

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА В МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ Fe<sub>75</sub>C<sub>25</sub>**

ВОЛКОВ В. А., ЧУЛКИНА А. А., ЗАГАЙНОВ А. В.

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

**АННОТАЦИЯ.** Исследовали влияние легирования никелем на процессы формирования фаз при механосинтезе и последующих отжигах сплава (Fe<sub>0,832</sub>Ni<sub>0,165</sub>Mn<sub>0,003</sub>)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>. Исследования проводили методами рентгеновской дифракции и измерения относительной магнитной восприимчивости. Легирование сплава никелем приводит к увеличению скорости образования цементита при механосплавлении. При отжигах до 400 °С из аморфной фазы выделяется цементит с малым содержанием никеля, сохраняющаяся аморфная фаза обогащается никелем. Никель приводит к повышению устойчивости аморфно-нанокристаллического состояния механосинтезированного сплава. После отжигов выше 470 °С аморфная фаза кристаллизуется с образованием обогащенного никелем аустенита и графита.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** фазовые превращения, механосплавление, аморфная фаза, карбиды железа, цементит, феррит.

**ВВЕДЕНИЕ**

Формирование фаз при механосплавлении (МС) в результате помола в шаровых мельницах происходит в существенно неравновесных условиях. Этому способствует высокий уровень избыточной энергии накапливаемой исходными компонентами сплава при интенсивном деформировании, а также низкая температура процессов фазообразования. В результате, в продуктах механосплавления часто наблюдаются неравновесные фазы, включая аморфную. Фазообразование при механосплавлении протекает в условиях, которые трудно поддаются непосредственному наблюдению. Кроме того, тип образующихся фаз и кинетика их образования зависят от множества характеристик взаимодействующих материалов: термодинамических, диффузионных, механических и т.д. [1 – 3]. С этими обстоятельствами связано то, что часто бывает трудно предсказать результаты механосплавления в конкретных системах. Поэтому требуется проведение эксперимента.

Одной из наиболее практически важных систем сплавов является система Fe-C. Изучению процессов механосплавления в этой системе посвящено большое количество работ. В частности, имеются подробные исследования по механосинтезу сплава состава Fe<sub>75</sub>C<sub>25</sub> на основе исходных порошков α-Fe и графита. По стехиометрии этот сплав совпадает с цементитом (Fe<sub>3</sub>C) [4]. Было показано, что на начальных этапах механосинтеза формируется аморфная фаза Fe(C), на основе которой затем образуется цементит. Некоторое количество аморфной фазы сохраняется и после завершения механосплавления. На основе системы Fe-C в результате механосплавления и последующих отжигов возможно формирование композитных систем, которые могут найти практическое применение. Для достижения необходимых свойств композитов необходимо управлять процессами формирования фазового и структурного состояния сплавов. Одним из путей достижения необходимой структуры и свойств является легирование. В этом отношении интерес представляют такие легирующие элементы как Cr и Ni. Эти элементы в сплавах на основе системы Fe-C проявляют себя по-разному. Cr повышает устойчивость цементита и феррита, а Ni – уменьшает устойчивость этих фаз и, в то же время, повышает устойчивость аустенита.

По формированию структурно-фазового состояния и свойств композитных механосинтезированных сплавов на основе состава  $Fe_{75}C_{25}$ , легированных Cr и Ni, имеется ряд работ [5 – 8]. Механосинтез сплавов в этих работах проводился с использованием исходных порошков чистых компонентов  $\alpha$ -Fe, Cr, Ni и графита. Было показано, что применение в исходной смеси порошков металлического хрома и никеля приводит к сильной неоднородности сплавов по легирующим элементам. Оставалось неясным является ли эта неоднородность следствием применения порошков чистых элементов или она возникает как результат перераспределения компонентов в процессе механосплавления.

Проведенные позднее эксперименты по механосплавлению с использованием в исходной смеси порошка готового твердого раствора хрома в железе показали, что в этом случае сплав однороден по Cr [9].

Отсюда следует, что неоднородность механосинтезированных сплавов по Cr возникала вследствие гетерогенности исходной смеси. Поэтому результаты, полученные с использованием порошков чистых компонентов, не в полной мере отражают сущность процессов взаимодействия фаз в системах Fe-Cr-C и Fe-Ni-C.

В настоящей статье механосплавлением порошков твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Ni) и графита получен легированный никелем сплав  $(Fe,Ni)_{75}C_{25}$ . Исследованы процессы формирования фаз как при механосплавлении, так и при последующих отжигах. Показаны отличия в фазообразовании по сравнению со сплавами Fe-Cr-C.

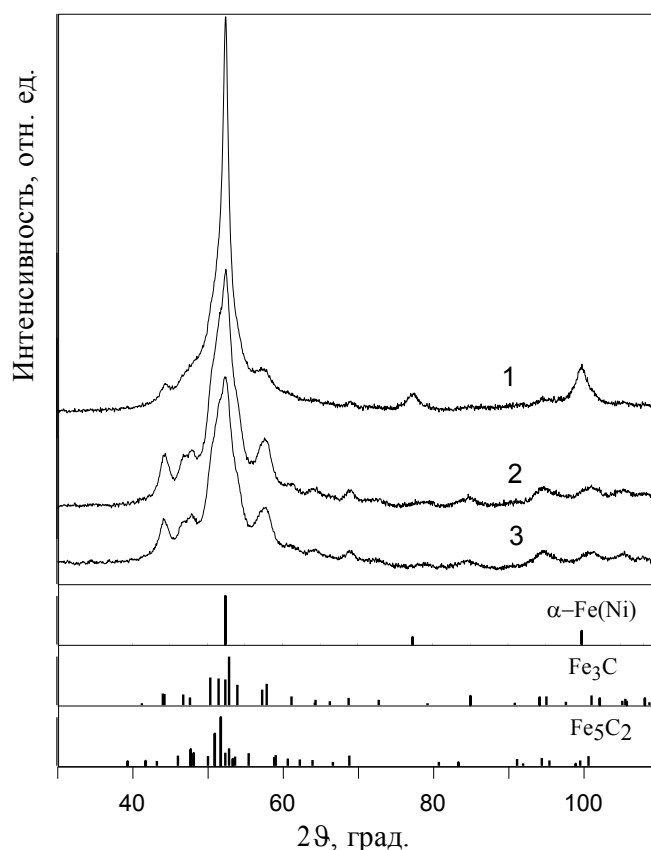
## МЕТОДИКА

Механическое сплавление порошков проводили в шаровой планетарной мельнице “Pulverisette-7” в атмосфере аргона. Соотношение массы шаров к массе загружаемого порошка составляло 7 : 1. Намол железа от мелющих тел не превышал 4 %. Отжиг полученных порошковых сплавов проводили в атмосфере аргона. Для механосплавления использовали исходную смесь порошков твердого раствора никеля в  $\alpha$ -Fe и графита. Твердый раствор содержал 16.5 ат. % Ni, в качестве примеси в состав также входило 0.3 ат. % Mn. В дальнейшем твердый раствор для краткости будем обозначать как сплав N17, а механосинтезированный сплав  $(Fe_{0.832}Ni_{0.165}Mn_{0.003})_{75}C_{25}$  – как  $(N17)_{75}C_{25}$ .

Для исследования структурно-фазового состояния сплавов использовали методы рентгеновской дифракции (дифрактометр Miniflex-600, фильтрованное излучение Co-K $\alpha$ ) и измерения температурной зависимости относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{20}$  (напряженность переменного магнитного поля 1.25 А/см, частота 120 Гц, скорость нагрева и охлаждения образцов – 30 град/мин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования кинетики механосинтеза сплава  $(N17)_{75}C_{25}$  были получены образцы после 4, 8 и 16 ч помола. Рентгеновские дифрактограммы механосинтезированных сплавов представлены на рис. 1. Данные по составу фаз, полученные из анализа дифрактограмм, приведены в табл. 1. В силу трудности определения содержания графита, данные фазового анализа приведены без его учета. После 4 ч сплавления еще сохраняется значительное количество твердого раствора на основе железа  $\alpha$ -Fe(Ni) (феррит) из состава исходной смеси (29 об. %). Остальная часть феррита и большая часть графита израсходовались на образование новых фаз. После 4 ч помола сплав находится на стадии интенсивного формирования аморфной фазы, поэтому наблюдается наибольшее ее количество среди представленных образцов (38 об. %). Аморфная фаза проявляется на рентгеновских дифрактограммах в виде подъема фона при углах  $2\theta$  в диапазоне 40 – 65 градусов. При этом времени MC начинается также образование карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_5C_2$ . Дифрактограммы карбидов похожи, кроме того дифракционные линии сильно размыты из-за искажений структуры и дисперсности зерен, поэтому на дифрактограммах плохо различаются (рис. 1).



**Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава (N17)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> после различных времен механосплавления: 1 – 4 ч; 2 – 8 ч; 3 – 16 ч**

**Таблица 1**

**Результаты рентгенофазового анализа образцов сплава (N17)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> после различного времени механосплавления**

Время МС, ч	$\alpha$ -Fe(Ni) ± 2 %, об.%	(Fe,Ni) <sub>3</sub> C ± 2 %, об.%	(Fe,Ni) <sub>5</sub> C <sub>2</sub> ± 2 %, об.%	Аморфная фаза ± 2 %, об.%
4	29	19	15	38
8	10	52	16	22
16	3	58	15	24

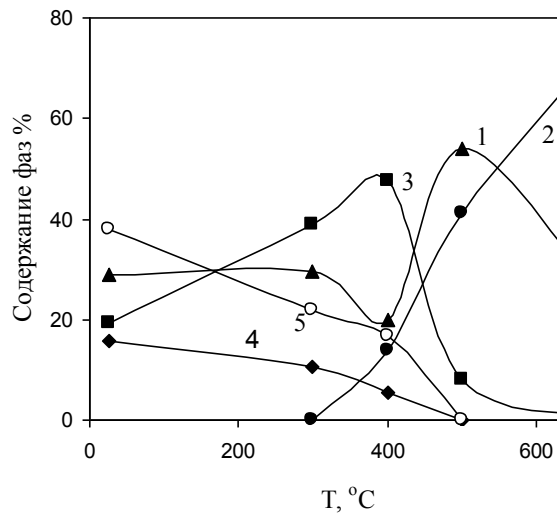
После 8 ч механосплавления содержание феррита  $\alpha$ -Fe(Ni) сократилось до 10 об. %, количество аморфной фазы по сравнению с 4 часами МС уменьшилось за счет ее превращения, главным образом, в цементит. Дальнейшее увеличение времени МС до 16 ч приближает сплав к стационарному состоянию. Исходные компоненты смеси израсходованы, однако  $\alpha$ -Fe(Ni) полностью не исчезает за счет намола небольшого количества железа с мелющих тел. Поскольку по соотношению металлических элементов и углерода состав сплава соответствует цементиту (Fe,Ni)<sub>3</sub>C, относительное количество цементита со временем механосплавления возрастает. Соотношение аморфной фазы и карбидов приближается к значению, определяемому динамическим равновесием между этими фазами [10].

Интересно провести сравнение результатов механосплавления в системе Fe-Ni-C (настоящая работа) с результатами, полученными в работе [9] для сплава системы Fe-Cr-C. Сплав (X13)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> состава (Fe<sub>0.866</sub>Cr<sub>0.127</sub>M<sub>0.007</sub>)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, где М – примеси, готовили помолом смеси

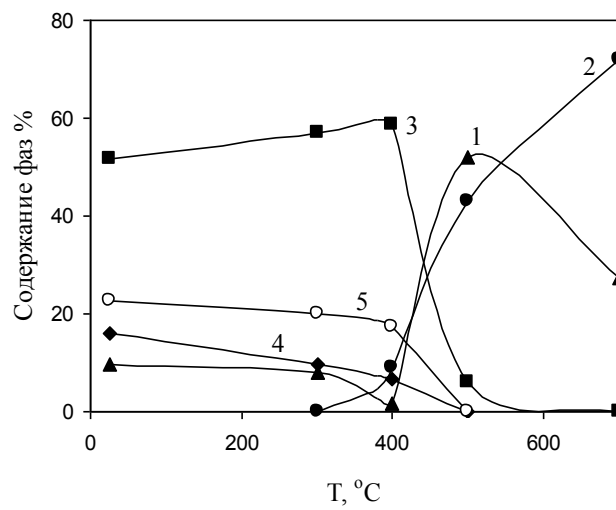
порошков твердого раствора хрома в железе X13 и графита в тех же условиях, что и сплав (N17)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>. Исходя из того, что Cr стабилизирует цементит, а никель его дестабилизирует, ожидалось, что в сплаве, легированном Ni, образование цементита будет происходить медленнее по сравнению со сплавом, легированным хромом. Однако сравнение кинетики образования фаз показывает, что при всех временах механосинтеза в сплаве (N17)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> содержание цементита выше по сравнению со сплавом (X13)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>. Одновременно, содержание аморфной фазы в сплаве, легированном никелем, ниже по сравнению со сплавом, легированным хромом. Отчасти это можно было бы объяснить тем, что легированный никелем феррит более пластичный по сравнению с хромистым, поэтому быстрее взаимодействует с графитом. Однако кинетика распада твердых растворов  $\alpha$ -Fe(Ni) и  $\alpha$ -Fe(Cr) в обоих сплавах близка. Это говорит о большей устойчивости аморфной фазы по отношению к кристаллизации с образованием цементита в условиях МС в сплавах, легированных хромом, по сравнению со сплавами, легированными никелем. В силу этого в сплаве (N17)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> при механосинтезе быстрее реализуется переход от аморфной фазы к цементиту по сравнению со сплавом (X13)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, несмотря на меньший термодинамический стимул образования цементита.

Природу образующихся при механосплавлении фаз можно понять на основе анализа их термического поведения. На рис. 2 приведены графики изменения фазового состава сплава (N17)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, полученного в результате 4, 8 и 16 ч механосплавления, в зависимости от температуры отжига. Отжиги проводили на установке по измерению относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{20}$ . Образец нагревался до заданной температуры, выдерживался при этой температуре в течение одного часа, после чего охлаждался до комнатной температуры. Температурные зависимости магнитной восприимчивости снимали как при нагреве, так и при выдержке и охлаждении. Зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  при нагреве до 700 °С и охлаждении от различных температур для образца, полученного механосплавлением в течение 16 ч, приведены на рис. 3. Поскольку после всех использованных времен механосплавления образцы состоят из одних и тех же фаз, графики зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  для образцов после 4 и 8 ч МС показывают похожие закономерности, и поэтому не приводятся. Кривая нагрева обозначена пунктиром, кривые охлаждения – сплошные. Выдержке соответствуют вертикальные отрезки. На кривых магнитной восприимчивости находят свое отражение магнитные превращения имеющихся в образце фаз в виде максимумов или перегибов в области температуры Кюри этих фаз. Так максимум восприимчивости для нелегированного цементита наблюдается вблизи температуры 210 °С [11]. Искажения решетки и дисперсность фаз приводят к размытию максимума. Поэтому максимумы от фаз, полученных при МС, не являются острыми. Температуры Кюри для цементита и аморфной фазы, совпадающих по составу, близки и частично накладываются друг на друга. Однако максимум от аморфной фазы имеет более протяженный спадающий участок [4]. Легирование цементита и аморфной фазы никелем приводит к некоторому повышению температуры Кюри [12].

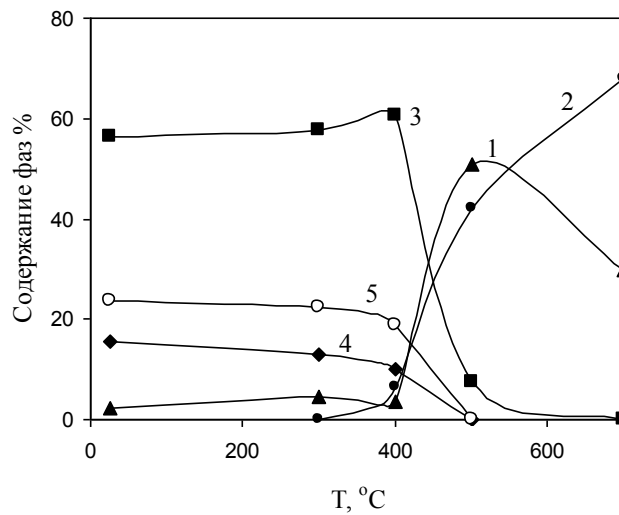
Отжиг при 300 °С сплава после 4 ч МС сопровождается частичной кристаллизацией аморфной фазы с образованием, преимущественно, цементита (рис. 2). Отжиг при этой температуре сплавов после 8 и 16 ч МС не приводит к значительным изменениям фазового состава (рис. 2). После 4 ч МС аморфная фаза еще структурно и композиционно неоднородна, содержит много центров кристаллизации и поэтому отличается меньшей устойчивостью к нагревам по сравнению с аморфной фазой образующейся после более длительного сплавления. Несмотря на малые изменения в фазовом составе кривая  $\chi/\chi_{20}(T)$  охлаждения от температуры 300 °С для образца после 16 ч МС сильно отличается от кривой нагрева (рис. 3). Это объясняется тем, что при таком отжиге уменьшаются искажения в цементите, происходят процессы упорядочения в аморфной фазе, поэтому существенно меняется ширина и положение максимумов восприимчивости этих фаз в области температур 200 – 230 °С.



a)

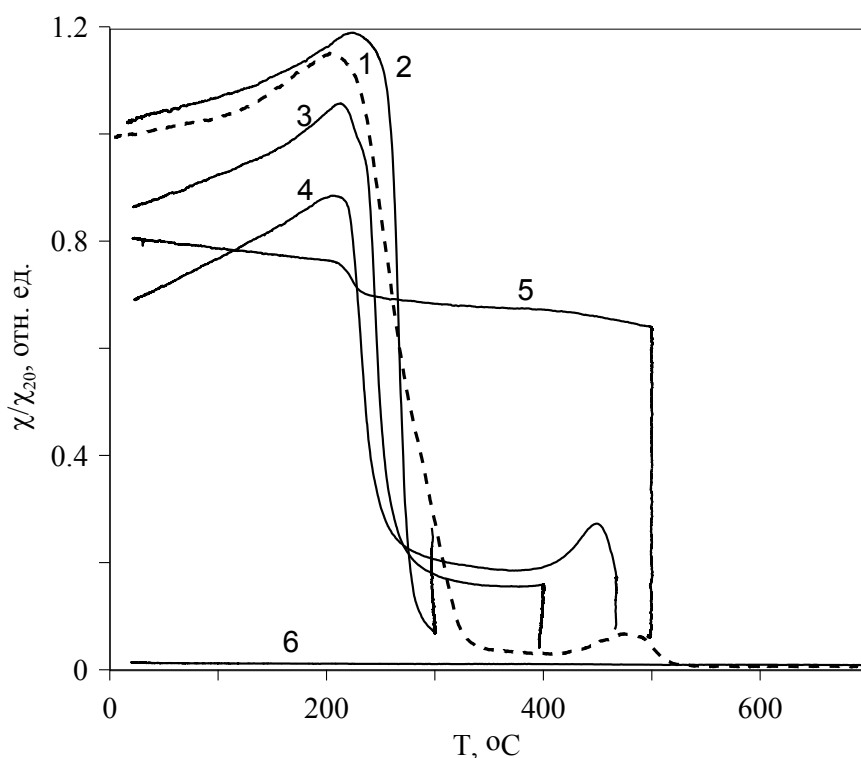


б)



в)

**Рис. 2. Изменения фазового состава сплава  $(N17)_{75}C_{25}$ , полученного МС в течение 4 (а), 8 (б), 16 (в) часов, в зависимости от температуры отжига.  
1 – феррит, 2 – аустенит, 3 – цементит, 4 –  $Fe_5C_2$ , 5 – аморфная фаза**



**Рис. 3. Кривые относительной магнитной восприимчивости сплава  $(N17)_{75}C_{25}$  после 16 ч МС снятые при:**  
**1 – нагреве до 700 °С;**  
**2 – охлаждении после выдержки 1 ч при 300 °С;**  
**3 – охлаждении после выдержки 1 ч при 400 °С;**  
**4 – охлаждении после нагрева до 470 °С без выдержки;**  
**5 – охлаждении после выдержки 1 ч при 500 °С;**  
**6 – охлаждении после выдержки 1 ч при 700 °С**

После отжига при 400 °С количество цементита достигает максимума во всех образцах (рис. 2) за счет дополнительного его образования в результате частичной кристаллизации аморфной фазы и превращений  $(Fe,Ni)_5C_2 + \alpha-Fe(Ni) \rightarrow (Fe,Ni)_3C$  и  $\alpha-Fe(Ni) + C \rightarrow (Fe,Ni)_3C$  [7]. Наибольший рост количества цементита происходит в образце после 4 часов механосплавления за счет большого объема закристаллизовавшейся аморфной фазы. В результате отжига при 400 °С образуется небольшое количество новой фазы –  $\gamma-Fe(Ni)$  (аустенит). Отчасти образование аустенита можно связать с превращением феррита, поскольку, в соответствии с диаграммой состояния [13] сплав при этой температуре находится в двухфазной области  $\alpha + \gamma$ . Однако в образце после 16 ч МС содержание феррита слишком мало для образования полученного количества аустенита. Поэтому надо предполагать также существование другого источника аустенита.

Из кривой  $\chi/\chi_{20}(T)$  видно, что выдержка при 400 °С приводит к росту восприимчивости. Это говорит об образовании ферромагнитной фазы с температурой Кюри выше 400 °С. Поскольку температура Кюри карбидов присутствующих в сплаве значительно ниже [11], а количество феррита при отжиге уменьшается, можно связать образующуюся ферромагнитную фазу с аустенитом. На кривой охлаждения  $\chi/\chi_{20}(T)$  от 400 °С вблизи температур 200 – 230 °С наблюдается двойной максимум. Исходя из сопоставления данных по восприимчивости и рентгенофазового анализа, можно утверждать, что более высокий максимум при 210 °С связан с цементитом, а накладывающийся на него более низкий – с сохранившейся после отжига аморфной фазой. Значение температуры Кюри цементита свидетельствует о его слабой легированности никелем. В целом, после отжига при 400 °С фазовые составы образцов полученных при разном времени механосплавления выравниваются (рис. 2), что говорит о возможном приближении сплавов к состоянию

неустойчивого равновесия между кристаллическими и аморфной фазами. Такая стабилизация возможна потому, что, вследствие малой равновесной растворимости никеля в цементите [14], из аморфной фазы выделяется цементит с низким содержанием никеля. Это приводит к обогащению аморфной фазы никелем и торможению образования нового цементита.

Отжиг при 500 °С приводит к кардинальному изменению фазового состава образцов. Происходит полный распад аморфной фазы и в значительной степени цементита. Вместо этих фаз образуются феррит, аустенит и графит. Более детальную информацию о характере фазовых превращений можно увидеть из кривых  $\chi/\chi_{20}(T)$  (рис. 3). При нагреве до температур 350 – 400 °С восприимчивость падает до значений соответствующих малому количеству феррита в образце после МС. В интервале температур до 450 – 500 °С наблюдается невысокий максимум. Для выяснения природы этого максимума проводили нагрев образца до температуры 470 °С без выдержки. За несколько минут, в течение которых образец находился вблизи температуры 470 °С, восприимчивость существенно возросла. Рентгенофазовый анализ, проведенный после охлаждения, показывает, что образец состоит из 5 об.% феррита, 69 об. % цементита и 26 об. % аустенита.

Исходя из этих данных, можно утверждать, что рост восприимчивости связан с аустенитом, который образуется за счет распада аморфной фазы. Углерод из состава аморфной фазы образует графит. Высокая концентрация никеля в аморфной фазе приводит к образованию аустенита с температурой Кюри 470 – 480 °С, что соответствует концентрации никеля порядка 45 ат. % [13]. Распад цементита с низким содержанием никеля приводит к образованию феррита. При нагреве до 700 °С завершается превращение  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}) \rightarrow \gamma\text{-Fe}(\text{Ni})$  и распад цементита, поэтому на кривой охлаждения  $\chi/\chi_{20}(T)$  не отражается наличие ферромагнитных фаз. Однако рентгенофазовый анализ, проведенный через несколько дней после измерения восприимчивости, показывает, что за это время аустенит частично претерпевает мартенситный распад с образованием  $\alpha'\text{-Fe}(\text{Ni})$  (рис. 2).

## ВЫВОДЫ

1. При механосинтезе сплава  $(\text{N17})_{75}\text{C}_{25}$  реализуется характерная для сплавов на основе  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$  последовательность формирования фаз: на начальных этапах возникает аморфная фаза, затем на ее основе образуется цементит. Легирование сплава никелем приводит к увеличению скорости образования цементита по сравнению со сплавами, легированными хромом, несмотря на меньший термодинамический стимул его образования.

2. При отжигах механосинтезированного сплава  $(\text{N17})_{75}\text{C}_{25}$  распад аморфной фазы с образованием цементита требует перераспределения никеля. Это приводит к повышению стабильности аморфно-нанокристаллического состояния сплава.

3. В результате механосинтеза сплавов на основе  $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ , легированных никелем, и их последующих отжигов возможно получение нанокомпозитных состояний на основе различных фаз: цементит и аморфная фаза; цементит и феррит; цементит и аустенит; аустенит и мартенсит. Такие композиты могут служить основой для создания материалов с новыми комплексами свойств.

*Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. New York: Marcel Dekker Inc., 2004. 466 p.
2. Soni P. R. Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications. Cambridge Int. Sci. Publ., 2001. 150 p.
3. Григорьева Т. Ф., Баринаева А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
4. Елсуков Е. П., Дорофеев Г. А., Фомин В. М., Коньгин Г. Н., Загайнов А. В., Маратканова А. Н. Механически сплавленные порошки  $Fe(100-x)C(x)$ ;  $x=5-25$  ат. %. I. Структура, фазовый состав и температурная стабильность // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 4. С. 43-54.
5. Чулкина А. А., Ульянов А. И., Ульянов А. Л., Баранова И. А., Загайнов А. В., Елсуков Е. П. Фазовый состав, структурное состояние и магнитные свойства нанокompозитов состава  $(Fe,Cr)_{75}C_{25}$ : Механосинтез, изохронные отжиги // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116, № 1. С. 21-30. <https://doi.org/10.7868/S0015323014100052>
6. Чулкина А. А., Ульянов А. И., Загайнов А. В., Ульянов А. Л., Елсуков Е. П. Формирование легированного хромом цементита в процессе механосинтеза и последующих отжигов // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116, № 3. С. 309-317. <https://doi.org/10.7868/S0015323015030031>
7. Волков В. А., Чулкина А. А., Елькин И. А., Елсуков Е. П. Закономерности образования карбидных фаз при механосинтезе сплава  $(Fe_{0.93}Cr_{0.07})_{75}C_{25}$  в сравнении с другими карбидообразующими процессами // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117, № 2. С. 198-207. <https://doi.org/10.7868/S0015323015100149>
8. Ульянов А. И., Чулкина А. А., Волков В. А., Ульянов А. Л., Загайнов А. В. Структура и магнитные свойства механосинтезированных нанокompозитов  $(Fe_{1-x}Ni_x)_{75}C_{25}$  // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118, № 7. С. 725-734. <https://doi.org/10.7868/S001532301705014X>
9. Волков В. А., Чулкина А. А., Ульянов А. Л., Загайнов А. В. Формирование фазового состава механосинтезированного сплава  $(Fe_{0.866}Cr_{0.127}Mn_{0.007})_{75}C_{25}$ , полученного из смеси порошков стали 20X13 и графита // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21, № 2. С. 253-261.
10. Волков В. А., Елькин И. А., Загайнов А. В., Протасов А. В., Елсуков Е. П. Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава  $Fe_{72.4}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8}$  // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115, № 6. С. 593-601. <https://doi.org/10.7868/S001532301406014X>
11. Boellaard E., Kraan A. M., Gens J. W. Behaviour of a cyanide-derived  $Fe/Al_2O_3$  catalyst during Fisher-Tropsch synthesis // Applied Catalysis A: General, 1996, vol. 147, iss. 1, pp. 229-245.
12. Shigematsu T. Magnetic properties of cementite  $(Fe_{1-x}Me_x)_3C$ , (Me: Cr or Ni) // Journal of the Physical Society of Japan, 1974, vol. 37, no. 4, pp. 940-945.
13. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных сплавов на основе железа: Справочное издание. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
14. Bhadeshia H. K. D. H. Cementite // International Materials Reviews, 2020. vol. 65, no. 1, pp. 1-27.

---

### Influence of Nickel Doping on the Formation of Phase Composition in a Mechanosynthesized Alloy Based on $Fe_{75}C_{25}$

Volkov V. A., Chulkin A. A., Zagaynov A. V.

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

**SUMMARY.** The effect of alloying with nickel on the processes of phase formation during mechanosynthesis and subsequent annealing of an alloy of the composition  $(Fe,Ni)_3C$  was investigated. Mechanosynthesis was carried out in a Pulverisette-7 planetary ball mill in an argon atmosphere. The ratio of the mass of the balls to the mass of the loaded powder was 7 : 1. Powdered mechanosynthesized alloy  $(Fe_{0.832}Ni_{0.165}Mn_{0.003})_{75}C_{25}$  was obtained from an initial mixture of powders of a solid solution of nickel in iron  $Fe_{0.83}Ni_{0.167}Mn_{0.003}$  and graphite. Manganese was present in the alloy as an impurity. The studies were carried out by X-ray diffraction method and measurements of the temperature dependence of the relative magnetic susceptibility. It was shown that during mechanosynthesis, as in other  $Fe_3C$ -based alloys, the



amorphous phase and cementite are sequentially formed along with a small amount of  $(\text{Fe,Ni})_5\text{C}_2$  carbide. Nickel alloying accelerates the formation of cementite in comparison with an alloy on the same base doped with chromium, despite the lower thermodynamic stimulus of its formation. This is due to the lower stability of the amorphous phase doped with nickel in comparison with the amorphous phase doped with chromium. Therefore, during mechanosynthesis in a nickel-doped alloy, the transition from the amorphous phase to cementite is faster. During annealing up to 400 °C, cementite weakly alloyed with nickel is released from the amorphous phase, and the remaining amorphous phase is enriched with nickel. The need to redistribute nickel during crystallization of the amorphous phase leads to an increase in the stability of the amorphous-nanocrystalline state of the mechanosynthesized alloy. After annealing above 470 °C, the amorphous phase crystallizes to form nickel-enriched austenite and graphite. Cementite is preserved. Above 500 °C, cementite decomposes with the formation of ferrite and graphite. As a result of annealing at 700 °C, the alloy is austenitized. After cooling to room temperature, the austenite partially undergoes martensitic transformation. As a result of the mechanosynthesis of the alloy  $(\text{Fe}_{0.832}\text{Ni}_{0.165}\text{Mn}_{0.003})_{75}\text{C}_{25}$  and its subsequent annealing, it is possible to obtain nanocomposite states based on various phases: cementite and amorphous phase; cementite and ferrite; cementite and austenite; austenite and martensite. Such composites can serve as a basis for creating materials with unusual complexes of properties.

**KEYWORDS:** phase transformations, mechanical alloying, amorphous phase, iron carbides, cementite, ferrite.

## REFERENCES

1. Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling*. New York: Marcel Dekker Inc., 2004. 466 p.
2. Soni P. R. *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. Cambridge Int. Sci. Publ., 2001. 150 p.
3. Grigor'eva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. *Mekhanokhimicheskiy sintez v metallicheskih sistemakh* [Mechanochemical synthesis in metallic systems]. Novosibirsk: Parallel' Publ., 2008. 311 p.
4. Elsukov E. P., Dorofeev G. A., Fomin V. M., Konygin G. N., Zagainov A. V., Maratkanova A. N. Mechanically alloyed  $\text{Fe}(100-x)\text{C}(x)$  ( $x=5-25$  at. %) powders: I. Structure, phase composition, and temperature stability. *The Physics of Metals and Metallography*, 2002, vol. 94, no. 4, pp. 356-366.
5. Chulkina A. A., Ulyanov A. I., Ulyanov A. L., Baranova I. A., Zagainov A. V., Yelsukov E. P. Phase composition, structural state and magnetic properties of nanocomposites of composition  $(\text{Fe,Cr})_{75}\text{C}_{25}$ : mechanosynthesis and isochronous annealings. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 1, pp. 19-28. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14100056>
6. Chulkina A. A., Ulyanov A. I., Zagainov A. V., Ulyanov A. L., Yelsukov E. P. Formation of chromium-alloyed cementite in the process of mechanosynthesis and subsequent annealings. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 3, pp. 293-301. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030035>
7. Volkov V. A., Chulkina A. A., El'kin I. A., Elsukov E. P. Formation of carbide phases upon the mechanosynthesis of the  $(\text{Fe}_{0.93}\text{Cr}_{0.07})_{75}\text{C}_{25}$  alloy compared with other carbide-forming processes. *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 2, pp. 178-187. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15100142>
8. Ul'yanov A. I., Chulkina A. A., Volkov V. A., Ul'yanov A. L., Zagainov A. V. Structure and magnetic properties of mechanically synthesized  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$  nanocomposites. *The Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 7, pp. 691-699. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17050143>
9. Volkov V. A., Chulkina A. A., Ul'yanov A. L., Zagaynov A. V. Formirovaniye fazovogo sostava mekhanosintezirovannogo splava  $(\text{Fe}_{0.866}\text{Cr}_{0.127}\text{Mn}_{0.007})_{75}\text{C}_{25}$ , poluchennogo iz smesi poroshkov stali 20X13 i grafita [Formation of the phase composition of mechanical-synthesized alloy  $(\text{Fe}_{0.866}\text{Cr}_{0.127}\text{Mn}_{0.007})_{75}\text{C}_{25}$  obtained from mixtures of steel 20X13 and graphite powders]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2019, vol. 21, no. 2, pp. 253-261. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.2.27>
10. Volkov V. A., El'kin I. A., Zagainov A. V., Elsukov E. P., Protasov A. V. Dynamic equilibria of phases in the processes of the mechanosynthesis of an alloy with composition  $\text{Fe}_{72.6}\text{C}_{24.5}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.8}$ . *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 6, pp. 557-565. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14060143>

11. Boellaard E., Kraan A. M., Gens J. W. Behaviour of a cyanide-derived Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during Fisher-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 1996, vol. 147, iss. 1, pp. 229-245. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00192-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00192-5)
12. Shigematsu T. Magnetic properties of cementite (Fe<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>)<sub>3</sub>C, (Me: Cr or Ni). *Journal of the Physical Society of Japan*, 1974, vol. 37, no. 4, pp. 940-945. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.37.940>
13. Bannykh O. A., Budberg P. B., Alisova S. P. i dr. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh splavov na osnove zheleza* [Phase diagrams of binary and multicomponent iron-based alloys]. Spravochnoe izdanie. Moscow: Metallurgiya Publ., 1986. 440 p.
14. Bhadeshia H. K. D. H. Cementite. *International Materials Reviews*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 1-27. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1560984>
- 

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

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

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