# Применение мёссбауэровской спектроскопии в комплексном исследовании фазового состава, магнитного состояния фаз механосинтезированных нанокомпозитов Fe-Mn-Ni-C

## А. И. Ульянов, А. А. Чулкина, А. Л. Ульянов, В. Е. Порсев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Аннотация. Методами мёссбауэровской спектроскопии, с привлечением данных рентгеновской дифракции и магнитных измерений, изучены фазовый состав и магнитное состояние фаз нанокомпозитов Fe-Mn-Ni-C на примере модельного сплава (Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>83</sub>C<sub>17</sub> после механохимического синтеза (MC) и последующих отжигов. Установлено, что после MC сплав состоит из аморфной фазы, цементита, незначительного количества  $\chi$ -карбида и феррита. Отжиг при температуре T<sub>ann</sub> = 500 °C приводит к преобразованию аморфной фазы и  $\chi$ -карбида в феррит и парамагнитный цементит, началу формирования аустенита. При T<sub>ann</sub> > 500 °C атомы Mn, выделившиеся из парамагнитного цементита, участвуют в образовании аустенита. После отжига при T<sub>ann</sub> > 700 °C в нанокомпозитах наблюдается цементит с различными значениями температуры Кюри и, следовательно, с различным Coдержанием Mn (при комнатной температуре измерения это парамагнитный и ферромагнитный цементиты). После отжигов при повышенных температурах композит состоит из наноразмерных выделений цементита, связанных парамагнитным аустенитом.

Ключевые слова: карбидостали состава Fe-C-Mn-Ni, механохимический синтез, термообработка, фазовый состав, мёссбауэровская спектроскопия, магнитная восприимчивость, температура Кюри.

⊠ Александр Ульянов e-mail: <u>ulyanov@udman.ru</u>

# Application of Mössbauer Spectroscopy to Comprehensive Investigation of Phase Composition, Phase Magnetic State of Mechanically Synthesized Fe-Mn-Ni-C Nanocomposites

## Aleksandr I. Ulyanov, Alevtina A. Chulkina, Aleksandr L. Ulyanov, Vitaliy E. Porsev

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

Summary. The phase composition and magnetic state of Fe-Mn-Ni-C nanocomposites (mechanochemically synthesized (MS) and subsequently annealed ( $Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})_{83}C_{17}$  model alloy used as an example) were studied using X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. It is established that the as-synthesized alloy consists of an amorphous phase, cementite, insignificant amount of  $\chi$ -carbide, and ferrite. During annealing at the temperature of 500 °C, the amorphous phase and  $\chi$ -carbide transform into ferrite and paramagnetic cementite. The formation of austenite also starts from the annealing temperature of 500 °C. At the same time, the concentration of Mn atoms in paramagnetic cementite increases, which leads to a decrease in its Curie temperature  $T_{c}$  to  $\approx$  -100 °C. At the annealing temperature above 500 °C, the alloying elements are redistributed between the phases. These peculiarities were studied using Mössbauer measurements. In particular, in the range of T<sub>ann</sub> from 500 to 700 °C a part of Mn atoms was found to segregate from the "primary" cementite, i.e. the cementite that formed as a result of MS and subsequent annealing. This caused an increase in the Curie temperature T<sub>C</sub> of the "primary" cementite to room temperature after annealing at 700 °C. It is assumed that segregated from cementite manganese was consumed during the austenite formation. A small amount of "primary" cementite dissolved in austenite after heating the sample above 700 °C for one hour. In this case, the least stable cementite dissolved first. It can be the cementite alloyed with nickel and a small amount of manganese atoms. The subsequent cooling of the alloy leads to the segregation of "secondary" cementite from the austenite. The concentration of manganese atoms in the "secondary" cementite is significantly lower than in the remaining "primary" cementite. After annealing above 700 °C, the "primary" cementite remains in the paramagnetic state at room temperature. "Secondary" cementite is ferromagnetic at room temperature. However, its Mössbauer spectrum has a weak magnetic "splitting", which leads only to some broadening of the doublet in the spectrum of paramagnetic cementite. This fact makes it difficult to process the spectrum correctly. An adequate interpretation of the Mössbauer spectra of the alloy under study requires the additional use of magnetic methods, which can easily detect even a small amount of ferromagnetic phases in alloys.

**Keywords:** Fe-C-Mn-Ni carbide steels, mechanochemical synthesis, heat treatment, phase composition, magnetic susceptibility, Curie temperature, Mössbauer spectroscopy.

Aleksandr Ulyanov, e-mail: <u>ulyanov@udman.ru</u>

## введение

Углеродистые стали и сплавы широко используются В промышленности. Для повышения их прочностных характеристик чаще всего применяют классические методы – легирование и термическую обработку. Однако к значимым прорывам в упрочнении сталей эти методы не приводят. Было установлено, что существенное повышение прочностных характеристик происходит у тех металлов, размер зёрен которых находится в наноразмерном диапазоне [1]. Наноструктурное состояние может быть получено в результате интенсивной пластической деформации металлов и сплавов [2], однако реализация этого метода на массивных изделиях сталкивается с большими техническими проблемами. Намного проще получить наноструктурное состояние сплавов, в том числе на основе железа, методом механического синтеза (МС) исходных порошков в шаровой планетарной мельнице [3-4]. Метод МС удобен ещё и тем, что в результате сплавления смеси порошков и последующего отжига сплава появляется возможность получения нанокомпозита с заданным фазовым составом. Структурно-фазовый анализ сплавов проводят обычно методом рентгеновской дифракции. Однако рентгеновские методы не всегда могут дать полную информацию о неоднородностях распределения легирующих элементов в фазах сплавов. Для адекватного определения фазового состава, степени легирования фаз таких сплавов возникает потребность в использовании дополнительных методов, таких как мёссбауэровская спектроскопия, которая широко используется для изучения фазовых и структурных переходов, ближнего и дальнего порядка твердых растворов, сплавов в процессах их термической обработки, изменения химиического состава, температуры измерений, различных физических воздействий [5-8]. Мёссбауэровская спектроскопия позволяет, с одной стороны, оценивать относительное количество атомов Fe в фазах сплава, а с другой стороны, определять магнитное состояние фаз. Необходимо отметить, что в процессах измерения при комнатной температуре эффект Мёссбауэра успешно работает, если в составе сплава присутствуют парамагнитные и ферромагнитные фазы, температура Кюри (T<sub>C</sub>) которых существенно выше 20 °C, например, феррит. При исследовании магнитных фазовых переходов в многофазных сплавах, содержащих смесь парамагнитных и малого количества ферромагнитных фаз, Т<sub>С</sub> которых близка к температуре возникают трудности. Трудности обусловлены измерения. иногда тем. что в мёссбауэровских спектрах компоненты таких ферромагнитных фаз имеют незначительное магнитное расщепление, которые сложно обнаружить на фоне преобладающей парамагнитной составляющей. Эти трудности можно преодолеть, если мёссбауэровские исследования дополнить магнитными метолами. которые хорошо чувствуют намагниченность даже небольшого количества ферромагнитных фаз в таких сплавах.

Цель данной работы – исследование закономерностей перераспределения легирующих элементов (в частности, Mn), происходящих при отжигах механически сплавленного модельного нанокомпозита состава (Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>83</sub>C<sub>17</sub>. Марганец является и карбидо-, и аустенитообразующим элементом. В результате после механосинтеза и отжигов, при которых происходит перераспределение легирующих элементов, возможно образование как парамагнитных, так и ферромагнитных фаз, в частности легированного цементита с температурой Кюри как выше, так и ниже комнатной температуры. В работе показано, что при большом разнообразии магнитных состояний фаз возникает необходимость комплексного подхода к исследованию фазового состава и легирования фаз изучаемых материалов.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав состава карбидостали (Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>83</sub>C<sub>17</sub> был получен методом механохимического синтеза (MC) смеси порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98 %, никеля и марганца чистотой 99.9 %, графита чистотой 99.99 % в шаровой планетарной мельнице "Pulverisette-7" в течение 16 часов в атмосфере аргона.

Измельчающие тела (сосуды объемом 45 ml и шары диаметром 8 mm) были изготовлены из шарикоподшипниковой стали ШХ15. Порошки подвергались отжигу в течение 1 часа в атмосфере аргона на установке по измерению температурной зависимости относительной магнитной восприимчивости. Скорость нагрева и охлаждения образцов при отжигах составляла 30 °/min.

Мёссбауэровские спектры были сняты на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником  $\gamma$ -излучения  ${}^{57}$ Co(Rh). Ширина 1 и 6 линий калибровочного спектра  $\alpha$ -Fe составляла 0.26 mm/s. Функции распределения сверхтонких магнитных полей P(H) были получены из спектров с помощью обобщенного регуляризованного алгоритма решения обратных задач [9]. Математическая обработка спектров в дискретном представлении проводилась методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта. Спектры были сняты как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота (-196 °C).

Структурно-фазовые исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре Miniflex 600 в СоК<sub>а</sub> излучении. Для определения фазового состава, а также субструктурных параметров (размеров зерен) использовали пакет программ [10].

Температурную зависимость коэрцитивной силы образцов измеряли на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 13 kA/cm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен фазовый состав модельного сплава (Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.10</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>83</sub>C<sub>17</sub> после MC и последующих отжигов, полученный из данных рентгеновской дифракции. После MC композит представляет собой смесь аморфной фазы и цементита, имеется также незначительное количество  $\chi$ -карбида и феррита. В процессе отжигов до 500 °C наблюдается превращение аморфной фазы и  $\chi$ -карбида в цементит и феррит, начинается образование аустенита. При более высоких температурах отжига (вплоть до 800 °C) содержание аустенита интенсивно возрастает, до  $T_{ann} = 700$ °C так же интенсивно снижается содержание феррита. Количество цементита в сплаве, отожженном в интервале температур (500 – 800) °C, изменяется слабо.









Рис. 2. Зависимость среднего размера зёрен 1 – феррита и 2 – цементита от температуры отжига исследуемого композита



На рис. 2 приведены результаты расчета субструктурных параметров (размера зёрен) феррита и цементита из данных рентгеновской дифракции. Видно, что для всех температур отжига вплоть до 800 °C композит сохраняет наноструктурное состояние (размер зерен феррита и цементита менее 100 nm).

Информацию, полученную из рентгеновских измерений, можно дополнить, используя данные мёссбауэровской спектроскопии. Измеренные при комнатной температуре спектры Мёссбауэра нанокомпозита, отожжённого при 500 и 700 °С, приведены на рис. 3. Здесь же представлены результаты разложения спектров на отдельные компоненты (в дискретном представлении) с целью определения доли атомов железа в фазах. Мёссбауэровские параметры фаз, входящих в состав исследуемого композита при различных температурах отжига, приведены в табл. 1. Из рис. 3, а видно, что после отжига при 500 °C в композите присутствуют преимущественно две фазы – феррит (компонента 1) и парамагнитный цементит (компонента 2), в которых находится 41 и 55 % от всех атомов Fe сплава (табл. 1, А) соответственно. В данной модели дискретного разложения предполагается, что спектр парамагнитного цементита состоит из двух компонент, а именно, двух дублетов с широкими (0.5 – 0.7 mm/s) линиями. При математической обработке спектров такая модель учесть наличие всех локальных атомных конфигураций, позволяет возможных обусловленных легированием цементита как атомами Ni, так и атомами Mn. По данным рентгенофазового анализа в сплаве, отожженном при 500 °C, находится около 4 vol. % аустенита (рис. 1). В спектре Мёссбауэра, приведенном на рис. 3, а, одиночной линии, характерной для парамагнитного аустенита, не наблюдается (можно сравнить со спектром образца на рис. 3, b (компонента 4), в котором находится парамагнитный аустенит). В то же время у основания дублета спектра парамагнитного цементита на рис. 3, а имеется некоторое уширение, что может быть обусловлено наличием магниторасщепленной компоненты с малым значением сверхтонкого магнитного поля (компонента 3 со средним полем  $\langle H \rangle = 63 \text{ kOe}$ ).





Fig. 3. Mössbauer spectra of the annealed alloy at temperatures: a) – 500; b) – 700 °C. Components of discrete spectra processing: 1 – ferrite; 2 – paramagnetic cementite; 3 – ferromagnetic austenite; 4 – paramagnetic austenite; 5 – ferromagnetic cementite. The spectra were measured at room temperature Исходя из данных рентгеновской дифракции, эту компоненту можно отнести к легированному ферромагнитному аустениту, содержащему до 4 % от всех атомов Fe, находящихся в обсуждаемом сплаве (табл. 1, А). Таким образом, после отжига при 500 °C нанокомпозит состоит в основном из выделений феррита и парамагнитного цементита, а также небольшого количества слабомагнитного легированного аустенита.

С повышением температуры отжига до 700 °С содержание феррита в нанокомпозите по рентгеновским (рис. 1) и мёссбауэровким (рис. 3, табл. 1, А) данным уменьшается практически до нулевых значений. В парамагнитном цементите содержание атомов Fe с увеличением T<sub>ann</sub> в интервале от 500 до 700 °C возрастает более чем на 20 % (табл. 1, А). В то же время, по данным рис. 1, объемное содержание данной фазы после отжига в этом интервале температур почти не изменяется. Сложившуюся ситуацию можно объяснить перераспределением легирующих элементов (в частности марганца) между фазами в процессе отжигов. Марганец является как карбидообразующим, так и аустенитообразующим элементом. Поэтому некоторая часть атомов Mn может выйти из цементита и принять участие в формировании аустенита. Подтвердить высказанное предположение можно по оценкам содержания атомов марганца в решетке цементита магнитными методами, например, по измерению температуры Кюри Т<sub>С</sub> цементита. Известно [11], что с повышением содержания марганца T<sub>C</sub> цементита понижается. По мёссбауэровским данным (табл. 1, А) цементит в отожжённых сплавах при комнатной температуре является парамагнетиком. Это означает, что  $T_{C}$  цементита находится в области температур измерения ниже комнатной. Данное предположение можно подтвердить мёссбауэровскими исследованиями, проведёнными при низких температурах измерений.

	Парамагнитные фазы / Paramagnetic phases							Ферромагнитные фазы / Ferromagnetic phases					
T <sub>ann</sub> , °C	aycтенит austenite		цементит / cementite					<b>ферри</b> т / ferrite			аустенит и/или цементит		
			dublet 1		dublet 2			<b>4</b> • <b>pp</b> ···· <i>i</i> ······			austenite and/or cementite		
	IS, mm/s	S, %	IS, mm/c	QS, MM/S	IS, mm/s	QS, mm/s	S, %	⟨H⟩, kOe	$\Gamma_{1,6},mm/s$	S, %	⟨H⟩, kOe	$\Gamma_{1,6}$ mm/s	S, %
А. Температура измерений – комнатная / Room temperature measurements													
500	-	-	0.19	0.48	0.18	0.22	55	336	0.39	41	63	0.40	4
700	-0.14	29	0.18	0.49	0.19	0.22	68	-	-	-	64	0.35	3
800	-0.14	36	0.18	0.48	0.18	0.22	62	-	-	-	58	0.36	2
В. Температура измерений T = -196 °C / Measurement temperature T = -196 °C													
500	-	-	-	-	-	-	-	337	0.47	37	176	1.1	63
700	-0.07	32	-	-	-	-	-	-	-	-	186	1.0	68
800	-0.07	41	-	-	-	-	-	-	-	-	183	1.0	59

 Таблица 1. Мёссбауэровские параметры\* компонент спектров при различных температурах отжига

 Table 1. Mössbauer parameters\* of the spectral components at different annealing temperatures

\* IS – изомерный сдвиг (the isomeric shift),

QS – квадрупольное расщепление (quadrupole splitting),

 $\Gamma_{1,6}$  – ширина 1 и 6 линии (widths of lines 1 and 6),

S – доля атомов железа в фазе (fraction of iron atoms in the phase),

**(H)** – среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах <sup>57</sup>Fe (average hyperfine magnetic field per <sup>57</sup>Fe nuclei)

На рис. 4 представлены измеренные при температуре (-196) °С мёссбауэровские спектры образцов исследуемого нанокомпозита, отожжённых при 500 и 700 °С, и функции P(H) спектров, отражающие распределение сверхтонких магнитных полей на ядрах изотопов <sup>57</sup>Fe. Поскольку в составе образца, отожженного при 500 °С, находится несколько ферромагнитных фаз, то обсуждение спектров удобнее проводить исходя из анализа их функций P(H). Кроме того, обработка спектров проводилась также дискретным

методом, результаты которой приведены в табл. 1, В. Феррит (компонента 1) отражается на рис. 4, *а* кривой в виде интенсивного пика в поле H = 337 kOe. После отжига 500 °C в феррите содержится 37 % от общего количества атомов Fe сплава. Легированный в основном марганцем цементит в процессе охлаждения до T = (-196) °C переходит в ферромагнитное состояние и его функция P(H) лежит в широкой области полей H от  $\approx 60$  до 230 kOe (рис. 4, a, b). Как было показано выше, после отжига при 500 °C при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии находилось также небольшое количество аустенита этого образца. Поэтому компонента 2 мёссбауэровского спектра на рис. 4, а отражает смесь двух ферромагнитных фаз – цементита и аустенита, в которых находится 63 % атомов Fe (табл. 1, В). По работе [12] функция P(H) ферромагнитного легированного Ni аустенита может находиться в широком интервале магнитных полей вплоть до 300 kOe. Поэтому функции Р(Н) ферромагнитных цементита и аустенита, измеренные при температуре (-196) °C, перекрываются (рис. 4, *a*) и разделение их на мёссбауэровских спектрах не представляется возможным. Таким образом, при температуре измерения T = (-196) °C нанокомпозит после отжига при 500 °C состоит из смеси ферромагнитных фаз – феррита, цементита и аустенита.



Рис. 4. Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей Р(H) исследуемого нанокомпозита после отжига при температурах: *a*) – 500; *b*) – 700 °C. Компоненты дискретной обработки: 1 – феррит; 2 – смесь ферромагнитных фаз (цементита и небольшого количества аустенита); 3 – ферромагнитный цементит; 4 – парамагнитный аустенит. Спектры сняты при T = (-196) °C

Fig. 4. Mössbauer spectra and distribution functions of hyperfine magnetic fields P(H) of the studied nanocomposite after annealing at temperatures: a) -500; b) -700 °C. Components of discrete processing: 1 – ferrite; 2 – a mixture of ferromagnetic phases (cementite and small amount of austenite), 3 – ferromagnetic cementite; 4 – paramagnetic austenite. The spectra were measured at T = (-196) °C

После отжига при 700 °C в составе образца находится две фазы – ферромагнитный цементит (компонента 3 (рис. 4, *b*), табл. 1, В) и парамагнитный аустенит (компонента 4 (рис. 4, *b*), табл. 1, В). Функция P(H) парамагнитного аустенита имеет максимум вблизи поля  $H \approx 0$  kOe (рис. 4, *b*). Аналогичные результаты получены также для образцов сплава, отожженного при 800 °C (табл. 1). Из мёссбауэровских данных следует, что температура Кюри цементита в образцах, отожжённых во всем исследованном диапазоне  $T_{ann}$ , не бывает ниже T = (-196) °C.

В данной работе температуру Кюри цементита находили из температурных зависимостей коэрцитивной силы H<sub>c</sub>(T) образцов композита, измеряя их H<sub>c</sub> при различных температурах в интервале от комнатной температуры и до температуры жидкого азота T = (-196) °C. Значение  $T_C$  цементита определяли по температуре минимума кривых  $H_c(T)$ [13]. На рис. 5 приведены указанные зависимости, на которых коэрцитивная сила представлена в относительных единицах. При этом текущее значение H<sub>c</sub> каждого образца было поделено на величину H<sub>cT</sub>, то есть H<sub>c</sub> этого же образца, измеренную при температуре T = (-196) °C. Для наглядности зависимости по мере повышения Т<sub>апп</sub> образцов смещены вдоль оси коэрцитивной силы. Масштаб всех зависимостей H<sub>c</sub>(T) одинаков. Вертикальные стрелки у кривых показывают оценочное значение температуры Кюри цементита образцов нанокомпозита. Видно, что у образцов, отожженных в интервале T<sub>ann</sub> до 500 °C, наблюдается уменьшение  $T_{C}$  цементита (кривые 1 - 3), обусловленное как дополнительным легированием его марганцем, находящимся в большом количестве в виде сегрегаций по границам зерен, возможным уходом никеля из цементита. В результате отжигов так и при T<sub>ann</sub> = (500 – 700) °C температура Кюри цементита возрастает (кривые 3 – 5), что означает снижение в нем содержания марганца. Полученные данные магнитных измерений подтверждают предположение о том, что некоторая часть атомов марганца при отжигах с  $T_{ann} > 500 \ ^{\circ}C$  уходит из цементита на формирование аустенита.



Рис. 5. Температурные зависимости относительных значений коэрцитивной силы нанокомпозитов, снятые после отжига образцов при температурах: 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700; 6 – 750; 7 – 800 °C

Fig. 5. Temperature dependences of the relative values of the coercive force of nanocomposites measured after annealing the samples at temperatures: 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700; 6 – 750; 7 – 800 °C

Известно, что в процессе нагрева до повышенных температур отжига, а также часовой выдержки при этих температурах, часть цементита может растворяться в аустените [14]. Растворяется в первую очередь наименее стабильный, то есть легированный никелем

(и небольшим количеством марганца) цементит. При этом концентрация Mn в оставшейся части "первичного", то есть полученного в процессе MC и отжигов, цементита повышается. Это приводит к понижению  $T_C$  первичного цементита по мере увеличения его  $T_{ann}$  (рис. 5, кривые 5 – 7). Часть атомов марганца из растворенного цементита идет на образование аустенита. При охлаждении из аустенита выделяется избыточный ("вторичный") цементит, содержание Mn в котором ниже, а  $T_C$  – выше, чем у "первичного" цементита. Его  $T_C$  может находиться уже в области положительных T.

Для определения Т<sub>с</sub> фаз в области положительных температур измерений удобно использовать метод температурной зависимости магнитной восприимчивости у, в котором  $T_{C}$  оценивается по температуре максимумов на кривых  $\chi(T)$  [13]. На рис. 6 приведены кривые охлаждения температурных зависимостей относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{20}(T)$  композита после часового отжига при  $T_{ann} = (600 - 800)^{\circ}C$ , где  $\chi$  – значение восприимчивости при температуре измерения, а  $\chi_{20}$  – значение восприимчивости при температуре 20 °С, полученное в процессе нагрева от начальной температуры. При этом на кривых охлаждения  $\chi/\chi_{20}(T)$  образцов, отожженных при  $T_{ann} < 700$  °C, максимумов, характеризующих Т<sub>С</sub> цементита, не наблюдается. Так, например, плавный подъем кривой 1  $(T_{ann} = 600 \text{ °C})$ , начинающийся при T  $\approx 100 \text{ °C}$ , свидетельствует, во-первых, о приближении температуры измерения к точке Кюри цементита, которая находится в области температур ниже комнатной, а во-вторых, о неоднородном легировании цементита. На зависимостях  $\chi/\chi_{20}(T)$  образцов, отожженных при T<sub>ann</sub>  $\geq$  700 °C, формируются максимумы при T < 100 °C, свидетельствующие о появлении в образцах ферромагнитной фазы, Т<sub>С</sub> которой находится вблизи комнатной температуры. Содержание этой фазы невелико. По мёссбауэровским данным, в ней содержится 2-3% от всех атомов Fe, находящихся в сплаве (табл. 1, A). Такой фазой является, скорее всего, "вторичный" цементит, температура Кюри которого повышается с ростом T<sub>ann</sub>, что свидетельствует о понижении легирования цементита марганцем.





Fig. 6. Curves of the relative magnetic susceptibility  $\chi/\chi_{20}$  depending on the measurement temperature T, measured during cooling of the samples of the studied composite after annealing for 1 h at temperatures: 1 - 600, 2 - 700, 3 - 750, 4 - 800 °C

Дополнительным доказательством принадлежности наблюдаемых максимумов на зависимостях  $\chi/\chi_{20}(T)$  к цементиту может служить измеренная при комнатной температуре зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от  $T_{ann}$  образцов, отожженных при повышенных температурах (рис. 7). Известно [13], что  $H_c$  ферромагнитного цементита находится в сильной зависимости от степени легирования его Mn – по мере легирования марганцем  $H_c$  цементита понижается.

Из рис. 7 видно, что с увеличением  $T_{ann}$  в интервале от 700 до 800 °C  $H_c$  нанокомпозита, значение которой определяется лишь неизвестной ферромагнитной фазой, как и ожидалось, возрастает. Таким образом, магнитные измерения доказывают, что ферромагнитная фаза, появляющаяся в результате отжигов при  $T_{ann} \ge 700$  °C, действительно является "вторичным" цементитом.



Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы H<sub>c</sub> от повышенных температур отжига T<sub>апп</sub> образцов нанокомпозита, измеренная при комнатной температуре

Fig. 7. Dependence of the coercive force Hc on elevated annealing temperatures T<sub>ann</sub> of nanocomposite samples (room temperature measurements)

Даже небольшой объем ферромагнитной фазы находит отражение на мёссбауэровских исследуемых нанокомпозитов. В спектрах образцов, спектрах отожженных при  $T_{ann} \ge 700$  °C (например, рис. 3, *b*), в интервале скоростей от -1 до +1 mm/s можно магниторасщепленную компоненту, которую следует выделить трактовать, как формирование "вторичного" цементита с малым значением сверхтонкого магнитного поля (H) (табл. 1, А). Таким образом, комплексные исследования помогают установить более точную расшифровку мёссбауэровских спектров, а, следовательно, получить наиболее полную информацию о фазовом составе, легировании и магнитном состоянии фаз исследуемых материалов.

## выводы

1. Методами рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений исследован фазовый состав и магнитное состояние фаз нанокомпозита (Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>83</sub>C<sub>17</sub> после механосинтеза и последующих отжигов, а также перераспределение легирующих элементов (Mn) между фазами в процессе термообработки.

2. Установлено, что после отжига при 500 °С композит представляет собой смесь наноразмерных фаз – парамагнитного цементита и феррита.

3. Показано, что при отжиге нанокомпозита до 500 °С происходит обогащение цементита атомами Mn, а при отжигах при температуре выше 500 °С атомы Mn выделяются из цементита. Предполагается, что выделившийся из цементита марганец идёт на образование аустенита.

4. В процессе охлаждения после отжигов при T<sub>ann</sub> > 700 °C из аустенита нанокомпозита выделяется "вторичный" цементит, содержание Mn в котором существенно меньше, чем в парамагнитном "первичном" цементите, в результате чего "вторичный" цементит находится в ферромагнитном состоянии.

5. После отжига при 800 °C сплав  $(Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})_{83}C_{17}$  представляет собой нанокомпозит, состоящий из связующей фазы – парамагнитного аустенита, в котором размещены наноразмерные выделения твёрдой фазы – в основном парамагнитного, а также в небольшом количестве ферромагнитного цементита.

6. Показано, что для адекватной расшифровки мессбауэровских спектров исследуемых материалов с комплексом магнитных (парамагнитное и ферромагнитное) состояний фаз целесообразно использовать, наряду с данными рентгеновской дифракции, также результаты магнитных измерений. Помощь в этом вопросе могут оказать такие магнитные характеристики образцов, как коэрцитивная сила, магнитная восприимчивость, температура Кюри и другие.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема № 121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки РФ в рамках Федеральной целевой программы (Уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035).

The work has been carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. 121030100003-7) using the equipment of Core shared research facilities "Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples" of UdmFRC UB RAS (Unique project identifier - RFMEFI62119X0035).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**1.** Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 416 с.

**2.** Валиев Р.З., Александров И. В. Объёмные нанокристаллические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 398 с.

**3.** Chen Y. Z., Herz A., Li Y. J., Borchers C., Choi P., Raabe D., Kirchheim R. Nanocrystalline Fe-C alloys produced by ball milling of iron and graphite // Acta Materialia, 2013, vol. 61, no. 9, pp. 3172-3185. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.006

4. Елсуков Е. П., Дорофеев Г. А., Фомин В. М., Коныгин Г. Н., Загайнов А. В., Маратканова А. Н. Механически сплавленные порошки Fe(100-x)C(x); x = 5-25 ат.%. 1. Структура, фазовый состав и температурная стабильность // Физика металлов и металловедение. 2002. T. 94, № 4. С. 43-54.

5. Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра. Принципы и применение. Пер. с англ. А.М. Афанасьева. М.: Мир, 1966. 172 с.

**6.** Литвинов В. С., Каракишев С. Д., Овчинников В. В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982. 144 с.

7. Овчинников В. В. Мёссбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 256 с.

8. Литвинов В. С., Литвинов А. В. Мёссбауэровская спектроскопия в металлофизике. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 130 с.

#### REFERENCES

1. Gusev A. I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostruc tures, nanotechnologies]. Moscow: FIZMATLIT Publ., 2009. 416 p.

**2.** Valiyev R. Z., Aleksandrov I. V. *Ob"yomnyye nanokristallicheskiye materialy: polucheniye, struktura i svoystva* [Bulk nanocrystalline materials: preparation, structure and properties]. Moscow: IKTS "Akademkniga" Publ., 2007. 398 p.

**3.** Chen Y. Z., Herz A., Li Y. J., Borchers C., Choi P., Raabe D., Kirchheim R. Nanocrystalline Fe-C alloys produced by ball milling of iron and graphite. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 9, pp. 3172-3185. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.006

**4.** Elsukov E. P., Dorofeev G. A., Fomin V. M., Konygin G. N., Zagainov A. V., Maratkanova A. N. Mechanically alloyed Fe(100-x)C(x) (x = 5-25 at.%) powders: 1. Structure, phase composition, and temperature stability. *The Physics of Metals and Metallography*, 2002, vol. 94, no. 4, pp. 356-366.

**5.** Wertheim G. K. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1964.

**6.** Litvin ov V. S., Karakishev S. D., Ovchinnikov V. V. *Yadernaya gamma-rezonansnaya spektroskopiya splavov* [Nuclear gamma-resonance spectroscopy of alloys]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1982. 144 p.

7. Ovchinnikov V. V. *Mossbauerovskiye metody analiza atomnoy i magnitnoy struktury splavov* [Mössbauer methods for the analysis of the atomic and magnetic structure of alloys]. Moscow: FIZMATLIT Publ., 2002. 256 p.

**8.** Litvinov V. S., Litvinov A. V. *Mossbauerovskaya spektroskopiya v metallofizike* [Mössbauer spectroscopy in metal physics]. Ekaterinburg: USTU-UPI Publ., 2007. 130 p.

9. Voronina E. V., Ershov N. V., Ageev A. L., Babanov Yu. A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mossbauer spectroscopy // Physica Status Solidi B, 1990, vol. 160, no. 2, pp. 625-634. https://doi.org/10.1002/pssb.2221600223

**10.** Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16-19.

**11.** Brück E. Magnetocaloric Refrigeration at Ambient Temperature // In: Handbook of Magnetic Materials. Buschow K.H.J. (Ed.). North-Holland. Amsterdam: Elsevier, 2008, vol. 17, chapter 4, pp. 235-291. https://doi.org/10.1016/S1567-2719(07)17004-9

12. Шабашов В. А., Сагарадзе В. В., Литвинов А. В., Заматовский А.Е. Релаксация структуры Fe-Ni сплавов при индуцированном мегапластической деформацией механическом сплавлении // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116, № 9. С. 918-927. <u>https://doi.org/10.7868/S0015323015090156</u>

**13.** Ульянов А. И., Чулкина А. А., Волков В. А., Елсуков Е. П., Загайнов А. В., Протасов А. В., Зыкина И. А. Структурное состояние и магнитные свойства легированного марганцем цементита // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113, № 12. С. 1201-1213.

14. Смирнов М. А., Счастливцев В. М., Журавлев Л. Г. Основы термической обработки сталей. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 1999. 495 с.

**9.** Voronina E. V., Ershov N. V., Ageev A. L., Babanov Yu. A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mossbauer spectroscopy. *Physica Status Solidi B*, 1990, vol. 160, no. 2, pp. 625-634. https://doi.org/10.1002/pssb.2221600223

**10.** Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal Science and Heat Treatment*, 2000, vol. 42, no. 7-8, pp. 309-313. https://doi.org/10.1007/bf02471306

**11.** Bruck E. Magnetocaloric Refrigeration at Ambient Temperature. In: *Handbook of Magnetic Materials*. Buschow K.H.J. (Ed.). North-Holland. Amsterdam: Elsevier, 2008, vol. 17, chapter 4, pp. 235-291. https://doi.org/10.1016/S1567-2719(07)17004-9

**12.** Shabashov V. A., Sagaradze V. V., Litvinov A. V., Zamatovskii A. E. Relaxation of the structure of Fe-Ni alloys during mechanical alloying induced by severe plastic deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 9, pp. 869-878. <u>https://doi.org/10.1134/S0031918X1509015X</u>

**13.** Ul'yanov A. I., Chulkina A. A., Volkov V. A., Elsukov E. P., Zagainov A. V., Protasov A. V., Zykina I. A. Structural state and magnetic properties of cementite alloyed with manganese. *The Physics of Metals and Metallography*, 2012, vol. 113, no. 12, pp. 1134-1145. <u>https://doi.org/10.1134/S0031918X12120137</u>

14. Smirnov M. A., Schastlivtsev V. M., Zhuravlev L. G. *Osnovy termicheskoy obrabotki staley* [Fundamentals of heat treatment of steels]. Ekaterinburg: IPM UB RAN Publ., 1999. 495 p.

Поступила 17.01.2023; после доработки 03.02.2023; принята к опубликованию 10.02.2023 Received January 17, 2023; received in revised form February 3, 2023; accepted February 10, 2023

#### Информация об авторах

**Ульянов Александр Иванович**, доктор технических наук, главный научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

**Чулкина Алевтина Антониновна**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

Ульянов Александр Леонидович, кандидат физикоматематических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация, e-mail: <u>ulyanov@udman.ru</u>

Порсев Виталий Евгеньевич, кандидат физикоматематических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация

#### Information about the authors

Aleksandr I. Ulyanov, Dr. Sci. (Ing.), Chief Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation

*Alevtina A. Chulkina*, Cand. Sci. (Ing.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation

Aleksandr L. Ulyanov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation e-mail: ulyanov@udman.ru

Vitaliy E. Porsev, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation