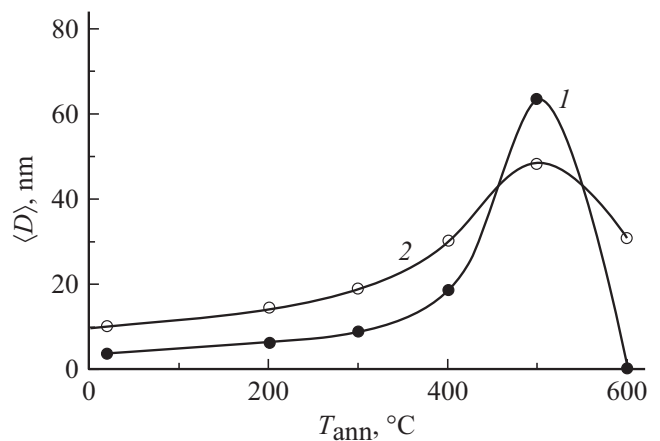


**Рис. 4.** Спектр Мёссбауэра механосинтезированного и отожженного при  $500^\circ C$  сплава  $(Fe_{0.85}Cr_{0.10}Ni_{0.05})_{83}C_{17}$  с учетом вычета составляющей спектра от феррита. Компоненты: 2 — парамагнитный цементит; 3 — ферромагнитный аустенит. Обозначения как на рис. 3, b.

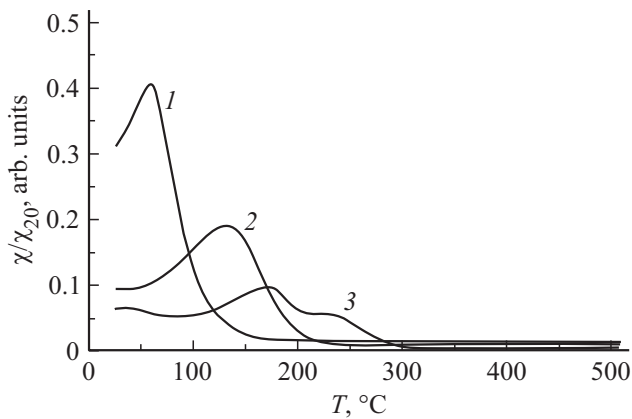
отожженных при  $500^\circ C$  (рис. 5, кривая 2), в процессе измерения  $H_c$  перемагничиваются некогерентным вращением в поле коэрцитивной силы ферромагнитного цементита. В результате  $H_c$  низкохромистых композитов будет в основном определяться коэрцитивностью цементита. Величина  $H_c$  цементита в этом случае определяется двумя факторами. Во-первых, структурным состоянием цементита [6]. Во-вторых, взаимодействием

(пинингом) доменных стенок цементита с различного рода дефектами кристаллического строения.

Оценим возможное значение коэрцитивной силы цементита в обсуждаемых низкохромистых композитах по данным работы [7], в которой была измерена  $H_c$  механосинтезированных сплавов состава цементита  $(Fe_{0.95}Cr_{0.05})_{75}C_{25}$  и  $(Fe_{0.93}Cr_{0.07})_{75}C_{25}$ . После отжига при  $500^\circ C$  содержание цементита в сплавах было близко к 100%, а их  $H_c$  составляла значения 186 и 147 А/см, соответственно. Цементит исследуемых композитов легирован хромом, по нашим оценкам, несколько выше, чем в [7]. Кроме того, в цементите присутствуют и атомы Ni, что также понижает коэрцитивную силу цементита, легированного хромом и никелем [20]. Таким образом, коэрцитивная сила низкохромистых композитов после отжига при  $500^\circ C$  составляет  $H_c = 100$  А/см (рис. 2, b, кривые 1, 2), что находится в удовлетворительном со-



**Рис. 5.** Зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния  $\langle D \rangle$  феррита от температуры отжига  $T_{ann}$  сплавов: 1 —  $(Fe_{0.80}Cr_{0.10}Ni_{0.10})_{83}C_{17}$ , 2 —  $(Fe_{0.05}Cr_{0.05}Ni_{0.10})_{83}C_{17}$ .



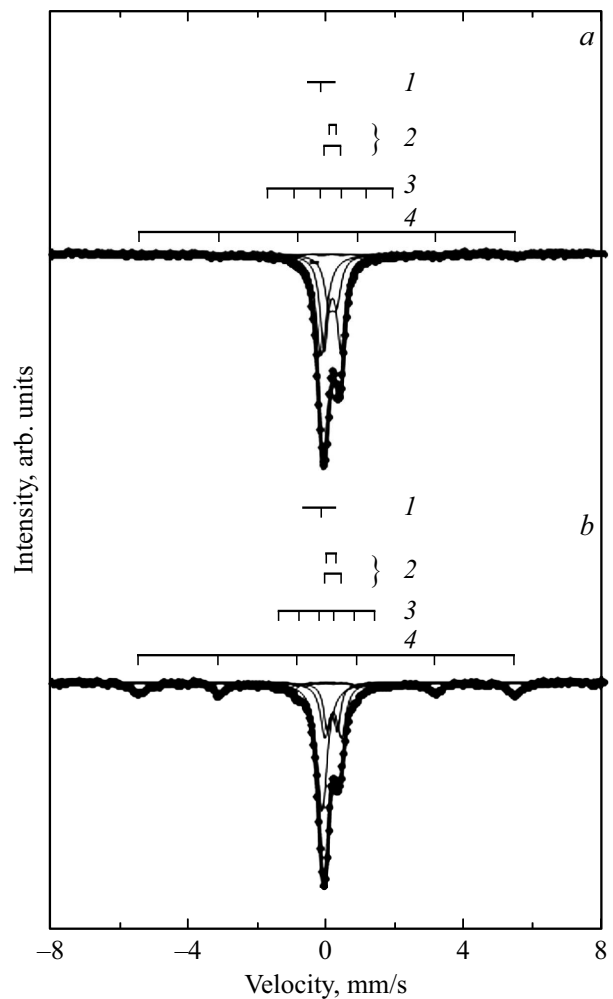
**Рис. 6.** Зависимости относительной магнитной восприимчивости от температуры измерения  $\chi/\chi_{20}(T)$ , снятые при охлаждении сплава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  после отжига при температуре  $T_{\text{ann}}$ : 1 — 600; 2 — 700; 3 — 800°C. Здесь  $\chi$  — текущее значение восприимчивости;  $\chi_{20}$  — значение восприимчивости при температуре 20°C, полученное в процессе нагрева от начальной температуры.

гласии с оценками  $H_c$  цементита, легированного Cr и Ni по данным работ [7,20]. При этом зависимость  $H_c(T_{\text{ann}})$  низкохромистых композитов в интервале  $T_{\text{ann}}$  от 400 до 500°C определяется изменением структурного состоянием цементита [6]. С повышением  $T_{\text{ann}}$  от 500 до 700°C значение  $H_c$  таких композитов понижается (рис. 2, *b*, кривые 1, 2), что обусловлено, в первую очередь, уменьшением плотности дефектов кристаллического строения цементита [5].

Коэрцитивная сила всех сплавов, за исключением  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ , в интервале  $T_{\text{ann}}$  от 600–700 до 800°C снова возрастает (рис. 2, *b*, кривые 2–4). Известно, что при повышенных температурах нагрева и выдержке при этих температурах, некоторая часть цементита может растворяться в аустените. В процессе охлаждения из аустенита обсуждаемых сплавов выделяется цементит (в рамках данной статьи назовем его „вторичным“) с пониженным содержанием Cr по сравнению с исходным („первичным“) цементитом, образующимся при MC и отжигах.

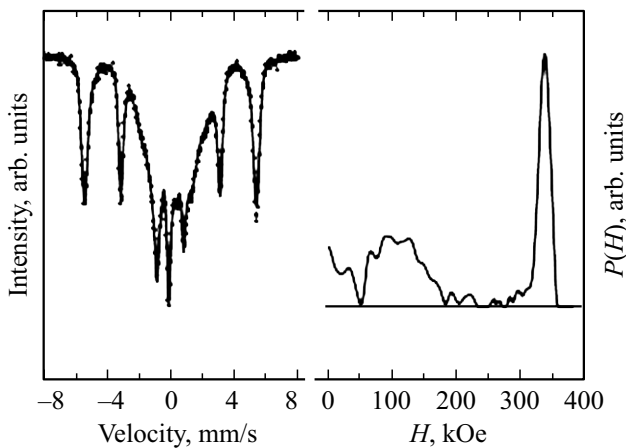
Доказательством сказанного могут служить, например, зависимости относительной магнитной восприимчивости от температуры измерения  $\chi/\chi_{20}(T)$ , снятые при охлаждении образцов композита  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  после отжигов при  $T_{\text{ann}} = (600–800)^\circ\text{C}$  (рис. 6). Температуры максимумов кривых 1–3 соответствуют точкам Кюри  $T_C \approx 60, 120$  и  $170^\circ\text{C}$  ферромагнитного „вторичного“ цементита образцов, отожженных при  $T_{\text{ann}} = 600, 700$  и  $800^\circ\text{C}$  соответственно. Из полученных данных следует, что с повышением температуры отжига температура Кюри вторичного цементита возрастает. Учитывая [7], можно заключить, что „вторичный“ цементит композита по мере увеличения  $T_{\text{ann}}$  содержит меньше хрома и, следовательно, имеет более высокие значения  $H_c$ .

Коэрцитивная сила композитов зависит не только от коэрцитивности цементита, но и от магнитного состояния окружающих его фаз. На рис. 7, *a* и *b* приведены спектры Мёссбауэра отожженных при 800°C высокохромистого  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  и низкохромистого  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  сплавов, соответственно. Результаты анализа мёссбауэровских спектров в дискретном представлении приведены в таблице 1 *b*. Из таблицы следует, что доля атомов железа в парамагнитных фазах (аустените и остатках „первичного“ цементита после выделения из него „вторичного“ цементита) сплавов  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  и  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  составляет 95 и 79%, соответственно. Все фазы этих сплавов имеют аналогичное магнитное состояние. Различие наблюдается только по содержанию Fe в фазах: в низкохромистом сплаве атомов Fe больше в парамагнитном аустените и феррите, меньше — в парамагнитном цементите. Феррит в сплаве  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  вновь



**Рис. 7.** Мёссбауэровские спектры механосинтезированных и отожженных при 800°C сплавов: *a* —  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ ; *b* —  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$ . Компоненты: 1 — парамагнитный аустенит, 2 — парамагнитный цементит, 3 — ферромагнитный цементит, 4 — феррит.





**Рис. 8.** Спектр Мёссбауэра (слева) и функция  $P(H)$  (справа) композита  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  после отжига при  $800^\circ\text{C}$ .

появляется после отжига при повышенных температурах  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  вследствие распада цементита. Содержание атомов Fe во „вторичном“ цементите обоих сплавов примерно одинаково и составляет 3–4%. Аналогичные результаты были получены для отожженного сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ . Отличие лишь в том, что в результате отжига при  $800^\circ\text{C}$  часть аустенита превращается в мартенсит (рис. 1, *b*). Таким образом, коэрцитивная сила низкохромистого сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{83}\text{C}_{17}$  и сплавов с повышенным содержанием хрома, отожженных при температурах  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , будет, в основном, определяться коэрцитивностью окруженных парамагнитными фазами ферромагнитных включений „вторичного“ цементита,  $H_c$  которых возрастает по мере увеличения температуры отжига, а также выделений феррита или мартенсита.

Коэрцитивная сила  $H_c$  низколегированного композита  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  по мере роста температуры отжига от  $500^\circ\text{C}$  и вплоть до  $800^\circ\text{C}$  уменьшается монотонно (кривая 1, рис. 2, *b*). Обсудим возможные причины снижения  $H_c$  образцов сплава, отожженного в интервале  $T_{\text{ann}} = 700\text{--}800^\circ\text{C}$ . Для выяснения причины такого поведения  $H_c$  необходима информация о магнитном состоянии фаз этого сплава. На рис. 8 приведены спектр Мёссбауэра обсуждаемого сплава, полученный после отжига при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ , и функция  $P(H)$ , отражающая распределение сверхтонких магнитных полей на ядрах изотопов Fe, находящихся в фазах, от атомов ближайшего окружения. Поскольку в состав образца входят в основном ферромагнитные фазы, их обсуждение удобнее проводить на основе анализа функции  $P(H)$  сплава. Из анализа функции  $P(H)$  следует, что 5% от всех атомов Fe, содержащихся в сплаве, находятся в парамагнитном аустените (максимум функции  $P(H)$  расположен в поле  $H = 0$  kOe). В мартенсите (максимум функции  $P(H)$  в поле 337 kOe) обнаружено 40% атомов железа. В ферромагнитном цементите (распределение функции  $P(H)$  в интервале полей  $H = 50\text{--}180$  kOe) —

49% атомов Fe. Остальные  $\approx 6\%$  атомов Fe находятся, скорее всего, в парамагнитном или слабоферромагнитном цементите.

Весь имеющийся цементит в слаболегированном сплаве, отожженном при температурах  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , можно разделить на две части. Первая, основная часть его полного объема — это остатки от „первичного“ цементита после выделения из него „вторичного“ цементита. И вторая часть, в незначительном количестве собственно, „вторичный“ цементит. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения  $\sigma_s$  „вторичного“ цементита возрастают с ростом  $T_{\text{ann}}$ . В то же время  $H_c$  и  $\sigma_s$  остатков „первичного“ цементита, наоборот, уменьшаются вследствие хотя и незначительного, но все же повышения концентрации легирующих элементов в нем. При отжиге идет интенсивное снижение плотности дефектов кристаллического строения всего цементита, что приводит к понижению его коэрцитивной силы. Совместное влияние этих факторов в основном и приводит к снижению коэрцитивной силы нанокompозита  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$  после отжига в интервале температур  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . Появление мартенсита, скорее всего, несколько повышает величину коэрцитивной силы обсуждаемого композита, отожженного при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ , но не изменяет характера зависимости  $H_c(T_{\text{ann}})$  в интервале температур отжига  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ .

Таким образом, магнитные и мёссбауэровские измерения, в дополнение к рентгеновской дифракции, дают более полную информацию о фазовом составе, магнитном состоянии и легировании фаз исследуемых композитов на основе системы Fe-C. Полученная информация позволяет понять причину различия магнитных гистерезисных свойств легированных никелем высоко- и низкохромистых композитов, формирующуюся в результате проведения термической обработки этих сплавов.

## 4. Выводы

1. Исследованы магнитные свойства высокохромистых  $(\text{Fe}_{0.90-y}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$  и низкохромистых  $(\text{Fe}_{0.95-y}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_y)_{83}\text{C}_{17}$  нанокompозитов, где  $y = 0.05, 0.10$ , после механосинтеза и последующих отжигов в зависимости от фазового состава и структурного состояния фаз.

2. Зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  исследуемых сплавов от температуры отжигов представляют собой кривые с максимумом при  $T_{\text{ann}} \approx 500^\circ\text{C}$ . Максимальная величина коэрцитивной силы  $H_c$  высокохромистых композитов достигает при этом значений (210–240) A/cm, что более чем в два раза выше максимальных  $H_c$  низкохромистых композитов. Такое соотношение  $H_c$  композитов определяется магнитным и структурным состоянием их фаз. Было показано, что после отжига при  $500^\circ\text{C}$  высокохромистые композиты представляют собой матрицу, в основном, из парамагнитного цементита, в которой находятся наноразмерные включения феррита.

В низкохромистых отожженных при 500°C нанокompозитах наноразмерные включения феррита находятся в окружении ферромагнитного цементита.

3. Для объяснения максимальных значений  $H_c$  высокохромистых композитов высказано предположение, что после отжига при 500°C включения ферритной фазы имеют средний размер, близкий к критическому размеру однодоменности. В процессе измерения коэрцитивной силы  $H_c$  перемагничивание однодоменных включений феррита, находящихся в матрице из парамагнитных фаз, происходит необратимым когерентным вращением намагниченности. Это обеспечивает высокое значение коэрцитивной силы однодоменных включений феррита и, следовательно, высокие значения  $H_c$  высокохромистых композитов. У низкохромистых нанокompозитов однодоменные включения феррита находятся в среде из многодоменного ферромагнитного цементита. Коэрцитивная сила таких сплавов определяется уже другим механизмом. Перемагничивание происходит некогерентным вращением в поле коэрцитивной силы ферромагнитного цементита, что обеспечивает максимальное значение их  $H_c \approx 100$  А/см.

4. Уменьшение коэрцитивной силы  $H_c$  исследуемых нанокompозитов в интервале отжига от 500 до 600–700°C происходит, в основном, за счет уменьшения содержания и размеров включений ферритной фазы, а также снижения плотности дефектов кристаллического строения цементита.

5. Некоторое возрастание  $H_c$  всех, за исключением  $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})_{83}\text{C}_{17}$ , композитов, в интервале  $T_{\text{анн}}$  от 700 до 800°C обусловлено, в основном, появлением в процессе охлаждения после отжига ферромагнитного „вторичного“ цементита в окружении парамагнитных фаз. Содержание хрома в таком цементите понижается с повышением температуры отжига  $T_{\text{анн}}$ , а его коэрцитивная сила возрастает.

## Финансирование работы

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100003-7).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Л.И. Свистун. Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия **3**, 41 (2009).
- [2] T.G. Langdon. Acta Mater. **61**, 19, 7035 (2013).
- [3] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli. Prog. Mater. Sci. **58**, 4, 383 (2013).
- [4] Е.П. Елсуков, В.М. Фомин, Д.А. Выговтов, Г.А. Дорофеев, А.В. Загайнов, Н.Б. Арсентьева, С.Ф. Ломаева. ФММ **100**, 3, 56 (2005).
- [5] Е.Р. Elsukov, A.I. Ul'yanov, A.V. Zagainov, N.B. Arsent'eva. JMMM **258–259**, 513 (2003).
- [6] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, C. Demmangeat. J. Phys.: Condens. Mater. **19**, 19 (2007).
- [7] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов, И.А. Баранова, А.В. Загайнов, Е.П. Елсуков. ФММ **116**, 1, 21 (2015).
- [8] F. Zhao, O. Tegus, B. Fuquan, E. Brück. Int. J. Minerals Metallurgy Mater. **16**, 3, 314 (2009).
- [9] А.И. Ульянов, А.А. Чулкина, В.А. Волков, А.Л. Ульянов, А.В. Загайнов. ФММ **118**, 7, 725 (2017).
- [10] T. Shigematsu. J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 4, 940 (1974).
- [11] А.И. Ульянов, А.А. Чулкина, В.А. Волков, А.Л. Ульянов, А.В. Загайнов. Материаловедение **12**, 17 (2020).
- [12] E.V. Voronina, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. Phys. Status Solidi B **160**, 2, 625 (1990).
- [13] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, В.А. Волков, А.Л. Ульянов, А.В. Загайнов. ЖТФ **65**, 5, 787 (2020).
- [14] В.А. Шабашов, В.В. Сагарадзе, А.В. Литвинов, А.Е. Зама-товский. ФММ **116**, 9, 918 (2015).
- [15] J.M.D. Coey. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, Cambridge (2010). 633 p.
- [16] V.I. Petinov. Tech. Phys. **59**, 1, 6 (2014)
- [17] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Логос, М. (2000). 272 с.
- [18] Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, В.В. Болдырев. Докл. АН **391**, 5, 640 (2003).
- [19] С.И. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 805 с.
- [20] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов. Химическая физика и мезоскопия **22**, 2, 230 (2020).

Редактор Т.Н. Василевская