

07,05

# Фазовый состав и магнитные свойства легированных бором сплавов на основе $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ : механосинтез, отжиги

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: chulkina@udman.ru

Поступила в Редакцию 10 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2025 г.

Принята к публикации 15 ноября 2025 г.

Методами рентгеновской дифракции, магнитных измерений и мёссбауэровской спектроскопии проведен структурно-фазовый анализ сплавов состава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$ , где  $x = 0.05, 0.1, 0.2$  и  $0.4$ , в состоянии как после механосинтеза, так и последующих отжигов. Исследованы особенности легирования карбидных фаз таких сплавов. В процессе механосинтеза цементит легируется бором минимально. При отжиге выше температуры  $400^\circ\text{C}$  концентрация бора в этой фазе существенно увеличивается. Температура Кюри цементита в отожженных при  $800^\circ\text{C}$  сплавах  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$  возрастает с повышением содержания бора в его составе, изменяясь от  $210$  до  $360^\circ\text{C}$ . В сплавах с повышенным содержанием бора  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  при отжиге с температурами выше  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  часть бороцементита преобразуется в легированную бором фазу  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ , температура Кюри которой после отжига при  $800^\circ\text{C}$  составляет  $450$  и  $480^\circ\text{C}$  соответственно.

**Ключевые слова:** механосинтез, отжиги, фазовый состав, карбиды, легирование бором.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62419.319-25

## 1. Введение

Материалы инструментов для резки и обработки стальных изделий, минералов должны одновременно выдерживать высокие механические нагрузки, иметь повышенную твердость и малый износ. Современные инструментальные стали представляют собой прочную и вязкую матрицу, в которой находятся твердые карбидные фазы. Производство инструментальных сталей на базе карбидных фаз требует дорогостоящих легирующих элементов, таких как W, Cr, V, Co, Mo и других. Для удешевления производства инструментальных сталей исследователи все чаще обращают внимание на бор, сплавы которого с железом имеют твердость, близкую или превышающую твердость карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ( $1500\text{--}1600\text{ HV}$ ), который является широко используемой твердой фазой в инструментальных сталях. Так, например, твердость борида  $\text{Fe}_2\text{B}$  составляет  $1600\text{--}1700\text{ HV}$  [1], а  $\text{FeB}$  — до  $2000\text{ HV}$  [2], однако этот борид очень хрупок. Но вместе с тем бориды, по сравнению с карбидами, обладают рядом других полезных свойств, такими как более высокие значения термостойкости и модуля упругости [3,4].

Оптимальное соотношение твердости и вязкости реализуется на тройных  $\text{Fe-B-C}$  сплавах. Благодаря низкой растворимости в решетке железа [5] достаточно небольшого количества бора для образования значительного объема твердых фаз. В [6] было экспериментально показано, что твердость тройных сплавов, в частности,

бороцементита  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$ , возрастает по мере увеличения в нем содержания бора.

Изучение формирования фаз в литых сплавах системы  $(\text{Fe-C-B})$ , а так же измерение их твердости проводилось в работах [7–9]. Необходимо отметить, что система  $\text{Fe-B-C}$  изучена еще недостаточно полно. В работе [8] отмечено, что существуют разногласия относительно механизмов формирования и области устойчивости фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ .

В работе [8] было показано, что во время первичной кристаллизации сплавов доэвтектической системы  $\text{Fe-C-B}$  в первую очередь образуются зародыши  $\alpha\text{-Fe}$ , на базе которых происходит рост дендритов  $\text{Fe}$ . При этом остаточный расплав обогащается атомами B и C. При понижении температуры до  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  в сплавах с повышенным содержанием бора кроме твердой фазы  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$  может присутствовать небольшое количество  $\text{Fe}_2\text{B}$ , то есть микроструктура сплавов характеризуется первичными дендритами  $\text{Fe}$ , окруженными эвтектической структурой твердых фаз. В температурном интервале  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  происходит перитектоидное превращение фазы  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$  по схематической реакции  $\text{Fe}_3(\text{C,B}) + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  или при более высоких соотношениях  $\text{B}/(\text{C+B})$  идет реакция разложения  $\text{Fe}_3(\text{B,C}) \rightarrow \text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6 + \text{Fe}_2\text{B}$ . При увеличении содержания бора фаза  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  формирует оболочку вокруг фаз  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  и/или  $\text{Fe}_2\text{B}$ , что препятствует дальнейшему разложению фазы  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$ . Таким образом, в зависимости от локального соотношения атомов  $\text{B}/(\text{C+B})$  и температуры термической обработки в литых сталях

могут одновременно присутствовать твердые фазы  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$  (твердость до 1400 HV) и  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  (твердость до 1400 HV).

При содержании бора свыше 1 wt.% твердая фаза высокобористых железоуглеродистых сплавов представляет собой непрерывную сетку по границам зерен железа, что приводит к понижению вязкости разрушения сплавов [10]. Такой сплав  $\text{Fe}-\text{C}-\text{B}$  уже не подходит для инструментов, работающих в условиях высоких ударных нагрузок. Для улучшения износостойкости высокобористых сплавов необходимо разорвать цепочки твердых фаз и диспергировать их в связующую матрицу. В работе [10] эта задача была решена с помощью термомеханической обработки. Проблему морфологии твердых фаз можно решить, если готовить сплавы методами порошковой металлургии, горячего изостатического прессования или жидкофазного спекания [11,12]. Существенным недостатком таких технологий является их дороговизна, высокие температуры спекания и крупнозернистая (порядка десятков — сотен  $\mu\text{m}$ ) структура сплавов.

В настоящее время доказано, что наиболее высокими прочностными характеристиками обладают материалы с размерами зерен нанометрового диапазона [13]. Наноструктурное состояние массивных материалов получают обычно путем интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением или равноканально-углового прессования [14]. Однако для твердых борсодержащих сталей такие методы малоприменимы. В то же время наноструктурное состояние, в том числе и твердых сплавов, сравнительно легко получают методом механического сплавления (МС) порошков исходных компонентов в шаровых планетарных мельницах [15]. Для практического использования таких порошковых материалов необходимы специальные методы компактирования, которые не разрушали бы их нанокристаллическое состояние. Тем не менее, на наноструктурных порошках удобно проводить фундаментальные исследования, например, влияние легирующих элементов, термических и других обработок на структурно-фазовое состояние, термическую стабильность и физические свойства исследуемых сплавов.

В литературе имеются сообщения о механосинтезе в шаровых планетарных мельницах нанокристаллических боридных фаз [16,17]. Однако исследований нанокристаллических сплавов в системе  $\text{Fe}-\text{C}-\text{B}$ , было явно недостаточно. Следует отметить работу [18], в которой были изготовлены компактные нанокомпозиты на базе механосинтезированных порошков составов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$  и  $\text{Fe}_{83}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{17}$  ( $x = 0.2$  и  $0.4$ ). После спекания в сплавах находились твердые фазы карбидов  $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$  и  $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ , а в качестве связующей фазы — феррит. Размер выделений карбидных фаз и феррита был в нанометровом или субмикронном диапазоне. Пористость образцов находилась на уровне 16–20 %.

В настоящей работе продолжается изучение свойств борсодержащих нанокомпозитов. Обсуждаются вопросы

формирования, легирования, изменения структурного состояния твердых нанокристаллических фаз в процессах механосинтеза и последующих отжигов легированных бором сплавов на основе  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ .

## 2. Образцы и методы исследования

Механосинтез сплавов состава  $\text{Fe}_{75}(\text{C},\text{B})_{25}$  проводили в шаровой планетарной мельнице „Pulverisette-7“ в атмосфере аргона. Удельная мощность мельницы составляла 2 W/g. Мелющие шары и размольные сосуды были изготовлены из стали ШХ15. Сплавы были приготовлены из порошков карбонильного железа чистотой 99.98 и графита чистотой 99.99 %. В качестве источника бора были выбраны порошки лигатуры состава  $\text{Fe} - 8.53 \text{ wt.} \% \text{ B}$ , что близко к составу фазы  $\text{Fe}_2\text{B}$ . С целью уменьшения в процессе МС износа измельчающих тел было уменьшено время механосинтеза исходных порошков до 8 h. Согласно данным работы [18] отжиги при температуре 800 °C сплавов, находящихся в стадии незавершенного (время МС 8 h) и завершенного механосплавления (после 16 h МС) приводят практически к одинаковому фазообразованию, но с меньшим намолом железа с мелющих шаров и сосудов, который составлял не более 3–4 % от массы исходного порошка. Отношение массы мелющих шаров диаметром 10 mm к массе порошков составляло  $\sim 9 : 1$ .

Часовой отжиг механосинтезированных порошковых образцов проводили в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости относительной магнитной восприимчивости  $\chi(T) = \chi_T(T)/\chi_{20}$ . Здесь  $\chi_T$  — текущее значение магнитной восприимчивости, полученное при температуре измерения  $T$ , нормировано на значение  $\chi_{20}$ , измеренное в процессе нагрева при температуре 20 °C. Из зависимостей  $\chi(T)$ , определенных в процессе нагрева и охлаждения образцов со скоростью 30 deg/min, оценивали температуру Кюри  $T_C$  ферромагнитных фаз сплавов. Частота зондирующего переменного магнитного поля амплитудой 1.57 Oe составляла 120 Hz.

Рентгеновские дифрактограммы получали при комнатной температуре на дифрактометре „Miniflex 600“ (Rigaku,  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение, геометрия Брэгга-Брентано, скорость 2 deg/min). Количественный рентгенофазовый анализ, а также прецизионное определение параметров решеток цементита проводили, используя пакет программ [19].

Мёссбауэровские спектры измеряли при комнатной температуре на спектрометре SM2201DR в геометрии пропускания в режиме постоянных ускорений источника  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . В качестве стандартного поглотителя был взят отожженный порошок карбонильного железа. Математическую обработку спектров с целью восстановления функции  $P(H)$  распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах изотопа  $^{57}\text{Fe}$  выполняли в непрерывном представлении с помощью

**Таблица 1.** Рентгенофазовый состав исследуемых сплавов. Данные фазового состава сплавов после отжига при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  приведены без учета РАФ\*, так как выделить эту фазу корректно не представляется возможным из-за содержания, близкого к погрешности ее определения

Состав сплава	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	РАФ, vol.% $\pm 2$	Феррит, vol.% $\pm 2$	$\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ , vol.% $\pm 2$	$\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ , vol.% $\pm 2$	$\text{Fe}_2\text{B}$ , vol.% $\pm 2$
$\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{25}$	МС	34	19	45	—	2
	500	—	5	95	—	—
	800	—	2	98	—	—
$\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{25}$	МС	30	16	49	—	5
	500	—	10	90	—	—
	800	—	8	92	—	—
$\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$	МС	38	15	44	—	3
	500	—	8	92	—	—
	600	—	6	94	—	—
	650	—	2	88	10	—
	800	—	—	81	19	—
$\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$	МС	46	15	27	—	12
	500	—	13	83	—	4
	600	—	2	89	9	—
	800	—	1	77	22	—

Примечание. \* РАФ — разупорядоченная рентгеноаморфная фаза

обобщенного регуляризованного алгоритма Тихонова решения обратных некорректных задач [20]. В качестве ядра интегрального уравнения Фредгольма использовали секстет лоренцевских линий (однойядерная модель).

Измерение магнитных характеристик образцов проводили на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 16 кОе.

### 3. Результаты и их обсуждение

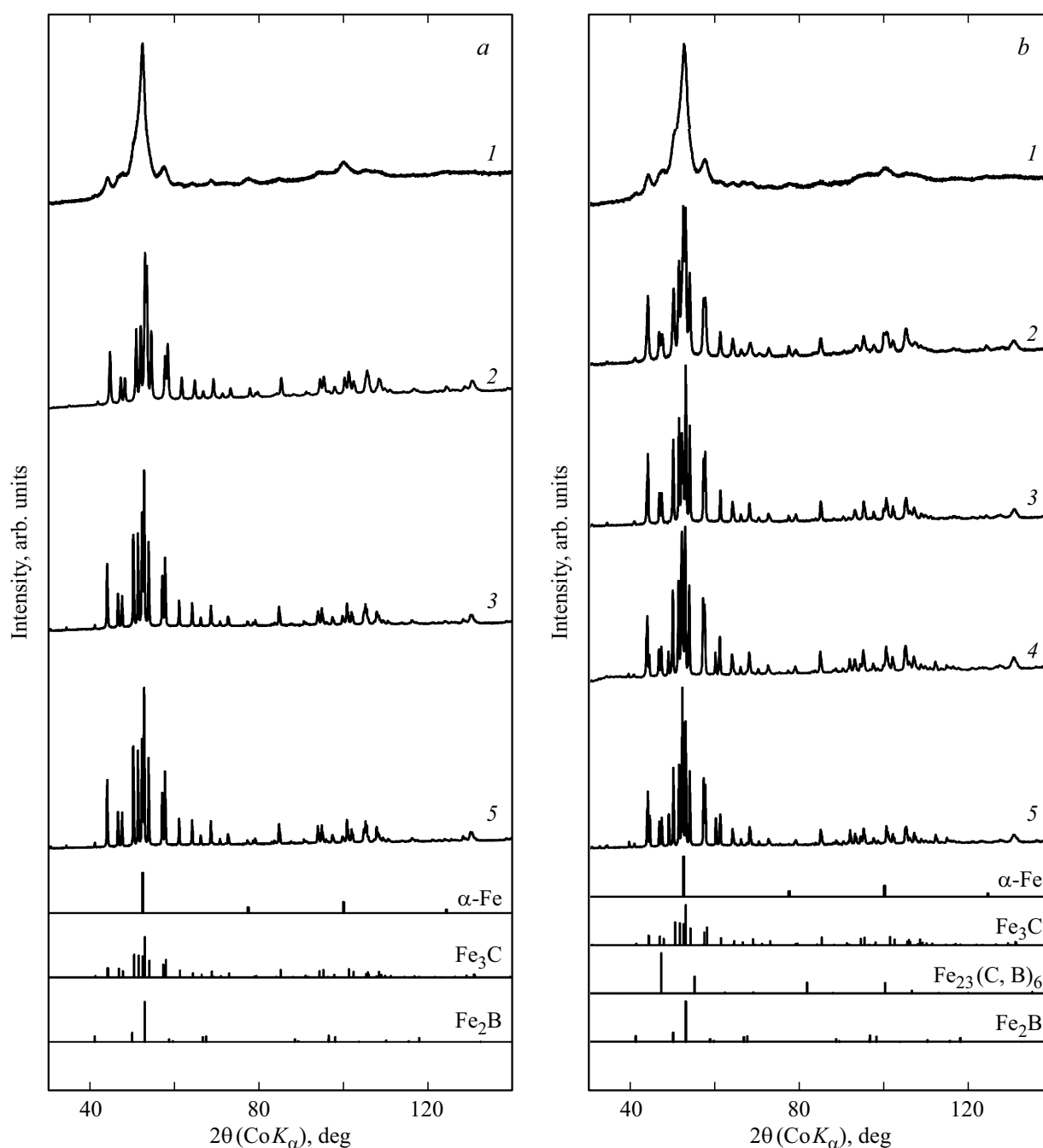
Для исследования влияния содержания бора на формирование структурно-фазового состояния и температурной стабильности борсодержащих фаз сплавов были приготовлены образцы состава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$ , где  $x = 0.05, 0.1, 0.2$  и  $0.4$  — доля атомов углерода, замещенных атомами бора. В дальнейшем для краткости будем называть  $x$  как долю атомов бора в сплаве. Те же сплавы в атомном представлении можно записать как  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25-y}\text{B}_y$ , где  $y = 1.25, 2.5, 5$  и  $10$  at.%. На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$ , а в табл. 1 — фазовый состав исследуемых сплавов в состоянии после МС и последующих отжигов, полученный из анализа рентгенограмм. Дополнительную информацию о легировании ферромагнитных фаз можно получить из магнитных измерений, а также мёсбауэровских исследований.

Известно, что при нагреве или охлаждении ферромагнитных фаз сплавов на кривой температурной зависимости относительной магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в области их температуры Кюри ( $T_C$ ) появляются максимумы или перегибы (эффект Гопкинсона). Информация о  $T_C$  позволяет оперативно опознавать

ферромагнитные фазы, а также оценивать степень их легирования бором. На рис. 2 представлены зависимости  $\chi(T)$  низкобористых сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{25}$  (рис. 2, *a*) и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{25}$  (рис. 2, *b*) и сплавов с повышенным содержанием бора  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  (рис. 2, *c*) и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  (рис. 2, *d*). Для удобства восприятия кривые зависимостей  $\chi(T)$  каждого сплава, отождествленного при различных температурах вплоть до  $800^\circ\text{C}$ , приведены на одном рисунке со смещением осей „ $T$ “ и „ $\chi$ “ по вертикали. Оси „ $T$ “ (при  $\chi = 0$ ) для каждой зависимости представлены на рисунках горизонтальными пунктирными прямыми с обозначением „ $0_n$ “ (справа), где  $n$  — номер кривой.

Из рис. 2 следует, что у кривых зависимостей  $\chi(T)$  исследуемых сплавов много общего, но есть и различия. Кривые 1 отражают переходные процессы в фазах, происходящие при непрерывном нагреве сплавов. Максимум кривой 1 свидетельствуют о переходе через точку Кюри, то есть из ферромагнитного в парамагнитное состояние, сформировавшихся в процессе МС фаз — цементита и рентгеноаморфной фазы,  $T_C$  которых различаются незначительно. Рентгеноаморфная фаза в данном случае — это разупорядоченная фаза, которая начинает формироваться в интерфейсной зоне между зернами нанокристаллического  $\alpha\text{-Fe}$  и на рентгенограммах имеет вид аморфного гало. В дальнейшем будем обозначать эту фазу как РАФ. Присутствие цементита и РАФ в сплавах после МС подтверждают данные рентгенофазового анализа (табл. 1).

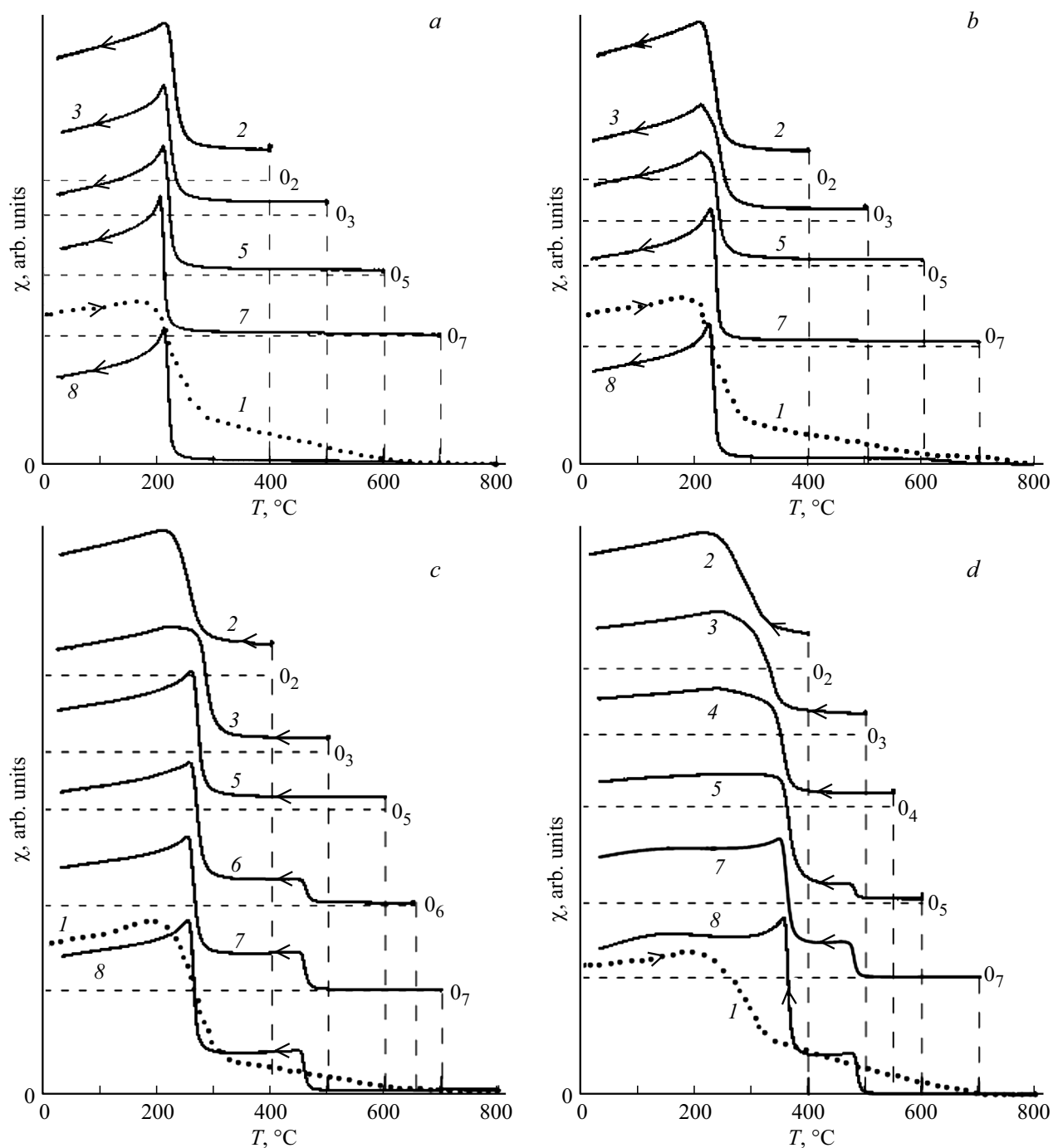
Кривые 2–8 на рис. 2 измерены в процессе охлаждения образцов после часового отжига при различных температурах  $T_{\text{ann}}$ . Видно, что при отжиге до  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$



**Рис. 1.** Дифрактограммы сплавов: *a* —  $Fe_{75}(C_{0.95}B_{0.05})_{25}$ , *b* —  $Fe_{75}(C_{0.8}B_{0.2})_{25}$  после 1 — МС и последующих отжигов при  $T$ , °C: 500 (2), 600 (3), 650 (4) и 800 (5).

температура Кюри  $T_C$  цементита почти всех сплавов, близка к  $T_C$  нелегированного цементита ( $210^\circ\text{C}$ ) (кривые 2). Следовательно, легирование цементита сплавов бором в этом интервале  $T_{\text{ann}}$  минимально. Исключение составляет сплав  $Fe_{75}(C_{0.6}B_{0.4})_{25}$ . На рис 2, *d* видно, что максимум кривой 2 размыт, а  $T_C$  цементита этого сплава находится вблизи  $\approx 224^\circ\text{C}$ . Это означает, что в отожженном при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$  цементите сплава  $Fe_{75}(C_{0.6}B_{0.4})_{25}$  уже растворено некоторое количество атомов бора.

Наличие лишь небольшого количества атомов бора в цементите, образовавшемся как в процессе МС, так и при отжигах вплоть до  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$ , может быть связано с особенностью бора, как легирующего элемента. Бор плохо растворяется в  $\alpha\text{-Fe}$ . Как следует из работы [5], в равновесной системе  $Fe\text{--}B$  растворимость бора в  $\alpha\text{-Fe}$  очень мала и составляет 0.001 at.% при  $T = 500^\circ\text{C}$ . Кроме того, в работах [21,22] обнаружена низкая реакционная способность бора при механосплавлении, что приводит к его крайне медленному растворению и за-



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительной магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  сплавов: *a* —  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{25}$ , *b* —  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{25}$ , *c* —  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$ , *d* —  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$ , измеренные при нагреве после МС (1) и при охлаждении после отжигов при  $T_{\text{ann}}$ , °C: 400 (2), 500 (3), 550 (4), 600 (5), 650 (6), 700 (7) и 800 (8).

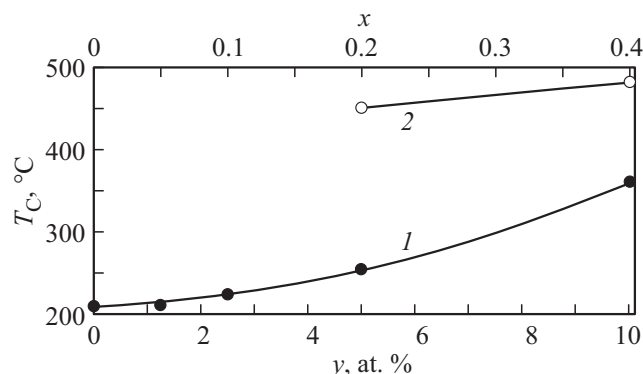
трудняет участие в процессе аморфизации. В статье [21] отмечается, что, несмотря на некоторые сходные процессы в кинетике образования фаз в двойных системах Fe—C и Fe—B, имеются и существенные различия. Сравним процессы МС сплавов  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  и  $\text{Fe}_{85}\text{C}_{15}$ , описанные в этой работе. По представлению авторов, на начальном этапе механосинтеза в межзеренных границах нанозерен  $\alpha$ -Fe формируются сегрегации атомов углерода и бора.

Причем кинетика формирования сегрегаций этих атомов в частицах  $\alpha$ -Fe примерно одинакова: 3.7 at.% углерода и 4.5 at.% бора сконцентрировано в сегрегациях на границах  $\alpha$ -Fe после 4 h МС. На втором этапе МС происходит формирование и рост в интерфейсных зонах разупорядоченной РАФ, источником металлоидных атомов которой являются образовавшиеся сегрегации атомов С и В. Было обнаружено, что скорость выделений атомов

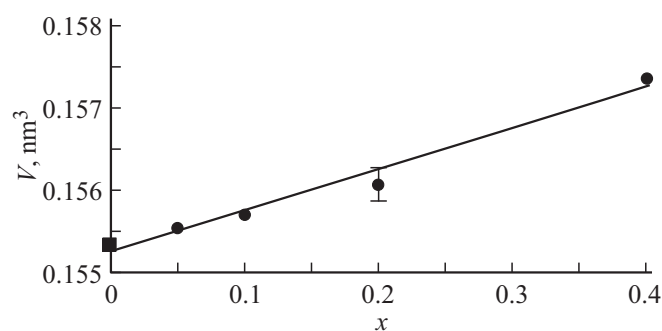
бора из сегрегаций в РАФ существенно ниже скорости выделения атомов углерода. Об этом свидетельствует тот факт, что после МС в течение 8 h, количество сформировавшейся РАФ в сплаве  $Fe_{85}B_{15}$  почти в два раза меньше, чем в сплаве  $Fe_{85}C_{15}$ . Соответственно, в сегрегациях остается до 4 ат.% В и всего лишь 1.5 ат.% С. Низкую по сравнению с углеродом подвижность атомов бора в процессах МС и формирования фаз авторы связывают с различными ковалентными радиусами атомов В и С (0.88 и 0.77 Å, соответственно). Таким образом, можно предположить, что после 8 h МС (оборудование для МС аналогично используемому в работе [21]) РАФ исследуемых в настоящей работе сплавов будет состоять в основном из атомов Fe и С. Рентгеноаморфной фазы с участием атомов бора формируется небольшое количество. В процессе МС часть обедненной бором РАФ превращается в цементит. При этом остаточные сегрегации располагаются в основном по границам РАФ [23], а также могут соседствовать и с границами зерен цементита.

Необходимо также отметить, что в карбидных фазах часто наблюдается нестехиометрия по составу [24,25], связанная с точечными дефектами. В механосинтезированном цементите преобладающими точечными дефектами являются вакансии в тех узлах решетки, где должны находиться металлоидные атомы. В процессе МС не всем атомам металлоидов, особенно большого ковалентного радиуса, удается выйти из сегрегаций. Однако это возможно при отжигах. Но в исследуемых сплавах, особенно малобористых, при отжигах вплоть до  $T_{\text{ann}} \approx 400^\circ\text{C}$  атомы углерода в результате их подавляющего большинства и высокой подвижности в первую очередь заполняют основную часть вакантных металлоидных узлов решетки цементита. В процессе отжига при таких температурах малобористая часть РАФ активно превращается в цементит. Значительная часть атомов бора еще остаются в сегрегациях по границам остаточной РАФ и зерен цементита.

Как известно, растворимость бора в цементите сильно зависит от температуры [26,27]. Бор способен заместить до 80 % углерода при  $1000^\circ\text{C}$  и около 60 % углерода при  $600^\circ\text{C}$ . Поэтому в настоящей работе следует ожидать, что с повышением  $T_{\text{ann}} > 400^\circ\text{C}$  сплавов растворимость бора в цементите начнет возрастать, что и было обнаружено на опыте. В сплавах  $Fe_{75}(C_{0.9}B_{0.1})_{25}$ ,  $Fe_{75}(C_{0.8}B_{0.2})_{25}$  и  $Fe_{75}(C_{0.6}B_{0.4})_{25}$ , которые можно представить в виде  $Fe_{75}C_{22.5}B_{2.5}$ ;  $Fe_{75}C_{20}B_5$ ;  $Fe_{75}C_{15}B_{10}$ , содержится 2.5, 5 и 10 ат.% бора соответственно. После отжига при  $500^\circ\text{C}$  с правой стороны зависимостей  $\chi(T)$  появляется „наплыв“ (рис. 2, b–d, кривые 3). При дальнейшем повышении  $T_{\text{ann}}$  „наплыв“ становится более емким. А после отжига при  $T_{\text{ann}} = 700\text{--}800^\circ\text{C}$  он превращается в острый, ярко выраженный максимум при температуре 224, 255 и  $360^\circ\text{C}$ , характеризующий  $T_C$  легированного бором цементита (бороцементита) сплавов с содержанием В 2.5, 5 и 10 ат.% соответственно (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость температуры Кюри  $T_C$  легированных бором фаз  $Fe_3(C,B)$  (1) и  $Fe_{23}(C,B)_6$  (2) от атомного содержания у бора в сплавах  $Fe_{75}C_{25-y}B_y$  или от доли  $x$  атомов бора в тех же сплавах  $Fe_{75}(C_{1-x}B_x)_{25}$ . Сплавы были отожжены при  $800^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Зависимость объема ячейки цементита от доли атомов бора  $x$  в сплавах  $Fe_{75}(C_{1-x}B_x)_{25}$ , отожженных при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ . Данные для МС-сплава  $Fe_{75}C_{25}$  ( $x = 0$ ), вследствие его температурной нестабильности в процессе отжига при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$  [29], взяты для образца, отожженного при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  (1 h) из работы [30].

Содержание бора в сегрегациях и РАФ малобористого сплава  $Fe_{75}(C_{0.95}B_{0.05})_{25}$  в состоянии после МС невелико. Поэтому при температурах отжига выше  $500^\circ\text{C}$ , то есть по окончании процесса кристаллизации остаточной РАФ, легированной бором, и растворения сегрегаций, цементит будет легирован бором слабо. Об этом свидетельствует температура Кюри цементита такого сплава, которая практически не изменяется с повышением температуры отжига и близка к  $T_C$  нелегированного цементита (рис. 2, a).

Проверим атомный состав цементита, сформировавшегося в процессе МС и отжиге, опираясь на данные его температуры Кюри, полученные в настоящей работе. В работе [26] приведены результаты измерения  $T_C$  цементита в литых сплавах от содержания в нем как бора, так и углерода. К сожалению, более поздних работ с данными о  $T_C$  цементита состава  $Fe_3(C,B)$  обнаружить не удалось. Руководствуясь данными работы [26], мы оценили атомный состав цементита МС-сплавов. Так, например, бороцементит с  $T_C = 360^\circ\text{C}$  имеет атомный

состав  $\text{Fe}_3(\text{C}_{0.62}\text{B}_{0.38})$ , что близко к атомному составу исследуемого в настоящей работе сплава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$ .

Бор стабилизирует цементит. Как следует из расчетов [28], в результате увеличения объема ячейки цементита с ростом концентрации в ней бора (подтверждено экспериментальными результатами, полученными в настоящей работе (рис. 4)), происходит ослабление Fe–Fe связей. При этом стабильность цементита возрастает за счет образования значительно более прочных ковалентных связей Fe–B по сравнению со слабыми связями Fe–C. Смена знака энтальпии образования  $\Delta H$ , которая указывает на устойчивость соединения, наблюдается вблизи состава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  (если  $\Delta H < 0$ , то соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось, если  $\Delta H > 0$  — то наоборот). Тем не менее, как видно из рис. 2, а и табл. 1, даже слабое легирование бором цементита сплава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{25}$  существенно повышает его температурную стабильность (в пределах исследованной области температур) в отличие от нелегированного цементита сплава  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ , часть которого распадается при повышенных температурах термообработки [29].

Продолжим обсуждение рис. 2. На кривых зависимости  $\chi(T)$ , полученных после отжига сплавов с повышенным содержанием бора  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  (рис. 2, с и d) при  $T_{\text{анн}} \geq 600\text{--}650^\circ\text{C}$ , кроме максимума, характеризующего  $T_C$  бороцементита, имеются хорошо выраженные перегибы при температурах 450 и  $480^\circ\text{C}$ , соответственно. Эти перегибы отражают  $T_C$  новой фазы, которую, согласно табл. 1, можно отнести к фазе  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  (рис. 3, кривая 2). Как следует из работы [8], стабильный температурный интервал для образования фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  находится в диапазоне температур  $600\text{--}950^\circ\text{C}$ . Температуры образования  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ , полученные в настоящей работе, практически вписываются в этот интервал.

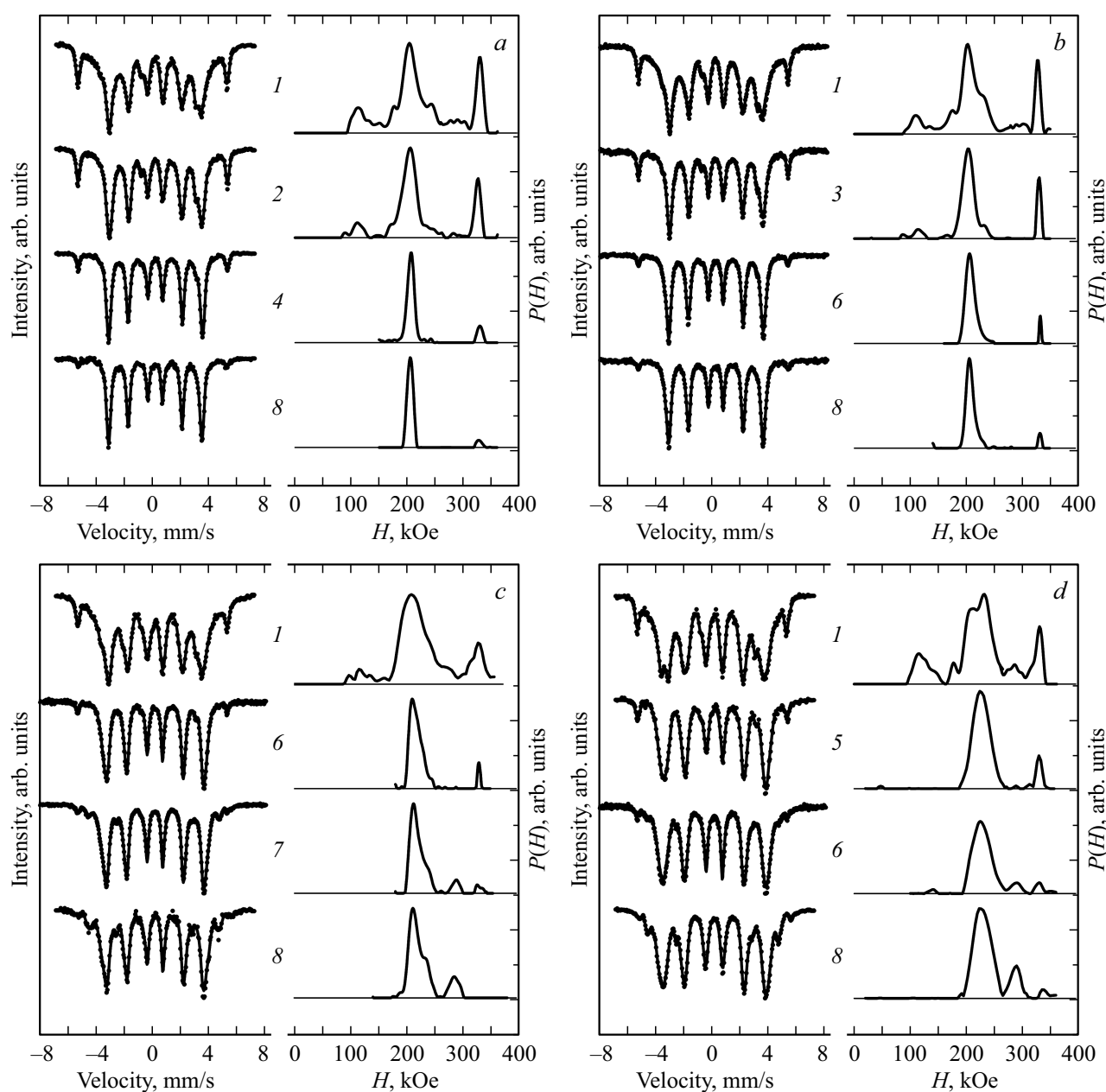
О присутствии в сплавах после МС и отжигов феррита ( $\alpha\text{-Fe}$ ) качественно можно судить по значениям относительной магнитной восприимчивости  $\chi$ , определенной в интервале температур измерений выше  $T_C$  карбидных фаз (рис. 2), а количественно — по данным рентгенофазового анализа (табл. 1). Подтвердить данные о фазовом составе исследуемых сплавов, а также дать информацию о легировании фаз бором могут и мёссбауэровские исследования.

Спектры Мёссбауэра исследуемых сплавов в состоянии после МС и последующих отжигов приведены на рис. 5 (слева). Функции  $P(H)$ , восстановленные из спектров, находятся на тех же рисунках (справа). Эти функции отражают плотность вероятности распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах изотопов  $^{57}\text{Fe}$  от атомов ближайшего окружения. Вид функций  $P(H)$  основных фаз сплавов системы Fe–C известен. Так, например, на функции  $P(H)$  нелегированного цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  имеется максимум, соответствующий сверхтонкому магнитному полю на ядрах изотопов железа  $H = 205\text{--}207\text{ кОе}$  [30,31]. Для  $\alpha\text{-Fe}$  (а также феррита)

максимум функции  $P(H)$  лежит в поле  $H = 330\text{ кОе}$  [32]. В сплавах системы Fe–C, приготовленных механосинтезом, РАФ имеет обычно распределение функции  $P(H)$  в широком интервале магнитных полей  $H$  от  $\approx 100$  до  $300\text{ кОе}$  [32]. При легировании фаз вид функции  $P(H)$  изменяется.

Из кривых  $I$  на рис. 5 следует, что в состоянии после МС на функциях  $P(H)$  сплавов наблюдается ярко выраженный максимум при  $H = 330\text{ кОе}$ , который относится к ферриту. Функции  $P(H)$  непрореагировавшей лигатуры состава  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $H = 235\text{--}240\text{ кОе}$  [33]), слаболегированного цементита и РАФ разделить затруднительно. На кривых  $I$  функции  $P(H)$  просматривается так же отдельно стоящий максимум в поле  $H = 110\text{ кОе}$ . Однако отнести его еще к одной фазе невозможно, так как по результатам рентгенофазового анализа (табл. 1) дополнительных фаз в составе МС-образцов нет. Так как мёссбауэровские исследования несут информацию не о дальнем, а о ближнем порядке атомов, окружающих резонансные изотопы  $^{57}\text{Fe}$ , можно предположить, что максимум в поле  $H = 110\text{ кОе}$  принадлежит РАФ сплавов. Действительно, в ряде работ было показано, что функция  $P(H)$  некоторых аморфных борсодержащих сплавов, полученных методом спинингования, имеет два максимума функции  $P(H)$ , один из которых находится в области слабых магнитных полей  $H$ . Такой вид функции  $P(H)$  был получен в работе [34] на быстрозакаленных лентах сплавов Fe–B с содержанием бора  $12\text{--}14\text{ ат.}\%$  (рис. 6) и в других работах [35–37] по исследованию борсодержащих сплавов. Появление двух максимумов функции  $P(H)$  авторы объясняют неоднородным распределением металлоидных атомов в ближайшем окружении атомов Fe. Исходя из этой информации, будем считать, что функция  $P(H)$  рентгеноаморфной фазы исследуемых сплавов после механосинтеза представляет собой широкое распределение сверхтонкого магнитного поля в интервале от 160 до  $300\text{ кОе}$ , которое перекрывается с функциями  $P(H)$  цементита и  $\text{Fe}_2\text{B}$ , а также распределение с небольшим максимумом в поле  $H \approx 110\text{ кОе}$ . Таким образом, можно заключить, что МС-сплавы действительно состоят из цементита, феррита, РАФ и небольшого количества  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Структурно-фазовые изменения, происходящие при отжиге и наблюдаемые на термомангнитных зависимостях  $\chi(T)$  (рис. 2), должны находить отражение и на функциях  $P(H)$  фаз сплавов. Общим для всех исследуемых сплавов является то обстоятельство, что РАФ при отжиге интенсивно преобразуется, что должно приводить к уменьшению, а затем и исчезновению функции  $P(H)$  этой фазы, в частности, и в области значений  $H$  от 90 до  $120\text{ кОе}$ , что действительно и происходит (рис. 5). В результате кристаллизации РАФ, а также снижения при отжиге с  $T_{\text{анн}} > 500^\circ\text{C}$  плотности дефектов кристаллического строения и снятия искажений кристаллических решеток, максимумы функций  $P(H)$  фаз становятся более узкими и ярко выраженными (рис. 5).

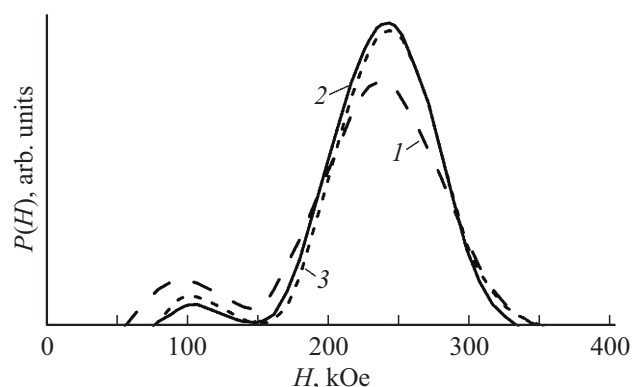


**Рис. 5.** Спектры Мессбауэра и функции  $P(H)$  сплавов  $Fe_{75}(C_{0.95}B_{0.05})_{25}$  (a),  $Fe_{75}(C_{0.9}B_{0.1})_{25}$  (b),  $Fe_{75}(C_{0.8}B_{0.2})_{25}$  (c) и  $Fe_{75}(C_{0.6}B_{0.4})_{25}$  (d) после МС (1) и последующего отжига при температурах  $T_{ann}$ , °C: 300 (2), 400 (3), 500 (4), 550 (5), 600 (6), 650 (7) и 800 (8).

В процессе МС и отжигов происходит легирование фаз бором, что должно находить отражение на спектрах Мессбауэра и, следовательно, на форме и положении максимумов функций  $P(H)$  фаз. Для низкобористого сплава  $Fe_{75}(C_{0.95}B_{0.05})_{25}$ , как после МС, так и последующих отжигов до 800 °C, максимум функции  $P(H)$  цемента лежит практически в одних и тех же полях  $H = (206 \pm 3)$  kOe (рис. 5, a). Наличие узкого симметричного пика функции  $P(H)$  в этих полях после отжига сплава при  $T_{ann} > 500$  °C указывает на минимальное содержание атомов бора в ближайшем окружении атомов железа, находящихся в цементе.

Эффект легирования цемента бором начинает проявляться на сплаве  $Fe_{75}(C_{0.9}B_{0.1})_{25}$ . На рис. 5, b видно, что вблизи максимума его функции  $P(H)$  со стороны более высоких полей  $H$  образуются дополнительные составляющие, которые формируют асимметрию пика функции  $P(H)$  цемента. Причем асимметрия сохраняется даже после высокотемпературных отжигов. В работе [38] показано, что сверхтонкое магнитное поле  $H$  линейно увеличивается с ростом магнитного момента атомов Fe в различных карбидах железа. Из этого следует, что формирование дополнительных составляющих именно со стороны более высоких полей  $H$  можно объяснить,





**Рис. 6.** Функции  $P(H)$  аморфных сплавов Fe–B с содержанием бора, ат.‰: 12 (1), 13 (2), 14 (3) (рис. 4 в работе [34]). Температура измерения — комнатная.

согласно данным работы [39], возрастанием магнитного момента атомов железа с повышением концентрации атомов бора в решетке цементита.

Спектры Мёссбауэра и функции  $P(H)$  сплавов с повышенным содержанием бора (рис. 5, *c* и *d*) во многом похожи на предыдущие, но есть и различия. В связи с появлением в цементите сплавов значительного количества атомов бора максимумы функции  $P(H)$  уширяются. При этом сверхтонкое магнитное поле  $H$  бороцементита сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  смещается соответственно до значений  $\approx 215$  и  $230$  кОе (кривые 5–7). При отжигах с  $T_{\text{ann}} \geq 600^\circ\text{C}$  в таких сплавах энергетически выгодным становится формирование новой фазы с максимумом функции  $P(H)$  вблизи поля  $280$ – $290$  кОе (рис. 5, *c* и *d*, кривые 6–8). По рентгеновским данным новая фаза соответствует фазе  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  (табл. 1). Максимальное содержание этой фазы в сплаве было получено после отжига при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ . При этом сверхтонкие магнитные поля  $H$  на ядрах железа фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  составляют  $\approx 283$  и  $289$  кОе соответственно.

Известно, что в литых сталях с точки зрения микроструктуры формирование фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  начинается с образования зародыша (затравочного кристалла), происходящего на границе раздела между фазами  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$  [8]. При этом протекает реакция  $\text{Fe}_3(\text{C,B}) + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ , в ходе которой расходуются и цементит, и атомы Fe. Подтвердить образование фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  за счет распада цементита могут данные как рентгенофазового анализа (табл. 1), так и мёссбауэровского исследования (табл. 2).

В табл. 2 приведены доли  $S$  атомов Fe, содержащиеся в фазах  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$ ,  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  и феррите сплавов с повышенным содержанием бора, при различных температурах отжига. Доли  $S$  определяли по относительным площадям под кривыми функций  $P(H)$  этих фаз. Из табл. 1 и 2 следует, что при отжигах сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  ( $T_{\text{ann}} \geq 600$ – $650^\circ\text{C}$ ) с началом образования фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$  содержание как

бороцементита, так и феррита в сплавах понижается, что подтверждает данные, приведенные в работе [8].

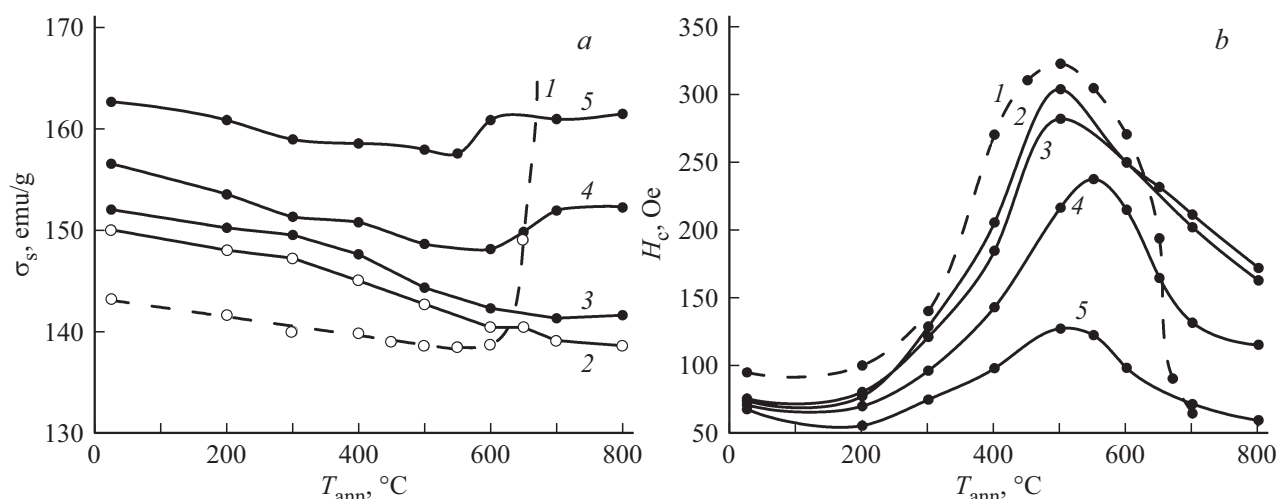
Фазовые и структурные изменения, происходящие в процессе механосинтеза и последующих отжигов, также находят отражение на таких магнитных характеристиках, как удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$ , и коэрцитивная сила  $H_c$  сплавов. При этом  $\sigma_s$  сплавов определяется в основном фазовым составом и легированием фаз, а  $H_c$  — структурным состоянием фаз и также их легированием. Зависимости  $\sigma_s(T_{\text{ann}})$  и  $H_c(T_{\text{ann}})$  исследуемых сплавов представлены на рис. 7 (кривые 2–5) в сопоставлении с аналогичными зависимостями сплава состава нелегированного цементита  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$  (пунктирная кривая 1), приготовленного методом МС [29].

Рассмотрим значения  $\sigma_s$  и  $H_c$  исследуемых сплавов в состоянии после МС. Из рис. 7, *a* видно, что значения  $\sigma_s$  борсодержащих сплавов находятся выше значения  $\sigma_s$  сплава  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ . В основном это обусловлено более высоким содержанием в борсодержащих сплавах высокомагнитных фаз (табл. 1) по сравнению с содержанием аналогичных фаз в МС-сплаве  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$  [40].

Коэрцитивная сила МС-сплава  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$  имеет значение  $H_c \approx 75$  А/см, что более чем в 3 раза ниже, чем после отжига при  $500^\circ\text{C}$  (рис. 7, *b*, кривая 1). Такое низкое значение  $H_c$  после МС обусловлено в основном двумя причинами. Во-первых, под действием интенсивной пластической деформации в процессе МС зерна цементита становятся предельно мелкими, то есть переходят в наноразмерный диапазон [41]. Нанозерна цементита при этом уже не содержат дислокаций, однако кристаллическая решетка цементита подвергнута высоким остаточным внутренним напряжениям и сильно искажена, что выражается в нарушении строгой периодичности и появлению локальных изменений параметров решетки по всему объему нанозерен [13]. В сильно искаженной решетке цементита атомы углерода могут занимать не только призматические, в которых они обычно находятся, но и октаэдрические позиции. Это обстоятельство

**Таблица 2.** Интервалы сверхтонких магнитных полей  $H$  функций  $P(H)$  фаз (феррита,  $\text{Fe}_3(\text{C,B})$ ,  $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ ) и доли  $S$  атомов Fe в этих фазах для отожженных сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$

$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Фазы					
	Феррит		$\text{Fe}_3(\text{C,B})$		$\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$	
	$H$ , кОе	$S$ , %	$H$ , кОе	$S$ , %	$H$ , кОе	$S$ , %
Сплав $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$						
600	320–338	7	195–265	93	—	—
650	320–340	5	195–270	87	270–302	8
800	—	—	170–260	85	260–305	15
Сплав $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$						
500	309–343	18	170–271	82	—	—
550	319–349	15	183–278	85	—	—
600	319–340	6	180–271	86	271–302	8
800	320–340	3	184–265	80	265–311	17

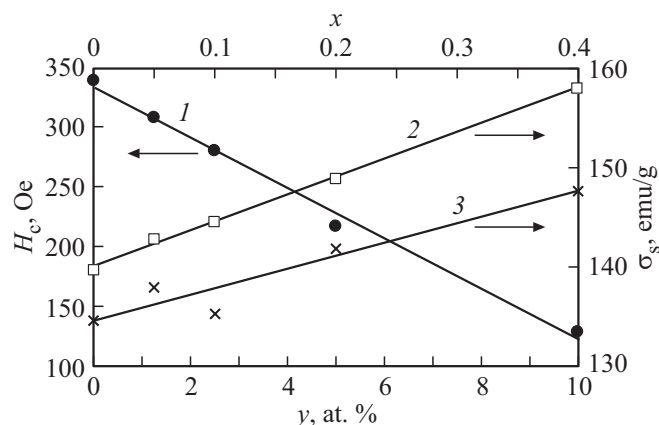


**Рис. 7.** Зависимость от температуры отжига удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  (a) и коэрцитивной силы  $H_c$  (b) сплавов: 1 —  $Fe_{75}C_{25}$  [29], 2 —  $Fe_{75}(C_{0.95}B_{0.05})_{25}$ , 3 —  $Fe_{75}(C_{0.9}B_{0.1})_{25}$ , 4 —  $Fe_{75}(C_{0.8}B_{0.2})_{25}$  и 5 —  $Fe_{75}(C_{0.6}B_{0.4})_{25}$ .

приводит к резкому (на порядок) снижению константы магнитокристаллической анизотропии МС-цементита и, следовательно, к снижению его коэрцитивной силы  $H_c$  [42]. Во-вторых, в сплаве после МС присутствует большое количество магнитомягких фаз (РАФ и феррит)  $H_c$  которых невысока.

Рассмотрим влияние термообработки на изменение  $\sigma_s$  и  $H_c$  исследуемых сплавов. В процессе отжига при  $T_{ann} < 600$  °C происходит снятие наведенных при МС искажений кристаллических решеток цементита и феррита. В результате преобразования РАФ с привлечением непрореагировавших атомов Fe количество цементита в сплаве возрастает (табл. 1). Растворенные из сегрегаций атомы бора дополнительно легируют цементит. Замещение высокомагнитных фаз (РАФ и феррит) на менее магнитную фазу бороцементита понижают значения  $\sigma_s$  исследуемых сплавов в этом интервале  $T_{ann}$  (рис. 7, a, кривые 4–5). Аналогичные процессы идут и в сплаве  $Fe_{75}C_{25}$ , что также приводит к понижению величины его  $\sigma_s$  (рис. 7, a, кривая 1).

Для выяснения влияния бора на удельную намагниченность насыщения рассмотрим значения  $\sigma_s$  исследуемых сплавов после отжига при 500 °C, в результате которого в сплавах содержится практически только две фазы — в основном это цементит (бороцементит), а также небольшое количество феррита (табл. 1). Из рис. 8 следует, что, по мере увеличения содержания бора в сплавах, значения их  $\sigma_s$  линейно возрастают (рис. 8, кривая 2). С учетом того, что бор почти не растворяется в феррите, была проведена оценка удельной намагниченности насыщения цементита в этих сплавах (рис. 8, кривая 3). Зависимость  $\sigma_s$  цементита от содержания бора в сплаве также близка к линейной. Это косвенно указывает на замещение атомами бора атомов углерода в решетке цементита, причем пропорционально их содержанию в исследуемых сплавах. Данные, представленные на рис. 8, также доказывают,



**Рис. 8.** Зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  (1), удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  (2) сплавов и удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  цементита (3) этих же сплавов от атомного содержания y в сплавах  $Fe_{75}C_{25-y}B_y$  бора (ось внизу) или от доли x атомов бора в тех же сплавах  $Fe_{75}(C_{1-x}B_x)_{25}$  (ось вверх). Сплавы отожжены при  $T_{ann} = 500$  °C.

что атомы бора увеличивают магнитный момент атомов Fe, находящихся в решетке цементита (рис. 8, кривая 3), что подтверждает результаты теоретической работы [39].

Отжики сплавов с повышенным содержанием бора в интервале от 600 до 800 °C приводят к появлению фазы  $Fe_{23}(C,B)_6$ , в то время как содержание феррита и бороцементита в них снижается (табл. 1, 2). Удельная намагниченность  $\sigma_s$  сплава при этом возрастает (рис. 7, a, кривые 4, 5). Этот факт указывает на появление в составе сплава высокомагнитной фазы. Эта фаза  $Fe_{23}(C,B)_6$ , так как ее  $\sigma_s$  выше  $\sigma_s$  бороцементита. Нелегированный цементит  $Fe_3C$  при часовых отжигах свыше 600 °C испытывает распад с образованием  $\alpha$ -Fe и графита (рис. 7, a, кривая 1), в результате чего  $\sigma_s$  сплава  $Fe_{75}C_{25}$  интенсивно возрастает. Данные, представленные на рис. 7, a демонстрируют стабильность карбида

$\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  вплоть до максимальных температур отжига, применяемых в настоящей работе. Распада карбида на  $\alpha\text{-Fe}$  и графит при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$  не происходит.

Зависимости  $H_c(T_{\text{ann}})$  сплава состава нелегированного цементита  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$  и исследуемых сплавов имеют колоколообразный вид с максимумом при  $T_{\text{ann}} \approx 500\text{--}550^\circ\text{C}$  (рис. 7, *b*). Рассмотрим особенности формирования такой зависимости на примере сплава  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$  (рис. 7, *b*, кривая 1). Одной из причин повышения  $H_c$  в интервале отжига от  $200$  до  $500^\circ\text{C}$  является уход из состава сплава магнитомягких фаз — аморфной фазы и феррита, и формирование на их основе цементита. Однако основной вклад в возрастание и формирование максимальных значений  $H_c$  сплава вносят структурные изменения цементита. Уже после отжига при  $500^\circ\text{C}$  цементит становится магнитожестью фазой, то есть фазой с повышенным значением  $H_c$ . Это обусловлено тем, что, во-первых, в результате снятия искажений кристаллической решетки восстанавливается высокое значение его константы магнитокристаллической анизотропии  $K$ , характерной для недеформированного цементита [42]. Во-вторых, в деформированных порошках после такого отжига имеется еще достаточно высокая плотность дислокаций и других дефектов кристаллического строения, на которых в процессе измерения  $H_c$  происходит эффективное торможение движения доменных стенок цементита. Из кривой 1 на рис. 7, *b* видно, что после отжига при  $T_{\text{ann}} > 500\text{--}550^\circ\text{C}$   $H_c$  цементита уменьшается, и это тоже связано со снижением плотности дефектов кристаллического строения фаз.

Характер зависимости  $H_c(T_{\text{ann}})$  исследуемых сплавов определяются теми же процессами, что и в сплаве  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ . Но содержание бора в сплавах влияет на величину их коэрцитивной силы. Так максимальные значения коэрцитивной силы  $H_c^{\text{max}}$  по мере увеличения в сплавах содержания бора практически линейно уменьшаются (рис. 7, *b*, и рис. 8). При этом сплавы после отжига при  $500^\circ\text{C}$  состоят в основном из цементита (бороцементита) и небольшого количества феррита (табл. 1). Так как бор при комнатной температуре в феррите почти не растворяется, то можно считать, что основное количество бора находится в цементите сплавов. Исходя из экспериментальных данных по снижению коэрцитивной силы борсодержащих сплавов, можно предположить, что легирование бором понижает константу магнитокристаллической анизотропии карбидных фаз.

В целом при высокотемпературных отжигах завершаются процессы легирования карбидных фаз бором, происходит интенсивное снижение плотности дефектов кристаллического строения фаз, что способствует дальнейшему снижению  $H_c$  исследуемых сплавов (рис. 7, *b*, кривые 2–5).

## 4. Заключение

1. В процессе механосинтеза сплавов состава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$ , где  $x = 0.05\text{--}0.40$ , формируется

рентгеноаморфная фаза и нанокристаллический цементит с искаженной кристаллической решеткой. В сплавах также имеется некоторое количество феррита и борида  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

2. Мёсбауэровскими измерениями показано, что после механосинтеза рентгеноаморфная фаза сплавов  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$  неоднородна. В этой фазе имеются области ближайшего окружения, обогащенные и обедненные металлоидными элементами, что отражается на виде ее функции  $P(H)$ . Функция имеет два максимума, один из которых находится в интервале сверхтонких магнитных полей от  $90$  до  $150\text{ kOe}$ , другой — в интервале полей от  $180$  до  $300\text{ kOe}$ .

3. Исследованы особенности перераспределения бора в фазах сплавов как в состоянии после механосинтеза, так и после отжига. За исключением сплава  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$ , в процессе механосинтеза цементит очень слабо легируется бором, основной этап легирования происходит при отжигах выше температуры  $400^\circ\text{C}$ . В сплаве с повышенным содержанием бора  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  некоторое легирование этим элементом происходит уже при механосинтезе. В исследованных сплавах с атомным содержанием бора до  $10\text{ at.}\%$ , отожженных при температуре  $800^\circ\text{C}$ , температура Кюри цементита возрастает с повышением содержания бора в его составе от  $210$  до  $360^\circ\text{C}$ .

4. В сплавах с повышенным содержанием бора  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2})_{25}$  и  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{0.6}\text{B}_{0.4})_{25}$  при отжигах с  $T_{\text{ann}} \geq 600\text{--}650^\circ\text{C}$  за счет цементита и атомов Fe происходит формирование фазы  $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ . Причем, чем выше содержание в сплаве бора, тем при более низкой температуре отжига формируется эта фаза.

5. Магнитные измерения показали, что в отожженных при  $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$  сплавах  $\text{Fe}_{75}(\text{C}_{1-x}\text{B}_x)_{25}$  удельная намагниченность насыщения  $\sigma_s$  цементита линейно возрастает по мере легирования его бором. Зависимость  $H_c(T_{\text{ann}})$  исследуемых сплавов имеет колоколообразный вид с максимумом при  $T_{\text{ann}} = 500\text{--}550^\circ\text{C}$ . Максимальные значения коэрцитивной силы сплавов линейно понижаются по мере увеличения в сплавах содержания бора. Уменьшение  $H_c$  сплавов косвенно может говорить о снижении константы магнитокристаллической анизотропии  $K$  цементита по мере его легирования бором.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность А.И. Головковой за проведение рентгенофазового анализа.

## 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. регистрация № 124021900079-9).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] O. Ozdemir, M. Usta, C. Bindal, A.H. Ucisik. *Vacuum* **80**, 11–12, 1391 (2006). DOI: 10.1016/j.vacuum.2006.01.022
- [2] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. Бюро. Атомиздат, М. (1975). 376 с.
- [3] X. Chen, Y. Li. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 770 (2010). DOI: 10.1016/j.msea.2010.09.092
- [4] Z. Liu, Y. Li, X. Chen, K. Hu. *Mater. Sci. Eng. A* **486**, 1–2, 112 (2008). DOI: 10.1016/j.msea.2007.10.017
- [5] Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х т.: Т. 1. / Под. ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (1996). 992 с.
- [6] H. Berns, A. Saltykova, A. Röttger, D. Heger. *Steel Res. Int.* **82**, 7, 786 (2011). DOI: 10.1002/srin.201000255
- [7] J. Lentz, A. Röttger, W. Theisen. *Acta Mater.* **99**, 119 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.037
- [8] J. Lentz, A. Röttger, W. Theisen. *Acta Mater.* **119**, 80 (2016). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.009
- [9] J. Lentz, A. Röttger, W. Theisen. *Mater. Charact.* **135**, 192 (2018). DOI: 10.1016/j.matchar.2017.11.012
- [10] F. Li, Z. Li. *J. Alloys Compd.* **587**, 267 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.173
- [11] P. Acosta, J.A. Jimenez, G. Frommeyer, O.A. Ruano. *Mater. Sci. Eng. A* **206**, 2, 194 (1996). DOI: 10.1016/0921-5093(95)10001-6
- [12] M.-W. Wu, Y.-C. Fan, H.-Y. Huang, W.-Z. Cai. *Metall. Mater. Trans. A* **46**, 5285 (2015). DOI: 10.1007/s11661-015-3096-9
- [13] Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. Нанокристаллические материалы. Academia, М. (2005). 192 с.
- [14] Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. „Логос“, М. (2000). 272 с.
- [15] C. Suryanarayana. *Mechanical alloying and milling*. Marcel Dekker Inc, N.Y. (2004). 466 p.
- [16] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev. *J. Mat. Sci.* **39**, 5071 (2004). DOI: 10.1023/B:JMSc.0000039187.46158.f6
- [17] В.А. Баринов, В.И. Воронин, В.Т. Суриков, В.А. Казанцев, В.А. Цурин, В.В. Федоренко, С.И. Новиков. *ФММ* **100**, 5, 36 (2005). [V.A. Barinov, V.I. Voronin, V.T. Surikov, V.A. Kazantsev, V.A. Tsurin, V.V. Fedorenko, S.I. Novikov. *Phys. Met. Metallogr.* **100**, 5, 456 (2005).]
- [18] В.А. Волков, И.А. Елкин, А.А. Чулкина, С.Н. Паранин, В.В. Тарасов, И.С. Трифионов. *Химическая физика и мезоскопия* **19**, 1, 67 (2017).
- [19] Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова. *МнТОМ* **8**, 16 (2000). [E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova. *Met. Sci. Heat Treat.* **42**, 8, 309 (2000). DOI: 10.1007/BF02471306]
- [20] E.V. Voronina, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. *Phys. Status Solidi B* **160**, 2, 625 (1990). DOI: 10.1002/pssb.2221600223
- [21] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev. *Hyperfine Interact.* **164**, 51 (2005). DOI: 10.1007/s10751-006-9233-5
- [22] T.A. Sviridova, E.V. Shelekhov, V.I. Bazilyan, T.R. Chueva, N.V. Shvyndina, N.P. Dyakonova. *J. Alloys Compd.* **586**, S73 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.10.118
- [23] Е.Н. Шефтель, В.А. Теджетов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.В. Харин, Г.Ш. Усманова, О.М. Жигалина. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия* **3**, 65 (2020). DOI: 10.17073/1997-308X-2020-3-65-75
- [24] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *ФТТ* **42**, 7, 1243 (2000). [A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Phys. Solid State* **42**, 7, 1280 (2000).]
- [25] Л.Е. Карькина, Н.И. Медведева, И.Л. Яковлева. *Материаловедение* **5**, 40 (2005).
- [26] M.E. Nicholson. *JOM* **9**, 1 (1957). DOI: 10.1007/BF03398435
- [27] M.E. Nicholson. *Trans. Met. Soc.* **209**, 1 (1957).
- [28] O.Yu. Gutina, N.I. Medvedeva, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva. *Phys. Status Solidi B* **246**, 9, 2167 (2009). DOI: 10.1002/pssb.200945064
- [29] А.А. Чулкина, А.И. Ульянов, А.Л. Ульянов, И.А. Баранова, А.В. Загайнов, Е.П. Елсуков. *ФММ* **116**, 1, 21 (2015). DOI: 10.7868/S0015323014100052 [A.A. Chulkina, A.I. Ulyanov, A.L. Ulyanov, I.A. Baranova, A.V. Zagainov, E.P. Yelsukov. *Phys. Metals Metallogr.* **116**, 1, 19 (2015). DOI: 10.1134/S0031918X14100056]
- [30] Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов, Д.А. Вытовтов. *Известия РАН. Серия физическая* **71**, 9, 1289 (2007). [E.P. Yelsukov, A.L. Ulyanov, D.A. Vytovtov. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **71**, 9, 1253 (2007). DOI: 10.3103/S1062873807090134]
- [31] Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, А.Л. Ульянов, Д.А. Вытовтов. *ФММ* **102**, 1, 84 (2006). [E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, A.L. Ulyanov, D.A. Vytovtov. *Physics of Metals and Metallography* **102**, 1, 76 (2006). DOI: 10.1134/S0031918X06070106]
- [32] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, A.V. Zagainov, N.F. Vildanova, A.N. Maratkanova. *Mater. Sci. Eng. A* **369**, 1–2, 16 (2004). DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.054
- [33] Е.П. Елсуков, И.В. Повстугар, А.Л. Ульянов, Г.А. Дорофеев. *ФММ* **101**, 2, 193 (2006). [E.P. Yelsukov, I.V. Povstugar, A.L. Ulyanov, G.A. Dorofeev. *Phys. Met. Metallogr.* **101**, 2, 174 (2006). DOI: 10.1134/S0031918X06020116]
- [34] R. Oshima, F.E. Fujita. *Jap. J. Appl. Phys.* **20**, 1, 1 (1981). DOI: 10.1143/JJAP.20.1
- [35] C.C. Cao, Y.G. Wang, G.T. Xia, L. Zhu, Y. Meng, X.B. Zhai. *EPL* **118**, 6, 67007 (2017). DOI: 10.1209/0295-5075/118/67007
- [36] C.C. Cao, Y.G. Wang, L. Zhu, Y. Meng, Y.D. Dai, J.K. Chen. *J. Alloys Compd.* **722**, 394 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.147
- [37] E.M. Kutashova, A.V. Pyataev, N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, Yu.B. Scheck. *JMMM* **492**, 165663 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165663
- [38] X.-W. Liu, S. Zhao, Y. Meng, Q. Peng, A.K. Dearden, C.-F. Huo, Y. Yang, Y.-W. Li, X.-D. Wen. *Sci. Rep.* **6**, 26184 (2016). DOI: 10.1038/srep26184
- [39] Н.И. Медведева, И.Р. Шеин, О.Ю. Гутина, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **49**, 12, 2192 (2007). [N.I. Medvedeva, I.R. Shein, O.Yu. Gutina, A.L. Ivanovskii. *Phys. Solid State* **49**, 12, 2298 (2007). DOI: 10.1134/S106378340712013X]
- [40] E.P. Yelsukov, G.A. Dorofeev, V.M. Fomin. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **15–16**, 445 (2003). DOI: 10.4028/www.scientific.net/JMN.15-16.445
- [41] E.P. Yelsukov, A.I. Ulyanov, A.V. Zagainov, N.B. Arsent'yeva. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 513 (2003). DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01129-0
- [42] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva, C. Demangeat. *Phys.: Condens. Matter* **19**, 19, 196214 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/19/196214

Редактор А.Н. Смирнов