

06

Влияние Cr и Ni на формирование фаз в механосинтезированном нанокompозите на основе $Fe_{75}C_{25}$

© А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, В.А. Волков, А.Л. Ульянов, А.В. Загайнов

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426000 Ижевск, Россия
e-mail:chulkina@ftiudm.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2018 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2019 г.

Принято к публикации 27 ноября 2019 г.

Методом рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений изучено формирование и легирование фаз в процессе механического синтеза и последующих отжигов в сплаве $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$. Показано, что после механического синтеза в составе нанокompозита содержится в основном две фазы — аморфная и цементит А. При отжиге в результате кристаллизации аморфной фазы формируется цементит Б, содержание никеля в котором выше, чем в механосинтезированном цементите А. При увеличении температуры отжига образуется неоднородный по содержанию никеля аустенит. Температура Кюри такого аустенита достигает $500^{\circ}C$. Установлено, что цементит в механосинтезированном нанокompозите состава $(Fe,Cr,Ni)_{75}C_{25}$ имеет более высокую стабильность к температурным воздействиям, чем в механосинтезированном композите $(Fe,Ni)_{75}C_{25}$.

Ключевые слова: механосинтез, отжиги, формирование фаз.

DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49180.154-18

Введение

Технология механосинтеза (МС) порошков в шаровой планетарной мельнице позволяет получать материалы, которые не удастся изготовить традиционными методами плавания. К таким материалам относятся, например, цементит. В многочисленных работах [1–7] подробно изучены фазовый состав, структурное состояние и физические свойства сплавов состава цементита $Fe_{75}C_{25}$ как после механического синтеза, так и последующих отжигов. Известно, что механосинтезированные образцы состоят в основном из нанокристаллического с искаженной решеткой цементита Fe_3C и аморфной фазы. Кроме того, в составе нанокompозитов присутствует некоторое количество железа, намолотого с шаров и стенок размольных сосудов, а также несколько процентов карбида Fe_5C_2 . Порошок графита, заложенный перед помолотом в исходную смесь, в процессе МС не весь идет на формирование указанных фаз. Часть атомов углерода присутствует в виде сегрегаций по границам зерен и на поверхности частиц порошка [8]. Термическая обработка изменяет фазовый состав образцов. Нагрев выше $300^{\circ}C$ переводит аморфную фазу в кристаллическое состояние. После отжигов при температуре $T_{ам} > 600^{\circ}C$ наблюдаются первые признаки распада цементита.

Известно, что атомы карбидообразующих элементов способны замещать атомы железа в решетке цементита. Так, атомы марганца могут заместить до 100% атомов железа. Растворимость атомов хрома в цементите значительно ниже [9–11]. Замещение до 10–12% атомов железа атомами Mn или Cr в сплаве $(Fe,M)_{75}C_{25}$, где M — легирующий элемент, не изменяет существенно

его фазовый состав по сравнению с фазовым составом сплава $Fe_{75}C_{25}$, полученном при аналогичных условиях механосинтеза. Но легирование Mn или Cr стабилизирует основную фазу таких сплавов — цементит, повышая его устойчивость к термическим воздействиям [12].

Некарбидообразующие элементы (например, Ni) в равновесных условиях карбиды железа практически не легируют. Однако в процессе механосинтеза благодаря интенсивной пластической деформации исходной смеси порошков состава $(Fe,Ni)_{75}C_{25}$ формируется неравновесная фаза — цементит, легированный Ni [13]. Фазовый состав сплавов, легированных никелем (до 15 at.% Ni в исходной смеси порошков $(Fe,Ni)_{75}C_{25}$), после механосинтеза примерно такой же, как и у рассмотренных выше нанокompозитов. Около трети объема образцов занимает аморфная фаза, концентрация легирующего элемента в которой выше, чем в механосинтезированном цементите этого же сплава. В результате отжигов аморфная фаза кристаллизуется, образуя цементит с более высоким, чем после механосинтеза, содержанием никеля. Стабильность цементита к термическим воздействиям понижается с увеличением содержания Ni в исходной смеси порошков.

В настоящей работе исследован фазовый состав и магнитные свойства механосинтезированных и отожженных порошков состава цементита, легированных двумя разнородными элементами, близкими по свойствам железу, но отличающимися по характеру взаимодействия с углеродом в его сплавах — карбидообразующим хромом и некарбидообразующим никелем. Для лучшего понимания процессов фазообразования и легирования фаз результаты исследований приводятся в сравнении с

аналогичными результатами для сплава состава цементита, легированного только никелем [13].

Образцы и методы исследований

Порошки карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98%, хрома чистотой 99.9%, никеля чистотой 99.9% и графита чистотой 99.99%, взятые в соотношении $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$, подвергались высокоэнергетическому размолу в шаровой планетарной мельнице „Pulverisette-7“ в атмосфере аргона в течение 16 h. Сосуды и размольные шары мельницы изготовлены из стали ШХ15. Диаметр размольных шаров 8 mm. Масса загружаемого порошка 10 g. Намол с шаров и стенок сосудов в процессе механосинтеза составил 4%.

Отжиг механосинтезированных образцов проводили в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Это позволяло оценивать как при нагреве, так и в процессе охлаждения после выдержки при заданной температуре отжига, точки Кюри ферромагнитных фаз образца. На рисунках магнитная восприимчивость приводится в относительных единицах, полученных путем деления значений χ при температуре измерения на значение χ_{20} , измеренное при температуре 20°C. Амплитуда переменного магнитного поля установки составляла 1.25 A/cm при частоте 120 Hz. Скорость нагрева и охлаждения образца — 30 deg/min. Время выдержки при отжигах — 1 h.

Измерение удельной намагниченности насыщения образцов проводили при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в максимальном намагничивающем поле 13 kA/cm.

Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре Miniflex 600 в $\text{Co-K}\alpha$ -излучении. Мессбауэровские спектры снимали на спектрометре ЯГРС-4М с источником γ -излучения ^{57}Co в матрице Rh в режиме постоянных ускорений при температуре жидкого азота (-196°C), так как легирование хромом может сильно уменьшить температуру Кюри (T_C) цементита. С помощью математической обработки мессбауэровских спектров вычисляли функцию $P(H)$, которая несет информацию о распределении плотности вероятности сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов Fe от атомов ближайшего окружения. Анализ этой функции позволяет определить фазы, в составе которых находятся атомы железа. Для этого площадь под кривой функции $P(H)$ каждого образца была нормирована на единицу. Относительное количество атомов железа в конкретной фазе образца вычисляли по площади под кривой функции $P(H)$ частичного вклада этой фазы. При построении графиков значения функций $P(H)$ образцов нормировали на максимальные значения этих функций.

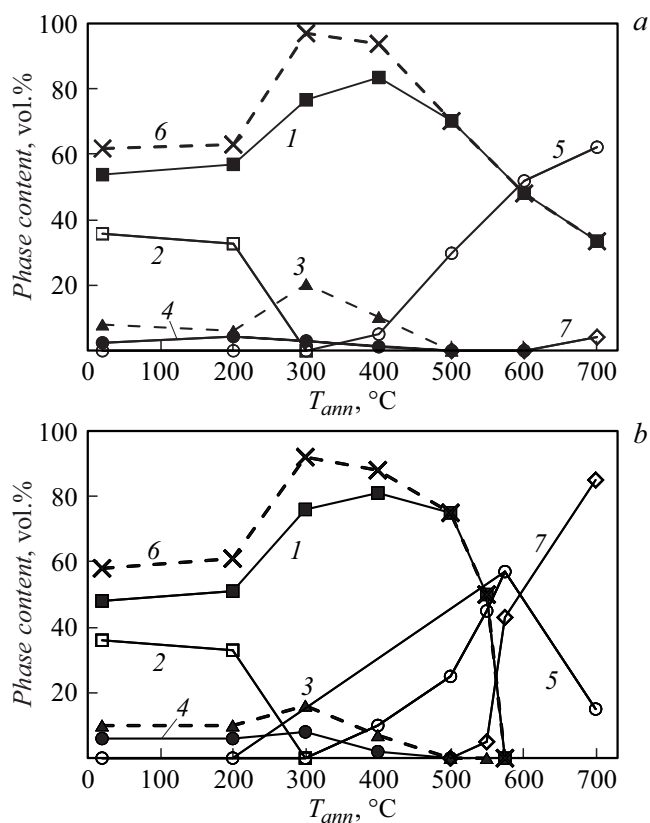


Рис. 1. Содержание фаз в зависимости от температуры отжига в механосинтезированных образцах составов: *a* — $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$, *b* — $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ [13]. Кривые: 1 — цементит; 2 — аморфная фаза; 3 — χ -карбид; 4 — α -Fe; 5 — аустенит; 6 — суммарное количество карбидов; 7 — мартенсит.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа определен фазовый состав исследуемого сплава в состояниях после МС и последующих термических обработок (рис. 1, *a*). Типичные рентгеновские дифрактограммы образцов состава $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ в механосинтезированном состоянии, а также в состоянии после отжига при температурах 400, 500 и 700°C, изображены на рис. 2. Сравним изменения фазовых составов при отжигах исследуемого сплава $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ и сплава $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ [13], полученных при одинаковых условиях механосинтеза. Фазовый состав сплава $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ приведен на рис. 1, *b*. Из рис. 1 видно, что характер изменения фазового состава сравниваемых сплавов от температуры отжига качественно подобен вплоть до температуры отжига $T_{ann} = 500^\circ\text{C}$. Образцы, отожженные в этом интервале температур, содержат цементит (кривые 1), аморфную фазу (2), χ -карбид (3), α -Fe (4), аустенит (5). Суммарное количество карбидов в каждом образце (цементит + χ -карбид) отражают кривые 6.

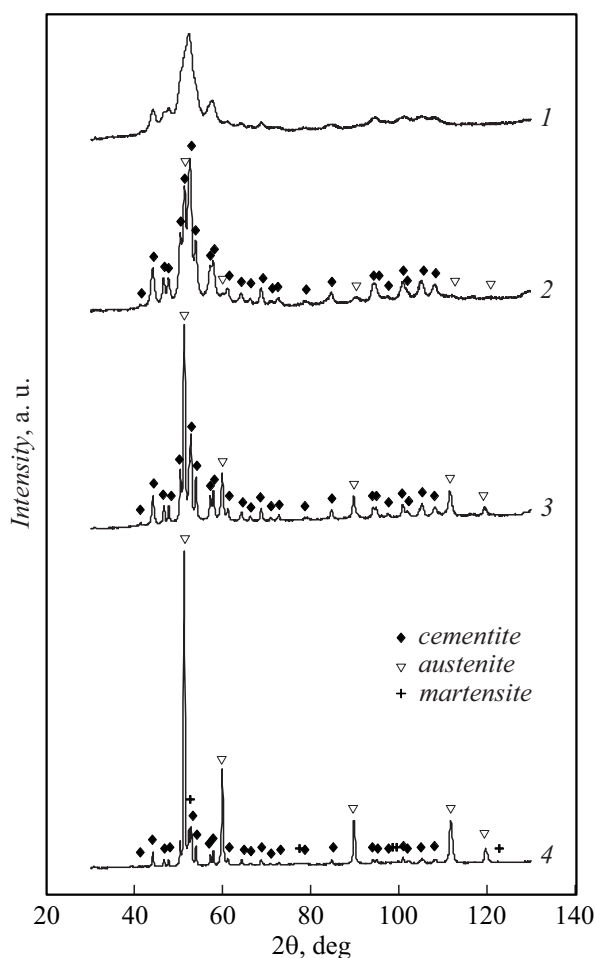


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава состава $(Fe_{0.8}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ в состоянии после: 1 — механосинтеза и последующего отжига при температуре: 2 — 400 (не указаны данные штрих-диаграммы для α -Fe и χ -карбида из-за малости вклада); 3 — 500 и 4 — 700°C.

Отжиг при температуре 200°C практически не изменяет фазовый состав механосинтезированных образцов. Нагрев образцов до температуры 300°C и выдержка при этой температуре приводят к кристаллизации аморфной фазы. Но повышенный фон дифракционных линий позволяет допустить сохранение некоторой доли аморфной фазы и после такого отжига (на рис. 1 не показано). Атомный состав аморфной фазы близок к составу карбидов, и при кристаллизации из нее формируется нанокристаллический цементит и χ -карбид. Максимальное количество карбидов зафиксировано после отжига при температуре 300°C (кривые б).

Дальнейшее увеличение температуры отжига способствует появлению новой фазы — аустенита. Идет постепенное превращение метастабильного χ -карбида в цементит. Хотя количество цементита в отожженном при 400°C образце возрастает, общее содержание карбидов тем не менее понижается. Это происходит за счет распада некоторой части как цементита, так и χ -карбида.

После отжига при температуре 500°C из карбидов в образце остается практически только цементит, количество которого, по сравнению с отожженным при 400°C образцом, снижается на 5–10%. Содержание аустенита при этом возрастает за счет продуктов распада карбидов.

Разница в фазовом составе становится хорошо заметной после высокотемпературных отжигов исследуемых сплавов. Так, отжиг сплава состава $(Fe_{0.85}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ при $T_{ann} > 500^\circ C$ приводит к быстрому распаду цементита, а после отжига при температуре свыше 575°C цементита в сплаве уже не наблюдается (кривая 1 на рис. 1, б). Значительная часть аустенита в процессе охлаждения образцов, отожженных при температурах выше 550°C, испытывает мартенситное превращение. Например, в отожженном при 700°C образце доля мартенсита составляет более 80 vol.% (кривая 7 на рис. 1, б).

Несколько иное соотношение фаз после отжигов при температурах свыше 500°C наблюдается в сплаве состава $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$. Цементит при этом также распадается, но менее интенсивно, чем в образцах сплава $(Fe_{0.85}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$, отожженных при аналогичных температурах. Как следует из рис. 1, а, в сплаве $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ после отжига при 700°C еще сохраняется более 30 vol.% цементита. Остальной объем образца занимает аустенит, лишь небольшая часть которого испытывает мартенситное превращение.

Дополнить рентгеновские данные могут параметры, полученные с помощью мессбауэровских исследований и магнитных измерений сплавов, такие, как удельная намагниченность насыщения и температурная зависимость магнитной восприимчивости. С их помощью появляется возможность оценки легирования фаз, в частности цементита, хромом и никелем в состояниях как после механосинтеза, так и последующих отжигов сплавов.

Рассмотрим мессбауэровские спектры обсуждаемых сплавов и рассчитанные из спектров функции $P(H)$. В левой части рис. 3 приведены мессбауэровские спектры исследуемого сплава $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ после МС и последующих отжигов при температурах от 300 до 700°C, в правой части рисунка — полученные из этих спектров функции $P(H)$ (кривые 1). Спектры сплава $(Fe_{0.85}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ можно найти в [13], а функции $P(H)$ этого сплава в состоянии после МС и отжигов при 300 и 500°C представлены в правой части рис. 3, а–с (кривые 2). Рассуждать о легировании фаз, в том числе цементита, хромом и никелем, сравнивая между собой функции $P(H)$ этих сплавов, не совсем корректно, так как мессбауэровские спектры сплава $(Fe_{0.85}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ были измерены при комнатной температуре, а спектры сплава $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ — при температуре жидкого азота. Из-за различия температур измерения спектров максимумы функций $P(H)$ имеющихся в образцах однотипных фаз будут сдвинуты друг относительно друга по шкале полей H . Так, например, известно, что для цементита Fe_3C (температура Кюри $T_C = 210^\circ C$) максимумы функции $P(H)$ находятся в полях $H \approx 206$ и 245 kOe при температурах измерения

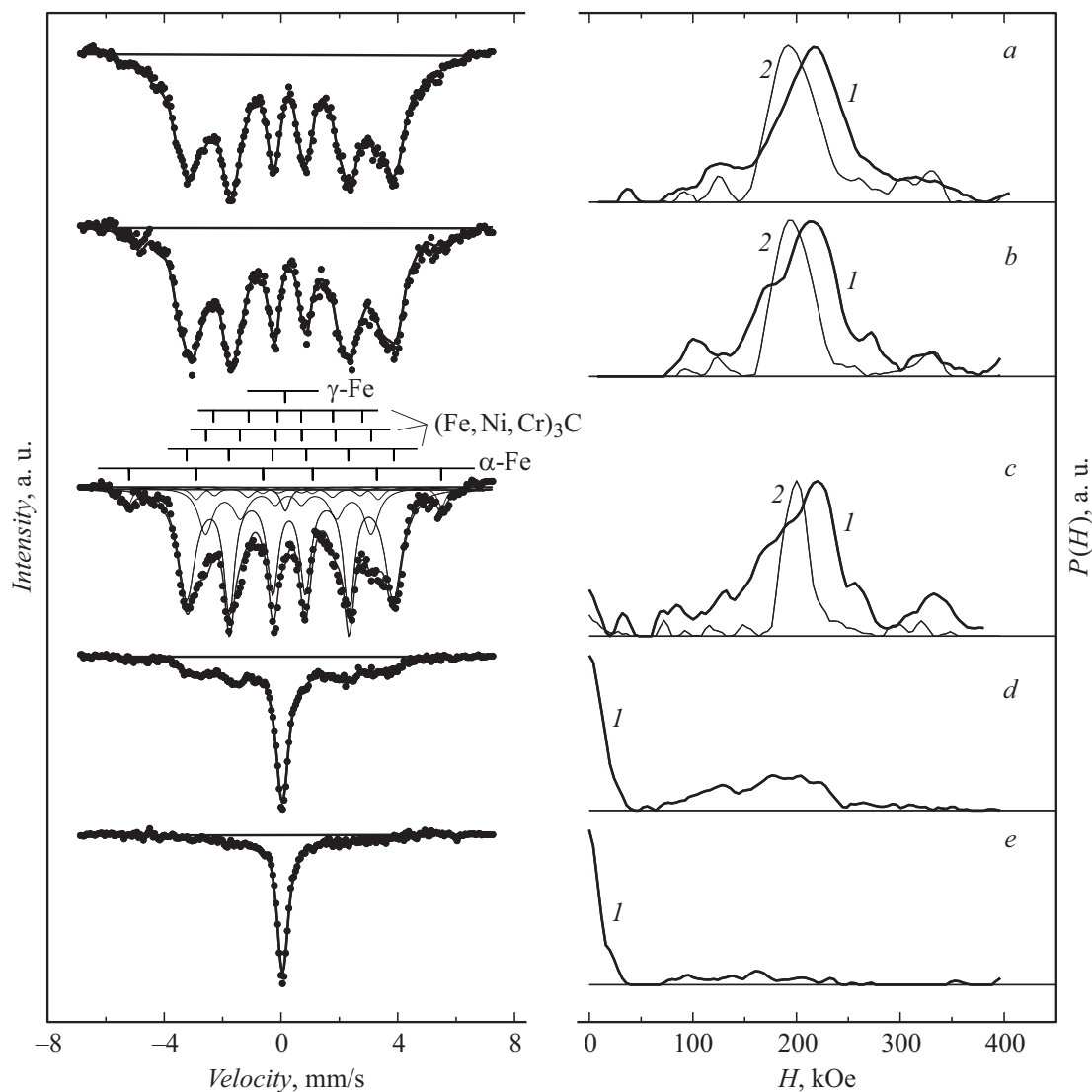


Рис. 3. Мессбауэровские спектры (слева) и функции $P(H)$ (справа) механосинтезированных сплавов: $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ (кривые 1), $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ (кривые 2) [13], отожженных в течение 1 h при температурах: *a* — без отжига; *b* — 300; *c* — 500; *d* — 600; *e* — 700°C. Температура измерения: 25°C — кривые 2; (–196)°C — кривые 1.

$T = 25$ и (–196)°C соответственно [14]. Но в случае, когда разница между температурой Кюри любой из фаз образца и температурой измерения достаточно велика, например, составляет 150–200° и выше, основные закономерности в мессбауэровских спектрах и в полученных из них функциях $P(H)$ сохраняются. Это условие выполняется и для обсуждаемых в работе сплавов $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ и $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$, поэтому функции $P(H)$ этих сплавов можно сравнивать между собой независимо от температуры измерения спектров.

Обсудим изменение вида парциальных вкладов в функцию $P(H)$ от цементита при легировании его никелем, а потом и хромом. Из рис. 3, *a* (кривая 2) видно, что максимум функции $P(H)$ механосинтезированного цементита сплава $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ лежит в поле $H \approx 196$ кОе. В этом состоянии цементит имеет уши-

ренное распределение функции $P(H)$, которое обусловлено как сильными искажениями его кристаллической решетки, так и, согласно [15], появлением атомов Ni в ближайшем окружении атомов Fe.

Основной максимум функции $P(H)$ механосинтезированного цементита сплава $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ лежит в поле $H \approx 216$ кОе (рис. 3, *a*, кривая 1). Распределение этой функции для цементита сплава, легированного Cr и Ni, более широкое, чем цементита сплава, легированного только никелем. Это означает, что в ближайшем окружении атомов железа, входящих в состав цементита сплава $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$, находится большее количество разнообразных комбинаций атомов Fe, Ni и Cr, чем это было в цементите сплава $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$.

Об эволюции фазового состава и легирования фаз механосинтезированных образцов можно судить из анализа

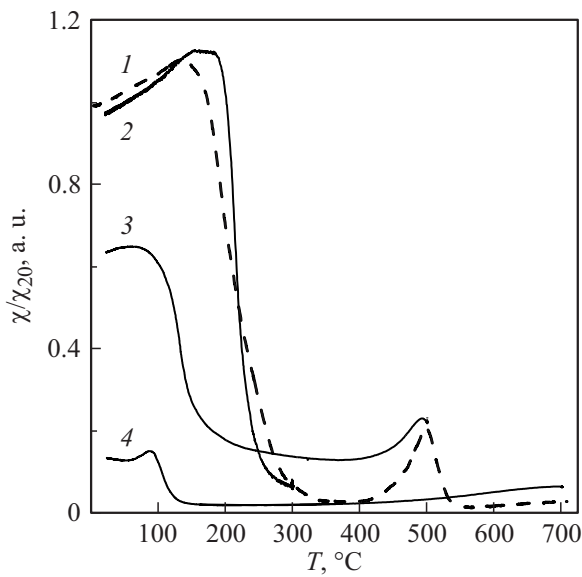


Рис. 4. Зависимость относительной магнитной восприимчивости механосинтезированных образцов состава $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$ при нагреве (кривая 1) и при охлаждении после часовой выдержки при температуре 300 (кривая 2), 500 (3), 700°C (4).

температурной зависимости относительной магнитной восприимчивости $\chi/\chi_{20}(T)$. Ограничимся обсуждением только сплава состава $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$, свойства которого представляют наибольший интерес в рамках настоящей работы. На рис. 4 приведены зависимости $\chi/\chi_{20}(T)$ этого сплава, измеренные при нагревании (кривая 1) и охлаждении (кривые 2–4) образцов после часовой выдержки при заданной температуре отжига. На кривой 1 наблюдаются два максимума, обусловленные магнитными фазовыми переходами, происходящими в образце. Максимум при $T \approx 135^\circ C$ обусловлен переходом цементита из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Ниспадающий участок перехода затянута по температуре измерения до $\sim 350^\circ C$. Согласно [7,16], такое поведение зависимости $\chi/\chi_{20}(T)$ вызвано, во-первых, наличием в составе образца механосинтезированного цементита, имеющего сильные искажения кристаллической решетки, во-вторых, кристаллизацией аморфной фазы. Максимум в области температуры $500^\circ C$ обусловлен переходом высоколегированного никелем аустенита из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

При охлаждении после отжига от $300^\circ C$ на кривой 2 (рис. 4) ниже температуры $200^\circ C$ имеется максимум с двумя вершинами. Рассмотрим этот максимум в увеличенном масштабе более подробно (рис. 5, кривая 1). Из рисунка хорошо видно, что одна из вершин приходится на температуру $\sim 190^\circ C$, другая — на $\sim 155^\circ C$. Известно [12,13], что легирование никелем повышает, а легирование хромом понижает температуру Кюри цементита Fe_3C . Как следует из рис. 5, перегибы кривой 1, образующие вершины максимумов, происходят при тем-

пературах ниже точки Кюри $T_C = 210^\circ C$, характерной для нелегированного цементита. Это свидетельствует о присутствии в решетке цементита атомов хрома, понижающих его T_C . Атомы никеля в цементите также присутствуют. В работе [13] было установлено, что в механосинтезированном цементите состава $(Fe_{1-x}Ni_x)_3C$ атомы никеля могут замещать не более $\sim 3\%$ атомов железа. Было также показано, что степень легирования никелем цементита, образовавшегося в результате кристаллизации аморфной фазы при отжигах, выше, чем цементита, сформированного в процессе механосинтеза. Остальные атомы никеля могут концентрироваться в остатках аморфной фазы и в сегрегациях по границам зерен цементита. Предполагаем, что аналогичные процессы происходят и в сплаве $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$. Если это так, то перегиб кривой 1 на рис. 5 в области $T \approx 155^\circ C$ следует отнести к переходу через точку Кюри низконикелевого механосинтезированного цементита. Переход через точку Кюри высоконикелевого цементита, образовавшегося при кристаллизации аморфной фазы, будет вносить основной вклад в перегиб кривой 1 при температуре $\sim 190^\circ C$. Дополнительный

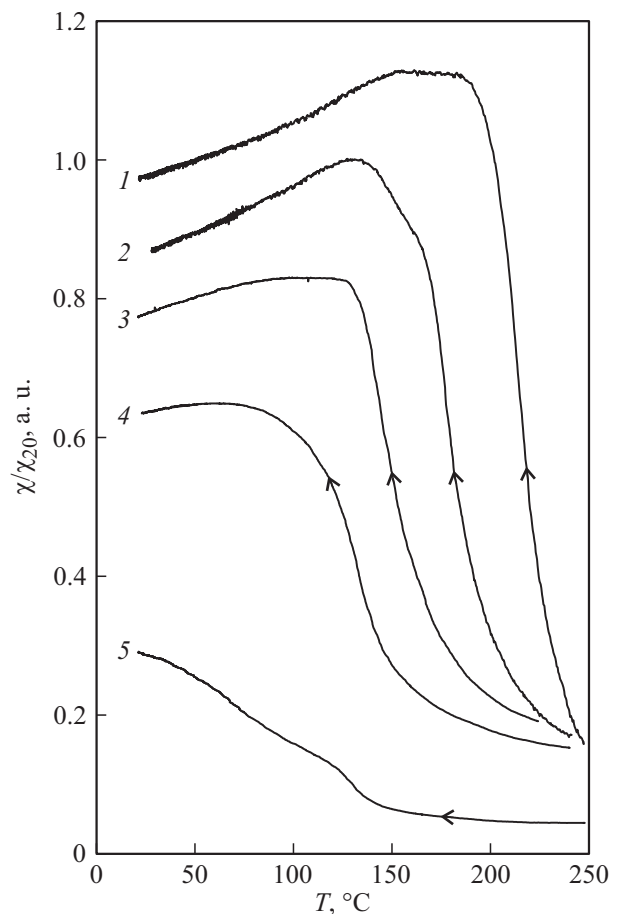


Рис. 5. Зависимость относительной магнитной восприимчивости χ/χ_{20} от температуры охлаждения механосинтезированных образцов состава $(Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})_{75}C_{25}$, отожженных в течение 1 h при температуре: 300 (кривая 1); 400 (2); 450 (3); 500 (4), 600°C (5).

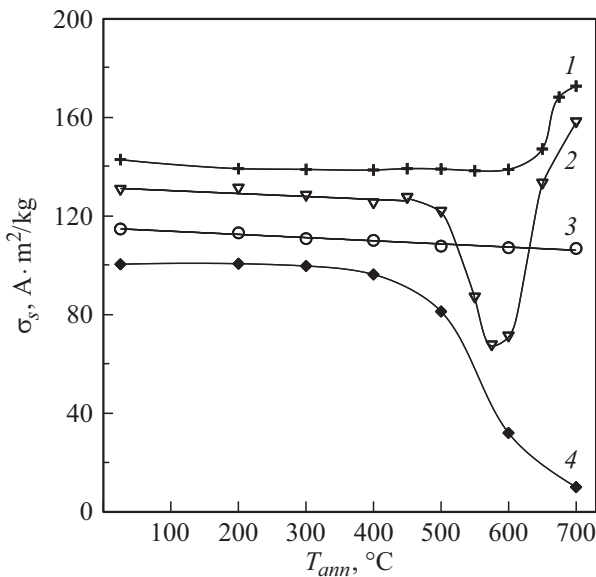


Рис. 6. Зависимости удельной намагниченности насыщения σ_s от температуры отжига механосинтезированных образцов составов: $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ (кривая 1) [7]; $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ (2) [13]; $(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$ (3) [12], $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ (4), измеренные при комнатной температуре.

вклад в перегиб при $\sim 190^\circ\text{C}$ может вносить переход легированного χ -карбида из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Отжиг при температуре 400°C приводит к смещению обсуждаемых перегибов на зависимости $\chi/\chi_{20}(T)$ в сторону более низких температур измерения (рис. 5, кривая 2) и, следовательно, к снижению температуры Кюри как механосинтезированных (низконикелевых), так и образовавшихся из аморфной фазы (высокониелевых) карбидов. Это связано с распадом высоконикелевых областей цементита, что приводит к обеднению никелем оставшегося цементита и, следовательно, уменьшению его температуры Кюри. В механосинтезированном низколегированном цементите идет аналогичный, но менее интенсивный процесс.

Увеличение температуры отжига до 450°C и выше способствует дальнейшему распаду богатых Ni областей цементита. Считаем, что после отжига при 450°C в сплаве остается в основном низконикелевый хромистый механосинтезированный цементит с $T_C \approx 130^\circ\text{C}$. Высвободившиеся при распаде высоконикелевого цементита атомы хрома дополнительно легируют оставшуюся часть цементита. На рис. 5 сказанное отражается в появлении дополнительных перегибов на кривых 3–5 при температурах ниже 130°C . Оценки показывают, что после отжига при $T_{ann} = 450^\circ\text{C}$ температура Кюри высокохромистого цементита составляет $\sim 80^\circ\text{C}$, а при 600°C — уже ниже 40°C . Часть цементита с температурой Кюри $\sim 130^\circ\text{C}$ сохраняется при отжигах вплоть до 600°C .

Распад высоконикелевого цементита и остатков аморфной фазы, обогащенной Ni, приводит к образо-

ванию аустенита (рис. 2). Аустенит неоднороден по содержанию никеля, в результате чего в нем имеются области как ферромагнитные, так и неферромагнитные при комнатной температуре. Ферромагнитные области аустенита проявляются на зависимостях $\chi/\chi_{20}(T)$ при нагревании образца в виде максимума на кривой 1 (рис. 4) вблизи температуры 500°C , а также в виде отличных от нуля значений восприимчивости на кривой 3 (тот же рисунок) в интервале температур охлаждения от 500 до 200°C . Ферромагнитное состояние свидетельствует о достаточно высокой концентрации никеля в аустените. В [17] было установлено, что точка Кюри γ -фазы в железо-никелевых сплавах становится выше комнатной температуры при содержании никеля более $30 \text{ at.}\%$, а $T_C = 500^\circ\text{C}$ наблюдается при содержании Ni около $45 \text{ at.}\%$. Можно предположить, что в ферромагнитном аустените исследуемого сплава содержится примерно такое же или близкое к нему содержание никеля. Высокое содержание никеля в таком аустените обусловлено в первую очередь интенсивным распадом наиболее богатых никелем областей цементита и, возможно, выходом атомов Ni из сегрегаций по границам зерен цементита в условиях сравнительно небольшого количества аустенита (кривая 5 на рис. 1, а). По мере дальнейшего повышения температуры отжигов, с одной стороны, растет содержание аустенита, с другой стороны, снижается интенсивность появления свободного никеля вследствие распада остатков высоконикелевого цементита. В результате концентрация никеля в аустените понижается, что приводит к смещению точки Кюри аустенита в область более низких температур.

Мессбауэровские данные подтверждают неоднородность аустенита по содержанию никеля в сплаве $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$. Наличие парамагнитной составляющей аустенита в образцах, отожженных при температурах ($500\text{--}700$) $^\circ\text{C}$, четко фиксируется в виде максимума функции $P(H)$ в поле $H = 0 \text{ kOe}$ (рис. 3, c–e). Составляющая функции $P(H)$ ферромагнитного аустенита в интервале полей $H \approx 100\text{--}300 \text{ kOe}$ накладывается на функцию $P(H)$ легированного цементита и разделить их достаточно сложно.

Выше, исходя из анализа зависимостей $\chi/\chi_{20}(T)$, было показано, что цементит в сплаве $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$ после отжигов при $T_{ann} \geq 450^\circ\text{C}$ обогащается хромом. Об этом же свидетельствует вид функции $P(H)$ этого цементита (кривые 1 на рис. 3, b–d). Как было показано в [12], на функции $P(H)$ цементита, легированного только хромом, появляются хорошо разрешаемые локальные максимумы со стороны меньших (от основного максимума) полей, указывающие на появление $n = 1, 2, 3 \dots$ атомов хрома в ближайшем окружении атомов Fe в решетке цементита. Подобное наблюдается и для функции $P(H)$ рассматриваемого сплава $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.15})_{75}\text{C}_{25}$. Как видно из рис. 3, a–d (кривые 1), с повышением температуры отжига распределение функции $P(H)$ цементита немного расширяется, появляются дополнительные локальные максимумы, что связано с появлением в

первой координационной сфере атомов Fe одного или нескольких атомов Cr.

Наличие никеля (дополнительно к хрому) в составе цементита является причиной еще большего уширения максимумов функции $P(H)$ цементита (рис. 3, *a, b*, кривые 1). Распад богатых никелем областей цементита при отжигах приводит к уменьшению ширины максимумов сплава (Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ (рис. 3, *c*, кривая 1) так же, как это наблюдалось при отжигах механосинтезированного сплава состава цементита, легированного только никелем (кривые 2 на рис. 3, *a–c*) [13].

Дополнительную информацию о фазовом составе и легировании ферромагнитных фаз обсуждаемых образцов можно получить, анализируя изменения их удельной намагниченности насыщения σ_s от температуры отжига. На рис. 6 приведены заимствованные из литературных источников зависимости $\sigma_s(T_{ann})$ сплавов Fe₇₅C₂₅ (кривая 1), (Fe_{0.85}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ (кривая 2), (Fe_{0.95}Cr_{0.05})₇₅C₂₅ (кривая 3) в сравнении с аналогичной зависимостью исследуемого сплава (Fe_{0.8}Cr_{0.05}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ (кривая 4).

Из рисунка следует, что удельная намагниченность насыщения всех рассматриваемых сплавов, отожженных при температурах до 400°C, а для сплавов Fe₇₅C₂₅ и (Fe_{0.95}Cr_{0.05})₇₅C₂₅ и выше, ведет себя однотипно, слабо снижаясь по мере роста T_{ann} . Для таких температур отжига значения σ_s сплавов зависят от сорта легирующих атомов и степени легирования фаз. В том случае, когда отжиг при более высоких температурах приводит к изменению фазового состава сплава, характер зависимостей $\sigma_s(T_{ann})$ изменяется. Так, удельная намагниченность насыщения сплава (Fe_{0.85}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ после отжигов при температурах от 500 до 600°C резко снижается, отражая интенсивный распад цементита и образование в образце аустенита. Быстрое увеличение содержания аустенита с ростом T_{ann} сопровождается уменьшением в нем концентрации никеля, что приводит к снижению стабильности аустенитной фазы. Так, в процессе охлаждения после отжигов при $T_{ann} > 600^\circ\text{C}$ значительный объем аустенита в области комнатной температуры испытывает мартенситное превращение. Вследствие этого удельная намагниченность насыщения σ_s сплава (Fe_{0.85}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ после отжига при этих температурах резко повышается.

Как известно, цементит, легированный хромом, стабилен после высокотемпературных отжигов [12] (ср. кривые 1 и 3 на рис. 6). Замена части атомов Fe в исходном составе порошков с соотношением (Fe_{0.85}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ хромом улучшает стабильность механосинтезированного цементита к температурным воздействиям. Аустенит, формирующийся в процессе отжигов механосинтезированного сплава полученного состава (Fe_{0.8}Cr_{0.05}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ также имеет повышенную стабильность. Только малая часть аустенита, образовавшегося в результате отжигов при $T_{ann} \geq 700^\circ\text{C}$, испытывает при комнатной температуре мартенситное превращение (рис. 1, кривая 7). После высоких температур отжига легированный цементит имеет пониженную удельную

намагниченность насыщения. Легированный аустенит преимущественно неферромагнитный при температуре измерения σ_s . Следовательно, после отжига при таких температурах образцы сплава (Fe_{0.8}Cr_{0.05}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ должны иметь низкое значение удельной намагниченности насыщения, что и наблюдается на опыте (рис. 6, кривая 4).

Заключение

1. Сплав состава легированного цементита (Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ после механосинтеза содержит в основном две фазы — цементит (~ 55) и аморфная фаза (~ 38 vol.%). Высказано предположение о том, что растворимость никеля в аморфной фазе превышает растворимость никеля в механосинтезированном цементите. Показано, что при кристаллизации аморфной фазы в результате отжига формируется цементит, содержание никеля в котором больше, чем в механосинтезированном цементите.

2. Обнаружено неоднородное распределение никеля в аустените, формирующемся в процессе отжига сплава (Fe_{0.80}Cr_{0.05}Ni_{0.15})₇₅C₂₅. При этом значительная часть объема аустенита обогащена никелем настолько, что он становится ферромагнитным. Температура Кюри такого аустенита может достигать значения 500°C.

3. При замещении уже 5–6 at.% Fe хромом в сплаве (Fe_{0.85}Ni_{0.15})₇₅C₂₅ значительно повышается стабильность цементита к температурным воздействиям.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ государственной регистрации НИР АААА-А17-117022250038-7), при частичной поддержке программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН, проект № 18-10-2-21.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Campbell S.J., Wang G.M., Calka A., Kaczmarek W.A. // Mater. Sci. Engineer.: A. 1997. Vol. 226–228. P. 75–79. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)80027-5
- [2] Umemoto M., Todaka Y., Takahashi T., Li P., Tokumiyama R., Tsuchiya K. // Mater. Sci. Engineer.: A. 2004. Vol. 375–377. P. 894–898. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.285
- [3] Nowosielski R., Pilarczyk W. // J. Mater. Process. Technol. 2005. Vol. 162–163. P. 373–378. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.116
- [4] Lv Z.Q., Zhang F.C., Sun S.H., Wang Z.H., Jiang P., Zhang W.H., Fu W.T. // Comput. Mater. Sci. 2008. Vol. 44. P. 690–694. DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.05.006

- [5] *Баринов В.А., Казанцев В.А., Суриков В.Т.* // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 614–623. DOI: 10.7868/S0015323014060023
- [6] *Chaira D., Mishra B.K., Sangal S.* // J. Alloys Compound. 2009. Vol. 474. P. 396–400. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.099
- [7] *Ульянов А.И., Елсуков Е.П., Чулкина А.А., Загайнов А.В., Арсентьева Н.Б., Коньгин Г.Н., Новиков В.Ф., Исаков В.В.* // Дефектоскопия. 2006. № 7. С. 40–52.
- [8] *Волков В.А., Елькин И.А., Чулкина А.А.* // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18. № 2. С. 248–256.
- [9] *Гудремон Э.* Специальные стали. М.: Металлургия, 1966. Т. 1. 736 с.
- [10] *Циммерман Р., Гюнтер К.* Металлургия и материаловедение: справочник. М.: Металлургия, 1982. 480 с.
- [11] *Коняева М.А., Медведева Н.И.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 10. С. 1965–1969.
- [12] *Чулкина А.А., Ульянов А.И., Ульянов А.Л., Баранова И.А., Загайнов А.В., Елсуков Е.П.* // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 21–30. DOI: 10.7868/S0015323014100052
- [13] *Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В.А., Ульянов А.Л., Загайнов А.В.* // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 725–734. DOI: 10.7868/S001532301705014X
- [14] *Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Вытовтов Д.А.* // Известия РАН. Серия физическая. 2007. Т. 71. № 9. С. 1289–1292.
- [15] *Добышева Л.В.* // Известия РАН, серия физическая. 2017. Т. 81. № 7. С. 882–886. DOI: 10.7868/S0367676517070079
- [16] *Елсуков Е.П., Фомин В.М., Вытовтов Д.А., Дорофеев Г.А., Загайнов А.В., Арсентьева Н.Б., Ломаева С.Ф.* // ФММ. 2005. Т. 100. № 3. С. 56–74.
- [17] *Yurchikov E.E., Menshikov A.Z., Tzurin V.A.* // Proceed. Conf. Appl. Mössbauer Effect (Tihany, 1969). Budapest: Hungarian Academy of Sciences, 1971. P. 406–411.