

**ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССАХ МЕХАНОСИНТЕЗА И ОТЖИГОВ НАНОКОМПОЗИТА (Fe,Cr,Ni)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>**

ЧУЛКИНА А. А., УЛЬЯНОВ А. И., ВОЛКОВ В. А., ЕЛЬКИН И. А., ЗАГАЙНОВ А. В.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,  
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

**АННОТАЦИЯ.** С помощью метода рентгенофазового анализа и температурных измерений магнитной восприимчивости исследовано формирование фаз в процессе механосинтеза порошков состава легированного хромом и никелем цементита  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})_{75}\text{C}_{25}$  в шаровой планетарной мельнице «Pulverizette-7». Показано, что измельчение исходных частиц порошков Fe, Cr, Ni и C происходит неравномерно. После помола в течение 2 ч было зафиксировано с помощью рентгеновской дифракции наличие суммарно более 40 об.% непрореагировавшего  $\alpha$ -Fe и Cr. Необходимо отметить, что пластичность хрома резко ухудшается при незначительных загрязнениях примесями. Поэтому пластичность использованного в работе хрома (чистота 99,9 мас. %) существенно уступает пластичности  $\alpha$ -Fe. Также около половины Ni, заложенного в виде порошка в исходный состав сплава, не прореагировало в течение первых двух часов помола. Вследствие этого аморфная фаза, первой образующаяся на начальном этапе механосинтеза, обеднена атомами легирующих элементов. С повышением времени механосинтеза запускается процесс образования цементита. Весь никель и хром переводятся в наноструктурное состояние и участвуют в легировании фаз. Но увеличение содержания цементита в составе сплава способствует появлению нежелательного намола железа со стенок размольных сосудов и поверхности мелющих тел, что изменяет химический состав сплавов. Поэтому оптимальным временем механосинтеза, при котором легирующие элементы полностью растворяются в композите при удовлетворительной однородности не только в составе отдельной поршинки, но и по всему объему сплава, является  $t_{\text{мс}} = 8 - 10$  ч. При этом увеличение массы образца составляет не более 3 – 4 %. Высокотемпературный отжиг при 700 – 800 °С формирует нанокompозит, состоящий из двух фаз – легированных хромом нанометровых включений цементита, распределенных в вязком, легированном в основном никелем аустените, который играет роль матричной фазы этого нанокompозита.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** механосинтез, наноматериалы, цементит, аустенит, формирование фаз, легирование хромом и никелем, отжиги.

**ВВЕДЕНИЕ**

В промышленности широкое распространение получили композиционные материалы, обладающие комплексом повышенных прочностных свойств. Они состоят, как правило, из связующей фазы и наполнителей, которые должны быть надежно связаны с матрицей. Одной из разновидностей таких материалов являются композиты, состоящие из наноразмерных включений высокой твердости и прочности, распределенных в металлической матрице. По форме композиты могут быть объемными (консолированными) или дисперсными (в виде порошка). В частности, формирование дисперсных композитов может быть реализовано при механосинтезе (МС) порошков в шаровой планетарной мельнице [1]. Варьирование времени обработки исходной смеси порошков позволяет получать уникальную информацию об эволюции структурно-фазового состояния композитов в процессах механосинтеза и последующих отжигов, которая необходима для целенаправленного создания композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками. Одним из дешевых материалов, обладающих высокой твердостью, является цементит. Принципы создания нанометровых выделений цементита, реализуемые методом МС, могут служить основой для разработки новых композиционных материалов. Однако нелегированный механосинтезированный цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$  из-за низкой температурной стабильности для этих целей непригоден. Улучшают температурную стабильность цементита такие легирующие элементы, как, например, Mn и Cr. В [2] было показано, что в сплаве состава легированного хромом и никелем цементита  $(\text{Fe,Cr,Ni})_{75}\text{C}_{25}$  после механосинтеза и отжига при 800 °С формируются две фазы: легированный, в основном, хромом цементит и легированный никелем аустенит. Аустенит в силу высокой вязкости и

хорошей пластичности может выступать в роли связующей фазы композита. Получение после МС и отжига заявленных фаз, распределение атомов легирующих элементов в которых однородно не только в пределах отдельных порошинок, но и по всему объему сплава требует длительного времени механосинтеза. Основной целью настоящего исследования является определение оптимального времени механосинтеза, необходимого для получения после отжига двухфазной системы, состоящей из однородно легированного хромом цементита и вязкой аустенитной матрицы в модельном сплаве  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$ . Рассматриваются также другие вопросы, связанные с формированием фаз в этом сплаве как в процессе механосинтеза, так и в результате последующих отжига.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы изготовляли в атмосфере аргона в шаровой планетарной мельнице «Pulverisette-7» посредством высокоэнергетического размола (механосинтеза) порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99,98 %, хрома чистотой 99,9 %, никеля чистотой 99,9 % и графита чистотой 99,99 %, взятых в соотношении  $(\text{Fe}_{0,80}\text{Cr}_{0,10}\text{Ni}_{0,10})_{75}\text{C}_{25}$ . Энергонапряженность мельницы 2,0 Вт/г. Скорость вращения платформы 74 рад/с. Материал сосудов и размольных шаров мельницы – сталь ШХ15. Диаметр размольных шаров 8 мм. Масса загружаемого порошка 10 г. Массы шаров и порошка относятся как 7:1. Время механосинтеза  $t_{mc}$  составляло 2 – 16 ч.

Отжиг механосинтезированных образцов проводили в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ . Это дает возможность в процессе нагрева, выдержки при заданной температуре и последующем охлаждении по температуре перегибов зависимости фиксировать в образце наличие ферромагнитных фаз и оценивать их температуру Кюри ( $T_C$ ). Имея информацию о смещении  $T_C$  фаз относительно нелегированного состояния, можно судить о степени их легирования [3]. На рисунках магнитная восприимчивость приводится в относительных единицах, полученных путем деления значений  $\chi$  при температуре измерения на значение  $\chi_{20}$ , измеренное при температуре 20 °С. Амплитуда переменного магнитного поля установки составляла 1,25 А/см при частоте 120 Гц. Скорость нагрева и охлаждения образца – 30 град/мин. Время выдержки при отжигах – 1 час.

Удельную намагниченность насыщения образцов измеряли при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в максимальном намагничивающем поле 13 кА/см.

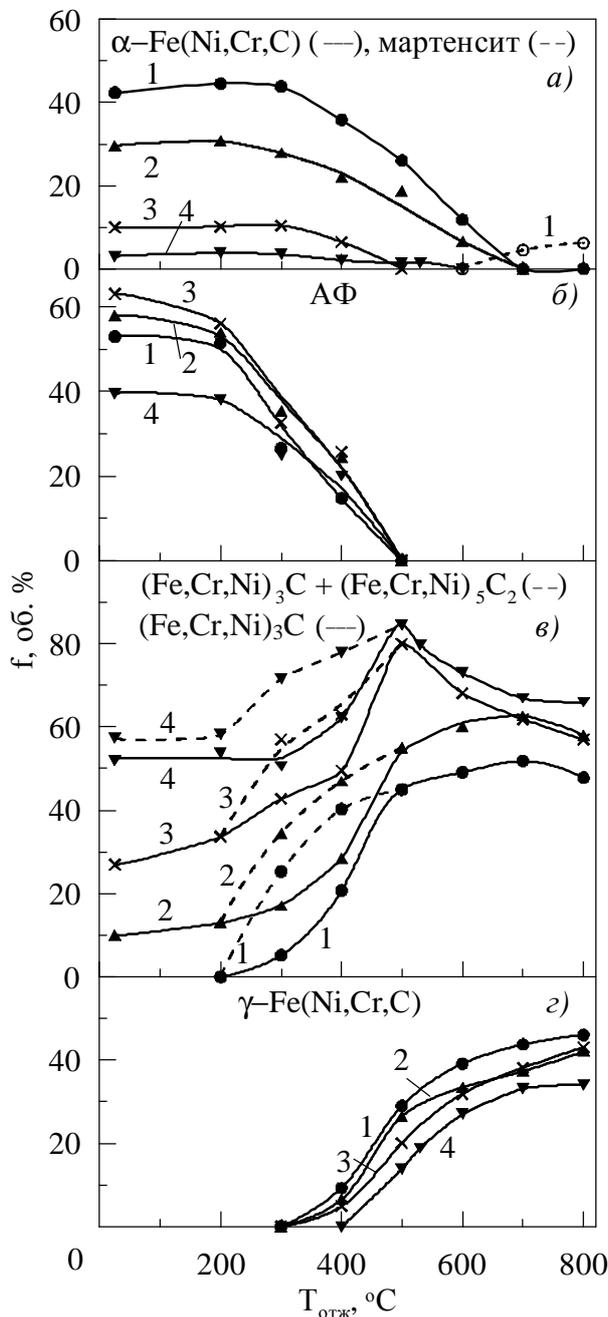
Рентгеновские дифракционные исследования выполняли на дифрактометре Miniflex 600 в  $\text{Co-K}_\alpha$  излучении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа после механического синтеза в течение  $t_{mc} = 2 - 16$  ч в образцах состава  $(\text{Fe}_{0,80}\text{Cr}_{0,10}\text{Ni}_{0,10})_{75}\text{C}_{25}$  содержится 3 – 43 об.%  $\alpha$ -Fe (рис. 1, а), 0 – 4,7 об.% Ni; 40 – 62 об.% аморфной фазы (рис. 1, б); 0 – 52 об.% цементита (рис. 1, в),  $\chi$  – карбид  $((\text{Fe,Cr,Ni})_5\text{C}_2)$  зафиксирован только в образце после 16 ч помола (рис. 1, в). Проследим изменение содержания в образцах каждой из указанных фаз от времени МС, а также их превращение в результате последующих отжига.

После 2 – 4 ч МС образцы состоят, в основном, из двух ферромагнитных фаз –  $\alpha$ -Fe и аморфной фазы (рис. 1, а-б, кривые 1, 2). Кроме того, в сплавах после МС в течение 2-х часов было обнаружено 4,7 об.% непрореагировавшего никеля (на рис. 1 не представлено), после 4-х часов – в 2 раза меньше, а после 8 час – присутствие включений никеля не выявлено. Непрореагировавший хром обнаружить не удастся ввиду близости параметров решетки Cr и  $\alpha$ -Fe. Но пластичность использованного в работе хрома существенно уступает пластичности  $\alpha$ -Fe, т.к. пластичность хрома резко ухудшается при незначительных загрязнениях примесями [4]. Следовательно, с большой долей вероятности после 2 – 4 ч помола непрореагировавший хром будет присутствовать в сплаве.

Фазовые превращения, происходящие при нагреве образцов, полученных в течение 2 – 4 часов МС, находят отражение на кривых 1 температурных зависимостей относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{20}(T)$  (рис. 2, *a* и *б*). В области температуры  $T \approx 300^\circ\text{C}$  наблюдается перегиб, который связан с переходом через точку Кюри аморфной фазы. Аморфная фаза сплава с  $t_{мс} = 2$  ч легирована лишь частью атомов хрома и никеля, заложенных в исходный состав образца.



**Рис. 1.** Зависимость фазового состава от температуры отжига: *a*) –  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni},\text{Cr},\text{C})$  (сплошная линия) и мартенсита (пунктирная линия); *б*) – аморфной фазы; *в*) – цементита  $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni})_3\text{C}$  (сплошная линия) и суммарный вклад от цементита  $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni})_3\text{C}$  и  $\chi$ -карбида  $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni})_5\text{C}_2$  (пунктирная линия); *г*) –  $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni},\text{Cr},\text{C})$  в композитах  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$ , полученных при механосинтезе в течение  $t_{мс}$ : кривая 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 16 ч

Как видно из рис. 1, *б*, количество аморфной фазы в механосинтезированных образцах увеличивается вплоть до  $t_{мс} \approx 8$  ч. Неодновременное вовлечение атомов легирующих элементов в процесс механосинтеза способствует возникновению неоднородностей по химсоставу внутри фаз. Так на кривой 1 зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  для образца с  $t_{мс} = 4$  ч в области

температур нагрева 150 – 300 °С наблюдается затянутый по температуре спад, который отражает наличие таких неоднородностей в аморфной фазе (рис. 2, б).

Увеличение времени помола позволяет уже всем атомам легирующих элементов участвовать в механо-химическом синтезе, а также приводит к более однородному их перемешиванию в фазах сплава. Зафиксировать факт легирования аморфной фазы можно, сравнивая температуры Кюри этой фазы в малолегированном образце после 2 ч помола ( $T_C \approx 300$  °С) и в образце, полученном после 16 ч МС ( $T_C \approx 170$  °С).

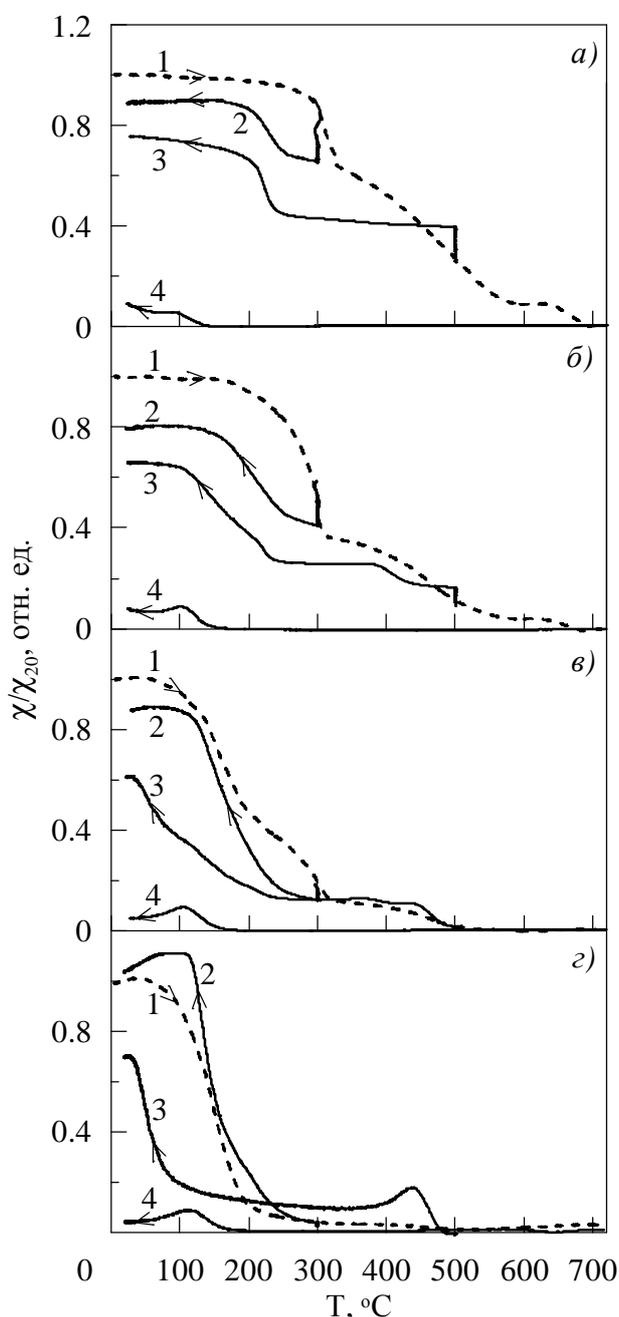


Рис. 2. Зависимости относительной магнитной восприимчивости при нагреве (пунктирные кривые 1), выдержке в течение 1 ч и охлаждении от температур  $T_{отж}$ : сплошная кривая 2 – 300; 3 – 500; 4 – 800 °С механосинтезированных в течение  $t_{мс}$ : а) – 2; б) – 4; в) – 8; г) – 16 ч композитов состава  $(Fe_{0,8}Cr_{0,1}Ni_{0,1})_{75}C_{25}$

После помола в течение  $t_{мс} > 2$  ч создаются условия для образования на основе аморфной фазы цементита. Например, в сплаве, полученном в течение 4 ч МС, найдено с помощью рентгенофазового анализа 10 об. % цементита (рис. 1, в). Необходимо отметить, что сформировавшийся в процессе механосинтеза при  $t_{мс} \geq 4$  ч цементит легирован как

хромом, так и никелем. Причем чем больше времени синтезировали сплав, тем однороднее распределены в цементите легирующие элементы.

Образование в сплаве твердой фазы – цементита приводит к появлению намола железа с поверхностей мелющих тел. Масса порошка, участвующего в размоле, начинает увеличиваться уже к 4 ч МС. После 16 ч помола прирост к исходной массе образца вследствие намола составляет свыше 6 % (рис. 3). Появление продуктов намола влечет за собой постепенное увеличение общего содержания карбидообразующих элементов в сплаве и одновременное небольшое уменьшение относительного содержания легирующих элементов в нем. Это приводит к формированию дополнительных порций цементита, что несколько изменяет количественное соотношение фаз в сплаве после МС и, соответственно, после отжига. Сохранить в удовлетворительном состоянии начальный химический состав образца и добиться достаточно однородного распределения легирующих элементов в фазах можно, проводя механосинтез в течение 8 – 10 ч. При этом масса образца из-за намола не должна увеличиваться более, чем на 3 – 4 %.

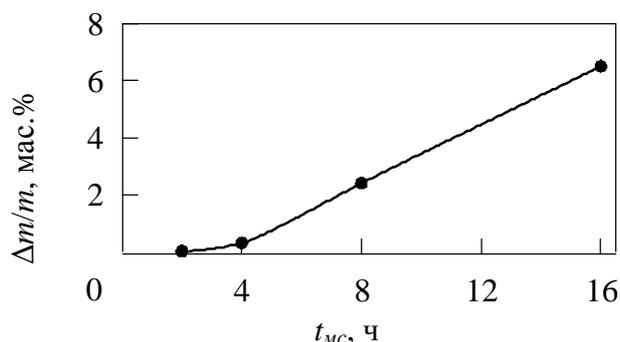


Рис. 3. Изменение массы образца вследствие намола в зависимости от времени механосинтеза  $t_{МС}$  композита  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$

При нагреве аморфная фаза кристаллизуется. Наличие большого количества аморфной фазы в образцах с  $t_{МС} = 2 - 4$  ч позволяет наглядно продемонстрировать кристаллизацию части аморфной фазы в цементит и  $\chi$ -карбид, которая происходит при повышении температуры до 310 – 320 °С. Факт тепловыделения при кристаллизации аморфной фазы показан (в увеличенном масштабе) на рис. 4 в виде неоднозначного изменения по температуре нагрева зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  этих образцов.

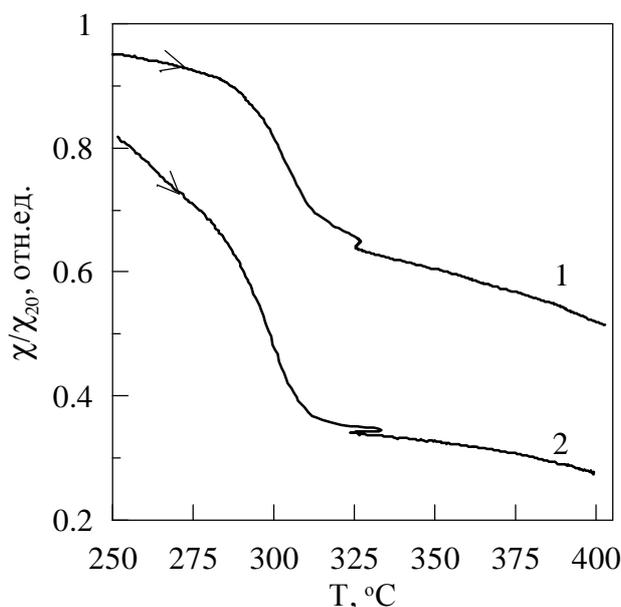


Рис. 4. Изменение относительной магнитной восприимчивости при нагреве композита состава  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$ , полученного механосинтезом в течение  $t_{МС}$ : 2 – кривая 1; 4 ч – кривая 2

При дальнейшем повышении температуры нагрева кристаллизуются остатки аморфной фазы, а также идет процесс связывания железа со свободным углеродом с образованием цементита. Одновременно атомы железа расходуются на превращение  $\chi$ -карбида в цементит. Это приводит к интенсивному снижению значений восприимчивости в интервале температур 320 – 550 °С. Тем не менее, в образцах с  $t_{mc} = 2 - 4$  ч непрореагировавшее  $\alpha$ -Fe с растворенными в нем Cr и Ni в незначительном количестве остается и при более высоких температурах. Это следует из рис. 2, *a* и *б*, где на кривых 1 в области температуры нагрева  $\approx 640$  °С формируется максимум, который характеризует температуру Кюри такого раствора. После часовой выдержки при 700 – 800 °С в процессе охлаждения зафиксировать наличие в таких образцах  $\alpha$ -Fe уже не удастся. В образцах с более длительными временами МС  $\alpha$ -Fe расходуются полностью уже при нагреве до 500 – 550 °С (рис. 2, *в* и *г*, кривая 1).

Проанализируем поведение кривых зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  в процессе часовой выдержки при некоторых температурах отжига из интервала 300 – 800 °С. Как следует из кривых 2 на рис. 2, *a-б*, значения относительной магнитной восприимчивости образцов, полученных в течение  $t_{mc} = 2 - 4$  ч, в процессе выдержки при  $T_{отж} = 300$  °С существенно уменьшаются. Такое изменение восприимчивости (или намагниченности при фиксированной напряженности переменного магнитного поля) можно объяснить прохождением первого этапа кристаллизации ферромагнитной аморфной фазы при выдержке, в результате которой формируются парамагнитные цементит и  $\chi$ -карбид. Это следует из кривой охлаждения 2, где в области температуры 210 °С наблюдается перегиб.

У синтезированных в течение 16 ч образцов в процессе выдержки при  $T_{отж} = 300$  °С значения восприимчивости не изменяются (рис. 2, *г*). Это происходит из-за того, что температура Кюри аморфной фазы у таких образцов ниже температуры начала ее кристаллизации. Уже в процессе нагрева до температуры 300 °С аморфная фаза становится парамагнитной. Сформировавшиеся при выдержке из аморфной фазы карбиды также парамагнитны.

После отжига при температуре 300 °С в составе образца с  $t_{mc} = 2$  ч, кроме карбидов и  $\alpha$ -Fe, остается еще достаточное количество аморфной фазы (рис. 1, *б*), а в составе образца, отожженного при 500 °С, аморфная фаза уже отсутствует. Из рис. 2, *a* видим, что перегибы на кривых 2 и 3 в области температуры 210 °С близки по положению в обоих образцах. Следовательно, температуры Кюри аморфной фазы, оставшейся после кристаллизации при  $T_{отж} = 300$  °С и сформировавшихся при отжиге карбидов близки.

В процессе нагрева до 500 °С проходит последний этап кристаллизации аморфной фазы. По [5] известно, что хром преимущественно находится в карбидных фазах, а никель – в феррите. Никель также может образовать сегрегации по границам зерен цементита. Рассматривая легированные никелем фазы, считаем правомерным использование в рассуждениях данные фазовой диаграммы Fe-Ni. Согласно равновесной фазовой диаграмме в  $\alpha$ -Fe может раствориться при 500 °С не более  $\approx 6$  ат.% Ni. В неравновесных условиях максимальная растворимость будет выше. При более высоком содержании Ni дополнительно к ферриту образуется аустенит. При температуре 400 °С равновесная концентрация Ni в аустените составляет 43 ат.%, а при температуре 500 °С – около 30 ат.% Ni. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, *г*) после отжигов при 400 и 500 °С в составе образца с  $t_{mc} = 2$  ч находится  $\approx 9$  и 30 об.% аустенита, соответственно. Поскольку формирующийся аустенит неоднороден по содержанию никеля, то часть этой фазы может быть ферромагнитной, а остальные области – парамагнитными при температуре измерения. Поэтому образование ферромагнитного аустенита с температурой Кюри выше 500 °С в процессе выдержки при 500 °С приводит к повышению значений восприимчивости, что наглядно демонстрирует рис. 2, *a*.

Увеличение времени механосинтеза приводит к количественному изменению фазового состава и вносит дополнительный вклад в более однородное распределение легирующих элементов в фазах. Так после отжига при температуре 500 °С в образце, полученном в течение 4 ч МС, обнаружен аустенит с неоднородной ферромагнитной составляющей. Это утверждение основано на данных рис. 2, *б*. Часовая выдержка при рассматриваемой

температуре ведёт к незначительному росту значений восприимчивости. Его наличие указывает на присутствие в образце высоконикелевого аустенита с температурой Кюри выше  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, при охлаждении (кривая 3) в области температуры  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается перегиб, который можно отнести также к  $T_C$  ферромагнитного аустенита, но с меньшим содержанием никеля. На кривой охлаждения 3 образца с  $t_{MC} = 8\text{ ч}$  (рис. 2, в) локальные максимумы, которые характеризуют температуры Кюри неоднородного ферромагнитного аустенита, сближаются, перемещаясь в область температур  $370\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При повышении времени MC до 16 ч в отожженном при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  образце ферромагнитная доля аустенита становится еще более однородной, на что указывает наличие одного максимума в области температуры  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  на кривой охлаждения 3 рис. 2, з).

Степень и однородность легирования цементита в образцах, синтезированных в течение разного времени, после отжига при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  различна. Известно, что Cr понижает, а Ni повышает  $T_C$  цементита [6]. Отсюда следует, что цементит в отожженном образце с  $t_{MC} = 2\text{ ч}$  либо не легирован, либо легирован очень слабо. На это указывает перегиб кривой 3 на рис. 2, а в области температуры  $210\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , близкой к  $T_C$  нелегированного цементита. Можно с уверенностью сказать, что цементит сплавов, полученных в течение 4 и 8 ч MC, после отжига при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  неоднородно легирован хромом. Об этом свидетельствуют затянутые по температуре измерения подъемы кривых 3 на рис. 2, б, в в интервале температур  $220\text{--}100$  и  $220\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Цементит отожженного образца с  $t_{MC} = 16\text{ ч}$  легирован хромом уже достаточно однородно (переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние происходит в более узком интервале температур) и имеет  $T_C$ , близкую к комнатной температуре (кривая 3 на рис. 2, з).

Несмотря на то, что никель – элемент некарбидообразующий, при определенных обстоятельствах, в частности в процессе высокоэнергетического механосинтеза, он может оказаться в решетке механосинтезированного цементита. Цементит, легированный никелем, формируется также в результате кристаллизации богатой никелем аморфной фазы при нагреве сплавов. Однако при анализе кривых зависимостей  $\chi/\chi_{20}(T)$  разделить влияние хрома и никеля на  $T_C$  цементита практически невозможно. О присутствии Ni в решетке цементита можно судить по косвенным признакам. В частности, известно [7], что никель дестабилизирует цементит. Из рис. 1, в (кривые 3, 4) видно, что для сплавов с высоким временем MC ( $t_{MC} = 8$  и  $12\text{ ч}$ ) после отжигов при  $T_{отж} > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , количество цементита уменьшается. На сплавах с малым временем MC содержание цементита уменьшается при  $T_{отж} > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривые 1, 2 на рис. 1, в). На наш взгляд это связано с более полным равномерным растворением Ni в сплавах с высокими временами MC.

Высокотемпературный часовой отжиг при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  приближает образцы с  $t_{MC} = 2\text{--}16\text{ ч}$  к равновесному состоянию. Результатом такого отжига является формирование двух фаз – цементита в количестве  $50\text{--}70\text{ об.}\%$  и аустенита. По крайней мере, часть имеющегося в сплавах аустенита, как видно из кривых 4 на рис. 2, находится в ферромагнитном состоянии, температура Кюри которого в зависимости от времени MC находится в интервале от  $90$  до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Согласно [8], это свидетельствует о содержании никеля в аустените на уровне  $28\text{--}30\text{ ат.}\%$ . Такая высокая концентрация Ni в аустените получается за счет того, что практически весь Ni сплава оказывается в составе аустенита. Весь объем цементита, полученного в результате обсуждаемого отжига, парамагнитен при комнатной температуре.

Сформировавшийся в результате отжига при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  сплав имеет структуру дисперсно-упрочненного композиционного материала, который представляет собой металлическую матрицу, в которой распределены мелкодисперсные частицы второго компонента – цементита, обладающего высокими значениями твердости и прочности. Средний размер зерен цементита по результатам рентгеновской дифракции находится в нанометровом диапазоне - не превышает  $\approx 40\text{ нм}$ , Такие наноразмерные зерна упрочняющего компонента определяют повышенный уровень прочности и твердости композита вследствие большой протяженности границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций, плотность которых мала, а также трудностью образования новых дислокаций.

## ВЫВОДЫ

Показано, что на начальном этапе формирования фаз в процессе механосинтеза порошков состава  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$  образуется аморфная фаза, на основе которой затем формируются карбиды. Основной карбидной фазой является цементит. При малых временах МС образовавшиеся фазы неоднородны по содержанию Cr и Ni. Близкое к однородному распределение атомов легирующих элементов в цементите удастся получить, синтезируя сплав в течение 8 – 16 ч. Учитывая появление в процессе механосинтеза намолта с поверхности мелющих тел, который изменяет исходный химический состав, время механосинтеза исследуемого сплава в шаровой планетарной мельнице «Pulverizette-7» необходимо ограничить 8 – 10 часами. Следует не допускать увеличения массы сплава более чем на 3 – 4 %.

После отжига при температурах 700 – 800 °С в механосинтезированном сплаве состава  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$  формируется композит, состоящий из двух фаз: жесткой фазы – цементита, и аустенита, который играет роль матричной фазы. Размер зерен цементита находится в нанометровом диапазоне

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science, 2001, vol. 46, no. 1-2, pp. 1-184.
2. Ульянов А. И., Чулкина А. А., Ульянов А. Л., Волков В. А., Загайнов А. В. О роли хрома в формировании фаз механосинтезированных сплавов состава цементита, легированных хромом и никелем // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 7. С. 922-925. <https://doi.org/10.1134/S0367676518070426>
3. Апаев Б. А. Фазовый магнитный анализ сплавов. М.: Металлургия, 1976. 281 с.
4. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 208 с.
5. Ande C. K., Sluiter M. H. F. First-principles prediction of partitioning of alloying elements between cementite and ferrite // Acta Materialia, 2010, vol. 58, iss. 19, pp. 6276-6281.
6. Shigematsu T. Magnetic properties of cementite  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x)_3\text{C}$ , (Me; Cr or Ni) // Journal of the Physical Society of Japan, 1974, vol. 37, no. 4, pp. 940-946.
7. Ульянов А. И., Чулкина А. А., Волков В. А., Ульянов А. Л., Загайнов А. В. Структура и магнитные свойства механосинтезированных нанокompозитов  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$  // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118, № 7. С. 725-734. <https://doi.org/10.7868/S001532301705014X>
8. Yurchikov E. E., Menshikov A. Z., Tzurin V. A. Mössbauer study of the magnetic transformation in  $\gamma$ -FeNi alloys // Proc. Conf. on the Application of the Mössbauer Effect. Tihany, Hungary, 1969, pp. 405-411.

## EVOLUTION OF PHASE COMPOSITION IN THE PROCESSES OF MECHANOSYNTHESIS AND ANNEALING OF $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})_{75}\text{C}_{25}$ NANOCOMPOSITE

Chulkina A. A., Ul'yanov A. I., Volkov V. A., Elkin I. A., Zagainov A. V.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

**SUMMARY.** X-ray diffraction and magnetic susceptibility temperature measurements have been used to investigate the phase formation in the mechanically synthesized in a ball planetary mill “Pulverizette-7”  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_{75}\text{C}_{25}$  powders of cementite composition alloyed with chromium and nickel. It has been shown that the grinding of the initial Fe, Cr, Ni and C powders occurs non-uniformly. After grinding for 2 hours, the presence of more than 40 vol % of unreacted  $\alpha$ -Fe and Cr was detected by X-ray diffraction. It should be noted that the ductility of chromium deteriorates drastically even with minor contamination by impurities. Therefore, the plasticity of chromium used in this work (99.9 wt. % purity) is significantly lower than that of  $\alpha$ -Fe. Also, about half of Ni, incorporated in the form of a powder in the initial composition of the alloy, did not react during the first two hours of milling. As a result, the amorphous phase, which is first formed at the initial stage of mechanosynthesis, is depleted in atoms of the alloying elements. Increase of the mechanosynthesis time initiates the process of cementite formation. All nickel and chromium are

transferred to the nanostructured state and participate in the alloying of the phases. But an increase of the cementite content in the alloy facilitates the appearance of undesirable milling yield of iron from the walls of the grinding vessels and the surface of the milling bodies, which changes the chemical composition of the alloys. Therefore, the optimal time of mechanosynthesis, at which the alloying elements completely dissolve in the composite with satisfactory homogeneity not only in the limits of a separate powder particles, but throughout the entire alloy volume, is  $t_{ms} = 8-10$  hours. The increase in the mass of the sample is not higher than 3-4 % in this case. High-temperature annealing at 700-800 °C leads to the formation of nanocomposite consisting of two phases - chrome-doped nanosized cementite inclusions, distributed in viscous, mainly nickel-doped, austenite, which plays the role of the matrix phase of this nanocomposite.

**KEYWORDS:** mechanosynthesis, nanomaterials, cementite, austenite, phase formation, alloying by chromium and nickel, annealing.

## REFERENCES

1. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, no. 1-2, pp. 1-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
2. Ulyanov A. I., Chulkina A. A., Ulyanov A. L., Volkov V. A., Zagainov A. V. Role of chromium in the formation of phases in mechanically synthesized alloys of cementite composition alloyed with chromium and nickel. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2018, vol. 82, no. 7, pp. 830-833. <https://doi.org/10.3103/S1062873818070420>
3. Apayev B. A. *Fazovyy magnitnyy analiz splavov* [Phase Magnetic Analysis of Alloys]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1976. 281 p.
4. Bobylev A. V. *Mekhanicheskiye i tekhnologicheskiye svoystva metallov* [Mechanical and technological properties of metals]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1987. 208 p.
5. Ande C. K., Sluiter M. H. F. First-principles prediction of partitioning of alloying elements between cementite and ferrite. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, iss. 19, pp. 6276-6281. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.049>
6. Shigematsu T. Magnetic properties of cementite ( $Fe_{1-x}Me_x$ )<sub>3</sub>C, (Me; Cr or Ni). *Journal of the Physical Society of Japan*, 1974, vol. 37, no. 4, pp. 940-946. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.37.940>
7. Ulyanov A. I., Chulkina A. A., Volkov V. A., Ulyanov A. L., Zagainov A. V. Structure and magnetic properties of mechanically synthesized ( $Fe_{1-x}Ni_x$ )<sub>75</sub>C<sub>25</sub> nanocomposites. *Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 7, pp. 691-699. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17050143>
8. Yurchikov E. E., Menshikov A. Z., Tzurin V. A. Mössbauer study of the magnetic transformation in  $\gamma$ -FeNi alloys. *Proc. Conf. on the Application of the Mössbauer Effect*. Tihany, Hungary, 1969, pp. 405-411.

---

Чулкина Алевтина Антониновна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: [chulkina@udman.ru](mailto:chulkina@udman.ru)

Ульянов Александр Иванович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник,  
Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: [uai@udman.ru](mailto:uai@udman.ru)

Волков Василий Анатольевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412) 72-87-79, e-mail: [volkov@udman.ru](mailto:volkov@udman.ru)

Елькин Иван Александрович, младший научный сотрудник,  
Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: [ivan.a.elkin@gmail.com](mailto:ivan.a.elkin@gmail.com)

Загайнов Анатолий Викторович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник  
Физико-технический институт УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: [zagainov@udman.ru](mailto:zagainov@udman.ru)