

07,05

Механосинтезированный сплав $(\text{Fe,Cr,Si})_{75}\text{C}_{25}$: мёссбауэровские исследования и магнитные гистерезисные свойства

© А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
Ижевск, Россия
E-mail: chulkina@udman.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2025 г.

В окончательной редакции 4 июля 2025 г.

Принята к публикации 9 июля 2025 г.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений исследовано магнитное состояние фаз и магнитные свойства нанокристаллических сплавов состава $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05$; 0.10 , $y = 0.01$; 0.03 , полученных механосинтезом и последующими отжигами. Определены особенности формирования магнитных гистерезисных свойств этих сплавов. Показано, что концентрация атомов хрома в цементите, возникающем при кристаллизации рентгеноаморфной фазы, зависит от температуры отжига. После отжигов в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в сплавах формируется фракция цементита с максимальным легированием хромом.

Ключевые слова: механосинтез, отжиги, перераспределение легирующих элементов, мёссбауэровская спектроскопия, удельная намагничённость насыщения, коэрцитивная сила.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61330.178-25

1. Введение

Цементит играет важную роль в формировании механических характеристик углеродистых сталей. Регулируя свойства цементита, можно управлять и свойствами сталей и сплавов. Для получения оптимальных прочностных характеристик стали легируют, причем чаще всего несколькими легирующими элементами. Представляют интерес такие легирующие элементы, как хром и кремний. Хром увеличивает коррозионную стойкость и ударную вязкость, повышает стабильность цементита сталей. Имеются как теоретические, так и экспериментальные работы по исследованию свойств легированного хромом цементита [1–8]. Введение кремния в состав сталей способствует улучшению их твердости, износостойкости, упругости. Особый интерес вызывает способность кремния содействовать формированию в сталях мелкозернистых, а в ряде случаев и наноразмерных структур [9], что существенно повышает прочностные характеристики кремнийсодержащих сталей. На формирование наноструктурного состояния оказывает влияние и способ получения таких материалов. Наноструктурное состояние сплавов, в т.ч. на основе железа, достаточно легко получить методом механического синтеза (МС) порошков исходных элементов в шаровой планетарной мельнице [10–13]. При этом МС-сплавы образуются в неравновесном состоянии. Отжиги позволяют проследить кинетику дальнейшего фазообразования и легирования фаз в таких сплавах.

В настоящей работе продолжается изучение свойств механосинтезированных сплавов, легированных двумя элементами (хромом и кремнием), состава

$(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05$; 0.10 и $y = 0.01$; 0.03 , представленных в [14]. Целью работы является исследование методом мёссбауэровской спектроскопии магнитного состояния фаз, образованного в результате перераспределения легирующих элементов при механосинтезе и последующих отжигов сплавов. Исходя из полученных данных, будут определены механизмы формирования магнитных гистерезисных свойств исследуемых сплавов. Кроме того, на основе мёссбауэровских исследований будет обсуждаться гипотеза работы [14] о прохождении кристаллизации рентгеноаморфной фазы (РАФ) сплавов состава $(\text{Fe,Cr,Si})_{75}\text{C}_{25}$ в два этапа, при которых в процессе отжигов образуются фракции цементита с разной концентрацией хрома.

2. Образцы и методы исследования

Чистота исходных компонентов, условия получения, режимы термической обработки исследованных образцов механосинтезированных сплавов состава $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05$; 0.10 и $y = 0.01$; 0.03 , подробно описаны в [14].

В дополнение к методам исследования, использованным в [14], в настоящей работе проводились мёссбауэровские исследования. Мёссбауэровские спектры измеряли на спектрометре SM2201DR с источником $^{57}\text{Co(Rh)}$ в геометрии пропускания в режиме постоянного ускорения как при комнатной температуре T_{room} , так и при температуре жидкого азота (-196°C). В качестве стандартного поглотителя был выбран отожженный порошок карбонильного железа. Математическая обра-

ботка мёссбауэровских спектров, с целью восстановления функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$, велась в непрерывном представлении с помощью обобщенного регуляризованного алгоритма Тихонова решения обратных некорректных задач [15]. В качестве ядра интегрального уравнения Фредгольма использовали секстет лоренцевских линий (одноядерная модель). Из-за этого в функциях $P(H)$, восстановленных из спектров образцов со сложной магнитной структурой, содержащей ферромагнитные и парамагнитные состояния, наряду с составляющими от ферромагнитных систем в полях $H > 40\text{--}50\text{ кОе}$, имеются компоненты с малыми ($0 \leq H < 40\text{--}50\text{ кОе}$) значениями сверхтонких магнитных полей H . Эти компоненты в рамках используемой модели соответствуют парамагнитным дублетам, хотя в реальности для парамагнитных составляющих сверхтонкое магнитное поле должно быть равно 0 кОе. Для таких образцов с целью определения содержания железа в фазах дополнительно была проведена дискретная обработка спектров методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта.

Магнитные характеристики образцов измеряли на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 16 кОе.

В целях сокращений в тексте статьи сплавы $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$ обозначены как Cr_xSi_y , где $x = 0.05; 0.10$ и $y = 0.01; 0.03$.

3. Результаты и их обсуждение

Подтвердить приведенную в [14] информацию о кристаллизации при отжигах рентгеноаморфной фазы механосинтезированных сплавов $(\text{Fe,Cr,Si})_{75}\text{C}_{25}$ в два этапа с образованием фракций цементита с разной концентрацией хрома, а также получить дополнительные данные могут мёссбауэровские исследования. Мёссбауэровские спектры низкохромистых сплавов (Cr5Si1 и Cr5Si3), а также сплавов с повышенным содержанием хрома (Cr10Si1 и Cr10Si3) в состоянии после МС и отжига приведены на рис. 1, *a* и *b* и *c* и *d* (слева) соответственно. Функции $P(H)$, рассчитанные по этим спектрам и отражающие плотность вероятности распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах изотопов ^{57}Fe от атомов ближайшего окружения, представлены на этих же рисунках справа. Над спектрами сплавов Cr5Si3 , Cr10Si1 и Cr10Si3 , отожженных при $T_{\text{анн}} = 600^\circ\text{C}$, изображены компоненты фаз, полученные в результате дискретной обработки (рис. 1, *b–d*). Была проведена такая же обработка спектров сплавов, отожженных вплоть до $T_{\text{анн}} = 800^\circ\text{C}$ (на рисунке не приводится). Спектры сплавов измерены при температуре T_{room} .

Вид функций $P(H)$ основных фаз железоуглеродистых сплавов известен. Функции $P(H)$ нелегированного цементита Fe_3C и $\alpha\text{-Fe}$ представляют собой одиночные узкие пики, соответствующие средним сверхтонким магнитным полям на ядрах изотопов железа

$\langle H \rangle = 205\text{ кОе}$ [16] и $\langle H \rangle = 330\text{ кОе}$ [17] соответственно. В случае легирования этих фаз хромом происходит уширение функций $P(H)$, то есть у этих функций появляются со стороны низких магнитных полей H дополнительные составляющие (пики) [7,18]. Появление атомов кремния в ближайшем окружении атомов железа в феррите (твердом растворе углерода и легирующих элементов в $\alpha\text{-Fe}$) аналогичным образом изменяет функцию $P(H)$ нелегированного феррита ($\alpha\text{-Fe}$) [19]. Для аморфной фазы характерно распределение функции $P(H)$ в широком интервале полей $H \approx (100\text{--}300)\text{ кОе}$ [17].

Из рис. 1, *a* и *b* (кривые 1 и 2) следует, что все фазы в низкохромистых сплавах Cr5Si1 и Cr5Si3 как после МС, так и последующих отжигах вплоть до $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$ (до окончания первого этапа кристаллизации РАФ, когда карбиды выделяются на участках РАФ с минимальным содержанием кремния), находятся в ферромагнитном состоянии. Об этом свидетельствует распределение функций $P(H)$ в широком интервале магнитных полей $40\text{--}50 < H < 300\text{ кОе}$, характерное для рентгеноаморфной фазы и легированных карбидных фаз. Функции $P(H)$ этих фаз перекрываются, и вычленив их отдельно не представляется возможным. Хорошо виден отдельно стоящий пик функции $P(H)$ в поле $\langle H \rangle = 330\text{ кОе}$, что типично для $\alpha\text{-Fe}$ (или нелегированного феррита).

При температурах отжига $T_{\text{анн}} = (500\text{--}600)^\circ\text{C}$ преобразование остаточной РАФ у сплавов проходит уже в условиях достаточно высокой подвижности атомов Cr и Si; одновременно происходит перераспределение легирующих элементов между фазами. Наиболее ярко эти процессы находят отражение в сплаве Cr5Si3 (рис. 1, *b*, кривые 3 и 4). На зависимости $P(H)$ дополнительно появляется максимум в поле $\langle H \rangle = 25\text{ кОе}$. В рамках одноядерной расчетной модели он описывает парамагнитную при T_{room} фазу, которая представляет собой фракцию цементита с повышенной концентрацией хрома [14]. Поясним этот факт. В [7] для цементита с различным содержанием хрома $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ была экспериментально определена вероятность нахождения атомов Cr в первой координационной сфере атомов Fe. Эти данные приведены в табл. 1.

Так, в ближайшем окружении атомов Fe в цементите составов $(\text{Fe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_3\text{C}$ – $(\text{Fe}_{0.90}\text{Cr}_{0.10})_3\text{C}$, температура Кюри которых понижалась от 140 до 47°C , было обнаружено не более трех атомов Cr с максимальной вероятностью $W = 0.19$. Функции распределения $P(H)$ цементита таких составов находились в полях $50 \leq H \leq 205\text{ кОе}$ и отражали ферромагнитное состояние фазы. При дальнейшем повышении концентрации атомов хрома в составе цементита количество атомов Fe, в ближайшем окружении которых находится малое число атомов хрома, будет уменьшаться. Соответственно, будет возрастать количество атомов Fe с заселенностью первой координационной сферы тремя и более атомами этого легирующего элемента. Например, можно предположить, что в сплаве Cr5Si3 после отжига

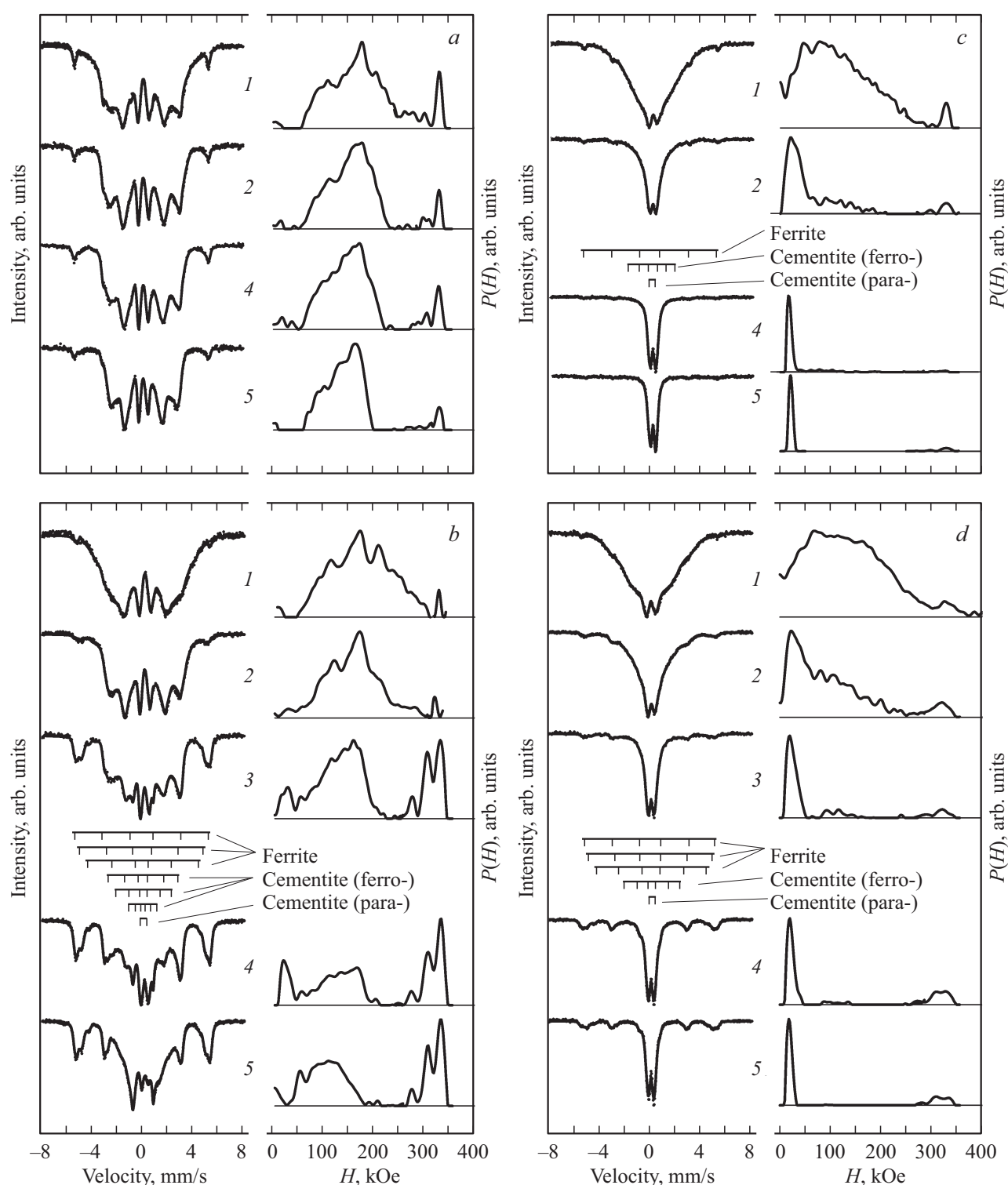


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры (слева) и соответствующие им функции $P(H)$ (справа) сплавов: *a*) Cr5Si1; *b*) Cr5Si3; *c*) Cr10Si1; *d*) Cr10Si3 в состоянии после: 1 — МС и отжига при температуре T_{ann} ; 2 — 500, 3 — 550, 4 — 600, 5 — 800. Температура измерений T — комнатная T_{room} .

$T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$ при T_{room} имеются разновидности (фракции) цементита, различающиеся концентрацией Cr — ферромагнитная и парамагнитная. Путем экстраполяции зависимости $T_C(x)$ сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{75}\text{C}_{25}$ по данным [7]

нашли, что цементит с температурой Кюри $T_C = 25^\circ\text{C}$ должен иметь состав $(\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{0.11})_3\text{C}$. Провели аналогичную процедуру экстраполяции, по данным табл. 1 построив зависимости $W(x)$ для различного количе-

Таблица 1. Вероятность W нахождения n атомов Cr в ближайшем окружении атомов Fe в цементите составов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{C}$, где $x = 0.05; 0.07; 0.10$. Образцы отожжены при 800°C в течение 1 h [7]

n	W		
	$x = 0.05$	$x = 0.07$	$x = 0.10$
0	0.54	0.45	0.30
1	0.32	0.38	0.28
2	0.14	0.13	0.23
3	0	0.04	0.19
4	—	0	0

ства n атомов Cr в ближайшем окружении атомов Fe. Получили, что в цементите $(\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{0.11})_3\text{C}$ вероятность нахождения трех атомов Cr в ближайшем окружении атомов Fe составляет $W \approx 0.25$. Отсюда следует, что если вероятность нахождения трех атомов Cr в ближайшем окружении атомов Fe будет $W > 0.25$ или в ближайшем окружении атомов Fe появится четвертый атом Cr, то такой цементит будет находиться в парамагнитном состоянии и иметь дублетную составляющую в мёссбауэровском спектре.

Как следует из графика зависимостей фазового состава от T_{ann} , приведенного в [14] на рис. 2 (кривые 3), в результате отжига сплавов Cr5Si3 и Cr10Si3 при $T_{\text{ann}} = (500\text{--}600)^\circ\text{C}$ происходит выделение большого количества феррита, легированного кремнием, который ранее (при меньших T_{ann}) препятствовал выделению карбидных фаз из РАФ. На рис. 1, *b*, кривые 3 и 4 (справа) о легировании феррита сплава Cr5Si3 можно судить по появлению интенсивных пиков функции $P(H)$ со средними магнитными полями $\langle H \rangle = 331, 305$ и 273 кОе. Сравнивая полученный вид распределения $P(H)$ для феррита с литературными данными [18,19], можно заключить, что в ближайшем окружении атомов Fe находится соответственно 0, 1 или 2 атома легирующих элементов — как кремния, так и, возможно, хрома. Необходимо отметить, что хотя хром в железоуглеродистых хромистых сплавах в основном находится в цементите, некоторое количество атомов этого элемента растворяется и в феррите [20]. Разделить вклады от атомов Cr и Si в ближайшем окружении атомов Fe трудно, так как они приблизительно одинаково влияют на изменение сверхтонкого магнитного поля чистого $\alpha\text{-Fe}$. После отжига при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ сплав Cr5Si3 переходит в двухфазное состояние — состоит из легированного Si и Cr феррита и цементита, фракции которого имеют разную концентрацию атомов Cr, а значит, и разную температуру Кюри. Дальнейшее повышение T_{ann} вплоть до 800°C понижает неоднородность распределения атомов хрома в цементите (рис. 1, *b* — кривая 5, справа), однако не устраняет ее полностью.

Аналогичные процессы кристаллизации остаточной РАФ идут и в низкохромистом сплаве Cr5Si1. Из-за малого количества в сплаве кремния после окончания первого этапа кристаллизации ($T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$) объем легированной этим элементом остаточной РАФ невелик. Корректно выделить такое количество фазы из рентгенограмм трудно. Поэтому будем считать, что переход сплава Cr5Si1 в двухфазное состояние также происходит в интервале $500 < T_{\text{ann}} \leq 600^\circ\text{C}$. Все фазы данного сплава находятся в ферромагнитном состоянии независимо от температуры отжига. Об этом говорит распределение функции $P(H)$ сплава в сверхтонких магнитных полях $H > 50$ кОе (рис. 1, *a*). Функции $P(H)$ феррита и ферромагнитного цементита этого двухфазного сплава не перекрываются, поэтому можно определить долю S содержащихся в каждой фазе атомов Fe по относительным площадям под кривыми функций $P(H)$ этих фаз. В табл. 2 представлены результаты таких вычислений.

В сплавах с повышенным содержанием хрома (Cr10Si1 и Cr10Si3) после MC содержится не только большой объем ферромагнитных фаз — РАФ, карбидов и феррита ($H > 40\text{--}50$ кОе), но и присутствует некоторое количество парамагнитных фаз — парамагнитных карбидов (согласно одноядерной модели обработки $H < 40\text{--}50$ кОе). Это утверждение следует из анализа

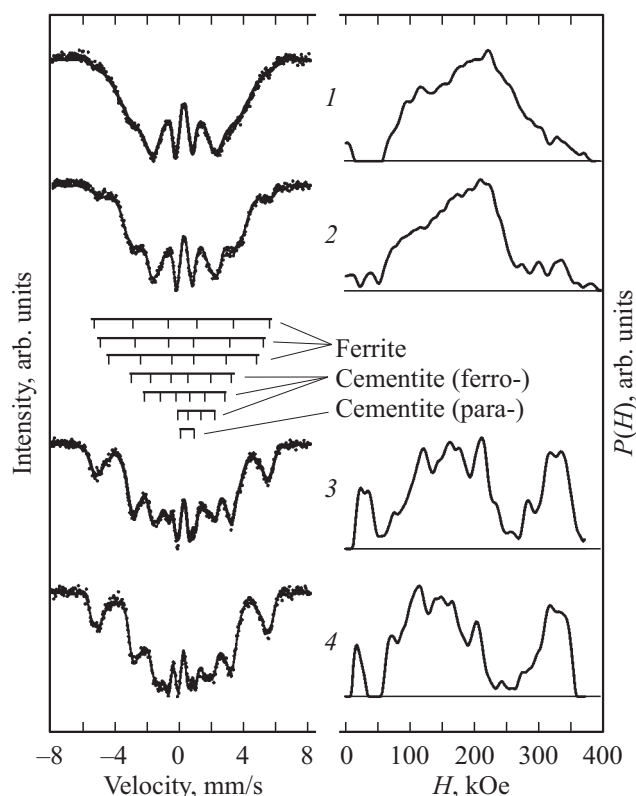


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры (слева) и соответствующие им функции $P(H)$ (справа) сплава Cr10Si3 после: 1 — MC и отжига при температурах T_{ann} : 2 — 500°C , 3 — 600°C , 4 — 800°C . Температура измерений $T = -196^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Интервал сверхтонких магнитных полей H распределения функции $P(H)$ фаз (феррита и ферромагнитного цементита) и доля S атомов Fe в фазах применительно к отожженным сплавам $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, находящимся в двухфазном состоянии. Измерение мёссбауэровских спектров проведено: при температуре $T = T_{\text{room}}$ (данные без скобок) и при $T = -196^\circ\text{C}$ (данные в скобках)

$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Фазы				
	$\alpha\text{-Fe}$		Ферромагнитный цементит		Парамагнитный цементит
	H, kOe	$S, \%$	H, kOe	$S, \%$	$S, \%$
Сплав Cr5Si1					
600	270–350	10	50–225	90	–
800	260–350	8	50–200	92	–
Сплав Cr5Si3					
600	255–350 (270–350)	39 (40)	45–210 (50–250)	45 (60)	16 (–)
800	250–350	40	25–200	57	3
Сплав Cr10Si1					
600	280–350 (280–350)	3 (3)	40–120 (40–290)	14 (97)	83 (–)
800	250–350 (250–375)	8 (10)	– (50–250)	– (90)	92 (–)
Сплав Cr10Si3					
600	265–349 (270–370)	31 (27)	84–144 (50–240)	3 (65)	66 (8)
800	250–350 (260–360)	31 (27)	– (50–240)	– (69)	69 (4)

функций $P(H)$, восстановленных из мёссбауэровских спектров, измеренных при T_{room} (рис. 1, c и d , кривые 1), а также из данных рентгенофазового анализа (в [14] рис. 2, b и табл. 2). С повышением T_{ann} содержание парамагнитных карбидов только увеличивается (рис. 1, c и d , кривые 2–5). После отжига при 600°C сплавы находятся в двухфазном состоянии, то есть состоят из феррита и цементита, фракции которого имеют разную концентрацию атомов Cr. Для таких сплавов долю S содержащихся в каждой фазе атомов Fe определяли дискретной обработкой (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что при T_{room} в низкохромистых сплавах после отжига при 800°C цементит может находиться или только в ферромагнитном состоянии, как в сплаве Cr5Si1, или иметь как ферромагнитные, так и парамагнитные фракции, как в сплаве Cr5Si3. В сплавах с повышенным содержанием хрома после аналогичной термообработки весь цементит находится в парамагнитном состоянии.

Поскольку сплавы с повышенным содержанием хрома состоят в основном из парамагнитных фаз, представляет интерес исследование мёссбауэровских спектров сплавов, снятых при температуре ниже точки Кюри их основных фаз. Мёссбауэровские спектры сплавов Cr10Si1 и Cr10Si3 были измерены при температуре жидкого азота $T = -196^\circ\text{C}$. Анализ функций $P(H)$ показал, что после MC и последующих отжигов все фазы сплава Cr10Si1 становятся ферромагнитными. В статье спектры этого сплава не приводятся, но в табл. 2 указаны доли атомов Fe, распределенных между ферромагнитным цементитом и ферритом после отжигов при $T_{\text{ann}} = 600$ и 800°C . Другая ситуация наблюдается для сплава Cr10Si3, спектры и функции $P(H)$ которого приведены на рис. 2. Видно, что после MC (кривая 1) и отжигов до 500°C (кривая 2) все фазы этого сплава ферромагнитны, а их функции $P(H)$, перекрываясь, лежат в интервале полей H от 60 до 380 kOe. Ситуация изменяется в процессе второго этапа кристаллизации РАФ при $T_{\text{ann}} = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ (кривая 3). Во-первых, в сплаве Cr10Si3, аналогично низкохромистому сплаву Cr5Si3, выделяется значительное количество легированного феррита (рис. 2, a и b , кривая 3 из [14]). Функция $P(H)$ феррита сплава Cr10Si3 лежит в интервале полей $H = (270\text{--}370)$ kOe (рис. 2, кривая 3; табл. 2). Во-вторых, у цементита, сформировавшегося из остаточной РАФ, температура Кюри оказалась ниже температуры жидкого азота, то есть этот цементит парамагнитен при $T = -196^\circ\text{C}$. В мёссбауэровском спектре такого образца присутствует дублет, а в функции $P(H)$ — составляющая при $H < 50$ kOe (рис. 2, кривая 3). Обработка мёссбауэровских спектров этого сплава, отожженных при $T_{\text{ann}} \geq 600^\circ\text{C}$, велась в дискретном представлении. На рис. 2 (для примера) представлено разложение на компоненты фаз спектра сплава, отожженного при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$, а результаты расчетов — в табл. 2. Таким образом, отожженный при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ цементит в сплаве Cr10Si3 (при температуре измерения $T = -196^\circ\text{C}$) состоит из парамагнитной и ферромагнитной части (фракции). В этих фракциях находится соответственно 8 и 65% атомов Fe, содержащихся в сплаве. Ферромагнитная часть такого цементита образовалась при MC и в результате первого этапа кристаллизации РАФ (распределение функции $P(H)$ в интервале магнитных полей $H = 50\text{--}240$ kOe, рис. 2, кривая 3; табл. 2). Остальные атомы Fe находятся в феррите. Похожая ситуация наблюдалась в сплаве Cr5Si3, отожженном при $T_{\text{ann}} \geq 600^\circ\text{C}$, но при комнатной температуре измерения мёссбауэровских спектров. При повышении температуры отжига сплава Cr10Si3 доля парамагнитного цементита снижается. Однако даже после отжига при 800°C в этом сплаве имеются локальные области цементита, T_C которого находится ниже температуры жидкого азота (рис. 2, кривая 4; табл. 2). В этих областях находится до 4% атомов Fe от всех находящихся в сплаве (табл. 2). Исходя из сказанного, можно заключить, что изменение атомного состава исследуемых сплавов и режимов их

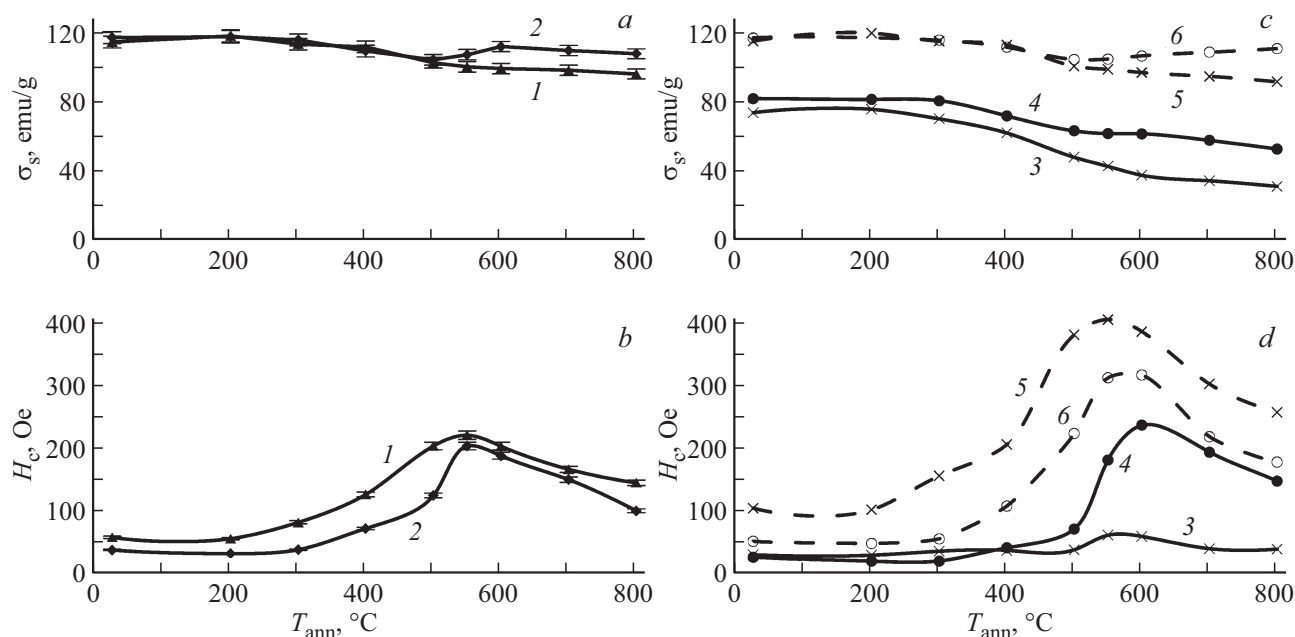


Рис. 3. Зависимость от температуры отжига T_{ann} : *a* и *c* — удельной намагниченности насыщения σ_s ; *b* и *d* — коэрцитивной силы H_c сплавов: 1 — Cr5Si1; 2 — Cr5Si3; 3, 5 — Cr10Si1; 4, 6 — Cr10Si3. Температура измерений T : 1–4 — T_{room} ; 5 и 6 — $(-196)^\circ\text{C}$.

термообработки приводит к разнообразию магнитных состояний содержащихся в них фаз, что должно неизбежно отразиться на магнитных свойствах этих сплавов.

Магнитное состояние фаз определяет величину удельной намагниченности насыщения σ_s исследуемых сплавов. Структурное состояние фаз и их взаимодействие в процессах намагничивания и перемагничивания отражаются на магнитных гистерезисных свойствах исследуемых материалов — в частности, на величине их коэрцитивной силы H_c . На рис. 3 приведены зависимости удельной намагниченности насыщения σ_s и коэрцитивной силы H_c обсуждаемых сплавов от температуры отжига. Видно, что в состоянии после МС значения σ_s низкохромистых сплавов, измеренные при T_{room} , составляют $\sim 115\text{--}117\text{ emu/g}$ (рис. 3, *a*). Зависимости $\sigma_s(T_{\text{ann}})$ низкохромистых сплавов Cr5Si1 и Cr5Si3 практически совпадают вплоть до $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ включительно. Сравнивая фазовый состав в интервале $T_{\text{ann}} < 500^\circ\text{C}$ [14], можно предположить, что значения σ_s цементита, χ -карбида и РАФ этих сплавов близки между собой. Ситуация изменяется с началом второго этапа кристаллизации остаточной РАФ ($T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$), когда в сплавах начинает возрастать подвижность атомов. Так, в сплаве Cr5Si3 (рис. 2, *a*, кривая 3 [14]), в отличие от Cr5Si1 (табл. 2 [14]), значительно увеличивается содержание феррита, что приводит к росту удельной намагниченности насыщения σ_s этого сплава в интервале $T_{\text{ann}} = 500\text{--}600^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение T_{ann} слабо влияет на изменение σ_s низкохромистых сплавов.

Измеренная при T_{room} удельная намагниченность насыщения высокохромистых сплавов после МС имеет

значения $\sigma_s \approx 75\text{--}82\text{ emu/g}$ (рис. 3, *c*, кривые 3 и 4), что значительно ниже σ_s сплавов низкохромистых. Одной из причин этого является тот факт, что атомы хрома обладают антиферромагнитным упорядочением с атомами железа. Это обстоятельство приводит к уменьшению магнитных моментов тех атомов железа, у которых ближайшими соседями являются атомы хрома. Исходя из этого, будут снижаться и значения σ_s фаз, содержащих атомы железа и хрома [6]. Так, по мере увеличения концентрации Cr в цементите его удельная намагниченность насыщения σ_s будет понижаться. В частности, при комнатной температуре измерения σ_s цементита в высокохромистых сплавах может уменьшаться вплоть до нулевых значений. Как следует из кривых 1 на рис. 1, *c* и *d*, в сплавах Fe10Si1 и Fe10Si3 после МС уже содержатся парамагнитные фракции цементита. С повышением температуры отжига объем парамагнитных фракций только возрастает, что определяет интенсивное понижение σ_s сплава Cr10Si1 в интервале T_{ann} от 400 до 600°C (кривая 3 на рис. 3, *c*). Значение удельной намагниченности насыщения сплава Cr10Si3 в интервале $T_{\text{ann}} = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ практически не изменяется ввиду действия сразу двух противоположно направленных факторов: 1 — снижения σ_s цементита вследствие перехода части его объема из ферромагнитного в парамагнитное состояние; 2 — повышение σ_s за счет увеличения объема феррита в процессе второго этапа кристаллизации РАФ.

На рис. 3, *c* представлены также зависимости $\sigma_s(T_{\text{ann}})$ высокохромистых сплавов, измеренные при температуре жидкого азота. При этом фазы (или фракции фаз),

парамагнитные при комнатной температуре измерений, переходят в ферромагнитное состояние, что повышает значение σ_s сплавов (кривые 5 и 6). Однако характер зависимостей $\sigma_s(T_{\text{ann}})$ остался практически таким же, каким он был при комнатной температуре измерений.

Изменения структурно-фазового состояния, происходящие при отжигах МС-сплавов, наглядно отражают зависимости $H_c(T_{\text{ann}})$, представленные на рис. 3, *b* и *d*. Видно, что у этих зависимостей немонотонный характер. После МС сплавы имеют относительно низкое значение $H_c \approx 20\text{--}45\text{ А/см}$, на формирование которого оказывают влияние магнитные свойства смеси фаз: РАФ, карбидов с искаженными кристаллическими решетками и феррита. В частности, в процессе МС формируется нанокристаллический цементит с сильно искаженной кристаллической решеткой [13]. Атомы углерода в искаженной решетке цементита располагаются преимущественно не в призматических, как обычно, а в октаэдрических позициях. Это обстоятельство значительно (на порядок) понижает [21] константу магнитокристаллической анизотропии K и, следовательно, H_c цементита по сравнению с H_c цементита с неискаженной решеткой.

Рассмотрим влияние отжигов на изменение H_c низкохромистых сплавов (рис. 3, *b*). Видно, что H_c сплава Cr5Si1 после отжигов при $T_{\text{ann}} > 200^\circ\text{C}$ начинает возрастать (кривая 1), что связано, прежде всего, с постепенным снятием искажений кристаллической решетки цементита и переходом атомов углерода в призматические позиции. Это приводит к возрастанию константы магнитокристаллической анизотропии K цементита и, следовательно, к повышению его H_c . Отжиг при температуре 550°C в основном снимает искажения решетки, что практически полностью восстанавливает константу K цементита. Коэрцитивная сила сплава после такой термообработки, а именно максимальное значение $H_c = 176\text{ А/см}$ на зависимости $H_c(T_{\text{ann}})$, будет определяться преимущественно коэрцитивностью легированного хромом ферромагнитного цементита [7], т.к. его содержание в сплаве Cr5Si1 $\sim 94\text{ vol.}\%$, остальное — феррит (табл. 2 из [14]). В процессе отжигов при $T_{\text{ann}} > 600^\circ\text{C}$ в фазах сплава Cr5Si1, в т.ч. и в цементите, начинает интенсивно уменьшаться плотность дефектов кристаллического строения, что приводит к снижению H_c сплава (рис. 3, *b*, кривая 1).

В сплаве с повышенным содержанием кремния Cr5Si3 образование карбидных фаз при отжигах до 500°C затруднено в связи с тем, что атомы Si препятствуют росту карбидных фаз, в частности, цементита, блокируя поступление к ним атомов углерода [22–25]. По сравнению со сплавом Cr5Si1, который после отжига при 500°C состоит главным образом из цементита (табл. 2 из [14]), в сплаве Cr5Si3 после аналогичной термообработки находится только $27\text{ vol.}\%$ цементита (рис. 2, *a*, кривая 2 из [14]). Малое количество высококоэрцитивного цементита определяет более низкое значение H_c многофазного сплава Cr5Si3 по сравнению с H_c сплава Cr5Si1 (рис. 3, *b*). Ситуация меняется после

отжигов при $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$, когда атомы Si обретают высокую подвижность. Они легируют выделяющийся из остаточной РАФ феррит. Одновременно с выделением феррита, в дополнение к МС-цементиту и цементиту, образовавшемуся в результате первого этапа кристаллизации РАФ, формируется цементит с повышенной концентрацией хрома [14]. Но области цементита с повышенной концентрацией Cr, согласно мёсбауэровским данным (рис. 1, *b*, кривые 3 и 4), парамагнитны при комнатной температуре (табл. 2). Они играют роль немагнитных включений (пор) при перемагничивании ферромагнитной матрицы, состоящей из феррита и цементита, образовавшегося в процессе МС и первого этапа кристаллизации РАФ. Поэтому резкое увеличение H_c сплава Cr5Si3 при повышении температуры отжига в интервале $500\text{--}550^\circ\text{C}$ вызвано суммарным действием пиннинга доменных стенок на немагнитных включениях и роста константы магнитокристаллической анизотропии ферромагнитного цементита. Отжиг при 800°C приводит к более равномерному распределению хрома в цементите. После такого отжига содержание парамагнитного цементита в сплаве сильно уменьшается (рис. 1, *b*, кривая 5; табл. 2). Вклад в H_c от пиннинга доменных стенок на немагнитных включениях практически исчезает. В связи с этим снижение H_c в интервале $T_{\text{ann}} = 700\text{--}800^\circ\text{C}$ у сплава Cr5Si3 происходит значительно быстрее, чем у сплава Cr5Si1, в составе которого отсутствовали неферромагнитные включения после отжигов во всем исследованном интервале температур.

На рис. 3, *d* приведены зависимости $H_c(T_{\text{ann}})$ сплавов с повышенным содержанием хрома Cr10Si1 и Cr10Si3 (кривые 3 и 4), измеренные при T_{room} . В отличие от низкохромистых, фазы этих сплавов после МС сильнее легированы хромом, что приводит к снижению величины их H_c до 20 А/см . В процессе дальнейших отжигов вплоть до температуры $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в сплавах Cr10Si1 и Cr10Si3 идут схожие процессы: происходят снятие искажений решеток карбидных фаз с восстановлением их константы K и фазовые превращения. Значения их H_c близки. Однако после отжига при $T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ коэрцитивная сила H_c сплава Cr10Si3 резко возрастает, достигая максимального значения при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$, после чего при дальнейшем повышении температуры отжига снижается. Коэрцитивная сила сплава Cr10Si1 после отжига в этом интервале температур, по сравнению с H_c сплава Cr10Si3, изменяется слабо. Обсудим причины, приводящие к существенному различию при комнатной температуре измерений значений H_c этих сплавов, отожженных при температурах $T_{\text{ann}} \geq 550\text{--}600^\circ\text{C}$. После отжига при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$, как следует из табл. 2, сплавы представляют собой неферромагнитные матрицы, состоящие из парамагнитного цементита с распределенными в них ферромагнитными включениями. В сплаве Cr10Si1 роль включений выполняет, в основном, ферромагнитный цементит, в котором содержится по мёсбауэровским данным (табл. 2) до $14\text{ at.}\%\text{Fe}$ (от всего содержащегося в сплаве) и феррит (до $3\text{ at.}\%\text{Fe}$).

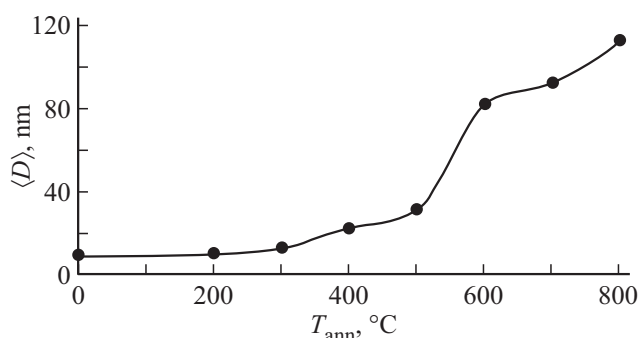


Рис. 4. Средний размер блоков когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ α -Fe в сплаве Cr10Si3 в зависимости от температуры отжига T_{ann} .

В сплаве Cr10Si3 наблюдается обратное соотношение: ~ 31 и 3% атомов Fe находятся соответственно во включениях феррита и ферромагнитного цементита. Исходя из приведенных данных, можно заключить, что коэрцитивная сила сплава Cr10Si1, отожженного при температурах 550–700 °C, определяется в основном коэрцитивностью ферромагнитного цементита. Низкие значения его H_c обусловлены достаточно высоким легированием цементита хромом [7]. Формирование коэрцитивной силы в сплаве Cr10Si3 производится принципиально другим механизмом, а именно перемагничиванием находящихся в парамагнитном цементите выделений феррита, размер которых близок к однодоменному состоянию. Известно [26], что частицы Fe, имеющие критический размер однодоменности, изолированные в магнитном отношении друг от друга прослойками парамагнитной фазы, в процессе измерения коэрцитивной силы перемагничиваются когерентным вращением намагниченности в полях, близких к полю магнитокристаллической анизотропии вещества. Согласно [27], коэрцитивная сила однодоменных частиц Fe с критическим размером $d_0 = 21 \text{ nm}$ может достигать величины $H_c \approx 1210 \text{ Oe}$. По мере увеличения размера коэрцитивная сила частиц снижается, т.к. еще при отсутствии в частице доменных стенок начинает формироваться неоднородное распределение намагниченности, в основном, вихревого типа. При дальнейшем увеличении размеров частицы постепенно переходят из однодоменного в многодоменное состояние, что вызывает последующее снижение их H_c [28]. Так, коэрцитивная сила массивных образцов из технически чистого литого железа достигает величины $H_c \approx 0.9 \text{ Oe}$ [29].

На рис. 4 представлена зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния феррита в сплаве Cr10Si3 от температуры отжига. Для наноматериалов он близок к среднему размеру зерен $\langle D \rangle$ ферритной фазы. Видно, что $\langle D \rangle$ ферритных зерен действительно находятся в нанометровом диапазоне. Таким образом, сплав Cr10Si3 после отжига при 600 °C можно представить в виде матрицы из парамагнитного цементита,

в которой находятся выделения в основном ферритной фазы со средним размером $\langle D \rangle \approx 80 \text{ nm}$ (рис. 4). Такой размер зерен феррита значительно выше критического размера однодоменности частиц Fe. Поэтому ожидаемое значение H_c сплава должно быть ниже 1210 Oe, что и наблюдается на опыте. После отжига сплава Cr10Si3 при 600 °C $H_c^{\text{max}} \approx 240 \text{ Oe}$ (рис. 3, *d*, кривая 4). По мере дальнейшего повышения T_{ann} средний размер зерен растет, а H_c сплава, соответственно, уменьшается.

Снижение температуры измерения до -196°C приводит к изменению значений коэрцитивной силы сплавов. На рис. 3, *d* (кривые 5 и 6) представлены зависимости $H_c(T_{\text{ann}})$ сплавов с повышенным содержанием хрома, измеренные при температуре жидкого азота. Видно, что H_c сплавов при всех значениях T_{ann} значительно возрастают, что является следствием нескольких причин. Во-первых, по мере снижения температуры измерений повышается константа магнитокристаллической анизотропии цемента [30], что приводит к увеличению его H_c [31]. Во-вторых, при температуре жидкого азота весь цементит сплава Cr10Si1 и значительное количество цементита сплава Cr10Si3 становятся ферромагнитными. Так, после отжига при 600 °C в сплаве Cr10Si1 содержатся только ферромагнитные фазы — легированный Si и Cr феррит (табл. 2, $S = 3\%$) и легированный Cr цементит (табл. 2, $S = 97\%$); коэрцитивная сила последнего в основном и определяет максимальную $H_c^{\text{max}} \approx 410 \text{ Oe}$ этого сплава.

В сплаве Cr10Si3 после отжига при 600 °C содержится феррит ($S = 27\%$) и парамагнитный ($S = 8\%$) и ферромагнитный ($S = 65\%$) цементиты (табл. 2). Из приведенных данных следует, что выделения феррита теперь находятся в окружении ферромагнитного цементита. Следовательно, в процессе измерения коэрцитивной силы выделения феррита становятся обычной магнитомягкой фазой. Таким образом, определяющую роль в формировании максимального значения $H_c^{\text{max}} \approx 330 \text{ Oe}$ сплава Cr10Si3 также играет коэрцитивность ферромагнитного цементита. Более низкое значение H_c^{max} этого сплава, по сравнению с H_c^{max} сплава Cr10Si1, обусловлено, во-первых, более высоким содержанием в нем магнитомягкой ферритной фазы (табл. 2). Во-вторых, цементит сплава Cr10Si3 легирован хромом в большей степени, чем сплав Cr10Si1 (рис. 6, *b* и *d*, кривые 6, из работы [14]), что также понижает H_c цементита и, следовательно, сплава.

Принимая во внимание атомный состав, данные рентгенофазового анализа и мёссбауэровских исследований о магнитном состоянии фаз сплавов, можно заключить, что механизмы перемагничивания сплавов Cr10Si1 и Cr10Si3 при азотной температуре измерения будут аналогичны механизмам перемагничивания, соответственно, сплавов Cr5Si1 и Cr5Si3, измеренных при T_{room} . Если это так, то аналогичным должен быть и характер их зависимостей $H_c(T_{\text{ann}})$, что действительно видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 3, *b* и кривых 5 и 6 на рис. 3, *d* соответственно.

4. Выводы

1. С помощью мёссбауэровских и магнитных измерений при комнатной температуре и температуре -196°C исследовано магнитное состояние фаз, а также магнитные свойства сплавов $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y)_{75}\text{C}_{25}$, где $x = 0.05; 0.10$, а $y = 0.01; 0.03$ после механосинтеза (МС) и последующих отжигов вплоть до температуры 800°C . Установлено, что при комнатной температуре измерений все фазы сплава Cr5Si1 независимо от температуры отжига находятся в ферромагнитном состоянии, а фазы сплава Cr5Si3 ферромагнитны лишь после отжига до $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$. После отжига при $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$ некоторая часть цементита этого сплава становится парамагнитной, образуя включения (поры) в ферромагнитной матрице. В сплавах Cr10Si1 и Cr10Si3 и после МС, и после отжигов содержатся как ферромагнитные, так и парамагнитные фазы. После отжига при 600°C сплавы с повышенным содержанием хрома представляют собой матрицу из парамагнитного цементита, в которой находятся ферромагнитные включения. В сплаве Cr10Si1 роль включений выполняет в основном ферромагнитный цементит, а в сплаве Cr10Si3 — в основном феррит. При температуре жидкого азота все фазы сплавов (за исключением Cr10Si3) становятся ферромагнитными. После отжига сплава Cr10Si3 при $T_{\text{ann}} > 500^\circ\text{C}$ зафиксировано некоторое количество парамагнитного цементита.

2. Обнаружено, что зависимости коэрцитивной силы H_c от температуры отжига, измеренные как при T_{room} , так и при температуре жидкого азота, для всех исследованных сплавов представляют собой кривые с максимумом при температурах $T_{\text{ann}} = 550\text{--}600^\circ\text{C}$. Причины формирования этих максимумов при указанных температурах измерений различны. Возрастание H_c по мере повышения T_{ann} исследованных сплавов, за исключением сплава Cr10Si3 , измеренного при комнатной температуре, связано в основном с увеличением константы магнитокристаллической анизотропии легированного цементита, который при отжиге изменяет свое структурное состояние. Дальнейшее повышение T_{ann} интенсивно снимает дефекты кристаллического строения фаз, особенно цементита, что приводит к снижению и их H_c , и H_c сплавов. У сплава Cr10Si3 при T_{room} максимальные значения H_c на зависимости $H_c(T_{\text{ann}})$ формируются главным образом за счет перемагничивания близких к размеру однодоменности частиц феррита, находящихся в парамагнитной матрице.

3. С помощью мёссбауэровских исследований подтверждено наличие двух этапов в процессе кристаллизации (при отжиге) рентгеноаморфной фазы механосинтезированных сплавов $(\text{Fe,Cr,Si})_{75}\text{C}_{25}$ с образованием фракций цементита с разной концентрацией хрома. Первый этап кристаллизации РАФ проходит в интервале температур отжига $300\text{--}500^\circ\text{C}$ и характеризуется выделением карбидов с концентрацией хрома, заданной исходным составом. В узком интервале температур отжига

$500\text{--}600^\circ\text{C}$, когда атомы легирующих элементов приобретают достаточно высокую подвижность, происходит второй этап кристаллизации остаточной РАФ. Формирующийся на этом этапе кристаллизации цементит имеет повышенную концентрацию Cr, то есть выше концентрации, заданной исходным составом сплава. С увеличением температуры отжига неоднородность распределения хрома в цементите уменьшается, однако даже после часового отжига при $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ она остается еще значительной.

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 124021900079-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Shigematsu. J. Phys. Soc. Japan **39**, 4, 915 (1975).
- [2] P. Schaaf, S. Wiesen, U. Gonser. Acta Metall. Mater. **40**, 2, 373 (1992). [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90311-2](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90311-2)
- [3] M. Umamoto, Z.G. Liu, K. Masuyama, K. Tsuchiya. Scripta Materialia **45**, 4, 391 (2001). [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01016-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01016-8)
- [4] F.-Q. Zhao, O. Tegus, B. Fuquan, E. Bruck. J. Minerals, Metallurgy. Mater. **16**, 3, 314 (2009). [http://dx.doi.org/10.1016/S1674-4799\(09\)60056-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1674-4799(09)60056-X)
- [5] Z.Q. Lv, W.T. Fu, S.H. Sun, X.H. Bai, Y. Gao, Z.H. Wang, P. Jiang. JMMM **323**, 7, 915 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.067>
- [6] М.А. Коняева, Н.И. Медведева. ФТТ **51**, 10, 1965 (2009). [M.A. Konyaeva, N.I. Medvedeva. Phys. Solid State **51**, 10, 2084 (2009).]
- [7] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов, И.А. Баранова, А.В. Загайнов, Е.П. Елсуков. ФММ **116**, 1, 21 (2015). <http://dx.doi.org/10.7868/S0015323014100052> [A.A. Chulkin, A.I. Ulyanov, A.L. Ulyanov, I.A. Baranova, A.V. Zagainov, E.P. Yelsukov. Phys. Metals. Metallogr. **116**, 1, 19 (2015).]
- [8] H.K.D.H. Bhadeshia. Int. Mater. Rev. **65**, 1, 1 (2020). <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1560984>
- [9] Э. Гудремон. Специальные стали, т. 2. Металлургия, М. (1966). 540 с. [E. Houdremont. Handbuch der Sonderstahlkunde. Springer Verlag, Berlin (1956).]
- [10] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2009). 416 с.
- [11] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli. Progr. Mater. Sci. **58**, 4, 383 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>

- [12] Y.Z. Chen, A. Herz, Y.J. Li, C. Borchers, P. Choi, D. Raabe, R. Kirchheim. *Acta Materialia* **61**, 9, 3172 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.006>
- [13] Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, В.М. Фомин, Г.Н. Коньгин, А.В. Загайнов, А.Н. Маратканова. *ФММ* **94**, 4, 43 (2002).
[E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, V.M. Fomin, G.N. Konygin, A.V. Zagainov, A.N. Maratkanova. *Phys. Metals. Metallogr.* **94**, 4, 356 (2002).]
- [14] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов. *ФТТ* **67**, 3, 528 (2025).
- [15] E.V. Voronina, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. *Physica Status Solidi (b)* **160**, 2, 625 (1990).
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221600223>
- [16] Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, Д.А. Вытовтов. *Изв. РАН. Сер. Физ.* **71**, 9, 1289 (2007). [E.P. Elsukov, A.L. Ul'yanov, D.A. Vytovtov. *Bull. RAS: Phys.* **71**, 9, 1249 (2007).]
- [17] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, A.V. Zagainov, N.F. Vildanova, A.N. Maratkanova. *Mater. Sci. Eng. A* **369**, 1–2, 16 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.054>
- [18] Ю.В. Балдохин, В.В. Чердынцев. *Неорг. материалы* **54**, 6, 564 (2018). [Yu.V. Baldokhin, V.V. Cherdyntsev. *Inorg. Mater.* **54**, 6, 537 (2018).]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518060018>
- [19] A.F. Lehlooh, S.M. Fayyad, S.H. Mahmood. *Hyperfine Interactions* **139**, 1, 335 (2002).
<https://doi.org/10.1023/A:1021237804221>
- [20] C.K. Ande, M.H.F. Sluiter. *Acta Materialia* **58**, 19, 6276 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.049>
- [21] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, C. Demmangeat. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 19, 196214 (2007).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/19/196214>
- [22] G. Miyamoto, J. Oh, K. Hono, T. Furuhashi, T. Maki. *Acta Materialia* **55**, 15, 5027 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.023>
- [23] B. Kim, C. Celada, D. San Martín, T. Sourmail, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo. *Acta Materialia* **61**, 18, 6983 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.012>
- [24] T. Xu, Z. He, N. Lv, X. Han, B. Wang, X. Hou. *J. Mater. Sci.* **57**, 48, 22067 (2022).
<https://doi.org/10.1007/s10853-022-07996-x>
- [25] А.Н. Маковецкий, Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев. *Вестник ЮУрГУ. Серия „Металлургия“* **17**, 4, 38 (2017). <https://doi.org/10.14529/met170404>
- [26] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Наука, М.* (1971). 805 с.
- [27] В.И. Петин. *ЖТФ* **84**, 1, 8 (2014). [V.I. Petinov. *Tech. Phys.* **59**, 1, 6 (2014).]
- [28] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. *Успехи химии* **74**, 6, 539 (2005). [S.P. Gubin, Yu.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Yu. Yurkov. *Russ. Chem. Rev.* **74**, 6, 489 (2005).]
- [29] J.M.D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, Cambridge (2010). 614 p.
- [30] H.-J. Choe, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, S. Yamamoto, M. Yonemura. *JMMM* **417**, 1 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.008>
- [31] А.И. Ульянов, А.А. Чулкина. *ФММ* **107**, 5, 472 (2009). [A.I. Ul'yanov, A.A. Chulkina. *Phys. Metals. Metallogr.* **107**, 5, 439 (2009).]

Редактор Е.В. Толстякова