

## ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННОГО СПЛАВА $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{M}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$ , ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ СТАЛИ 20Х13 И ГРАФИТА

ВОЛКОВ В. А., ЧУЛКИНА А. А., УЛЬЯНОВ А. Л., ЗАГАЙНОВ А. В.

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

**АННОТАЦИЯ.** Порошковый сплав состава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{M}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$  (М-примеси) получали механосинтезом смеси порошков стали 20Х13 и графита. Исследовали процессы формирования фазового состава сплава при механосинтезе и последующих отжигах. Было показано, что при механосинтезе происходит последовательное образование аморфной фазы и цементита вместе с небольшим количеством карбида  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . После отжигов выше 400 °С аморфная фаза кристаллизуется с образованием тех же карбидных фаз. Отжиги при 400 и 500 °С приводят, дополнительно, к образованию карбида  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . После отжигов при 600 и 700 °С сохраняется только цементит и 6-7 ат. % феррита. Независимо от времени механосплавления и температур отжигов в сплаве не наблюдается признаков неоднородности цементита по содержанию хрома. Механосплавление не приводит к перераспределению хрома между образующимися фазами.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Механосплавление, которое также можно назвать механосинтезом (МС) является одним из наиболее эффективных способов получения сплавов. Этим методом можно получать состояния недостижимые при обычных металлургических способах сплавления. Основные этапы механосплавления можно представить в следующем виде. На первом этапе происходит механическое перемешивание с одновременным многократным разрушением и свариванием частиц порошков. Образуются новые порошковые частицы в виде тонкого конгломерата исходных фаз. Диспергирование, деформирование и сваривание исходных составляющих приводит к значительному увеличению площади межфазных границ, формируется нанокристаллическая структура. На этом этапе большую роль в сплавлении приобретают механизмы деформационного переноса атомов компонентов через границы фаз. Проблема перераспределения элементов при механосплавлении остается одной из наиболее актуальных. Это связано с тем, что в большинстве случаев процессы сплавления компонентов происходят при относительно низких температурах, когда обычные диффузионные процессы заторможены и в дело вступают другие, мало изученные механизмы массопереноса. Избыточная энергия, накопленная материалом при деформировании и атомном перемешивании компонентов, служит движущей силой для фазовых превращений: образуются новые фазы, в том числе аморфная [1 – 3].

Одной из систем, в которой процессы механосплавления изучены достаточно подробно, является система Fe-C [4, 5]. Было установлено, что на начальных этапах сплавления в этой системе формируется нанокристаллическое состояние феррита с неравновесными границами, на которых сегрегирует углерод. После достижения минимального размера зерна и насыщения сегрегаций углеродом образуется аморфная фаза, на основе которой затем образуется цементит и другие карбиды. На заключительной стадии устанавливается динамическое равновесие феррита, цементита и аморфной фазы [6].

Ранее коллективом авторов данной работы механосинтезом получались легированные Cr сплавы на основе системы Fe-C с составами соответствующими формуле  $\text{Fe}_{(75-x)}\text{Cr}_x\text{C}_{25}$ , где  $x = 1 - 10$  ат. %. Сплавление проводилось на основе индивидуальных порошков Fe, Cr и графита [7, 8]. Было обнаружено, что основными продуктами механосплавления являются цементит и аморфная фаза. При этом по содержанию хрома эти фазы существенно

различались. Поскольку цементит в процессе сплавления образуется на основе аморфной фазы, их составы должны быть связаны. Поэтому возник вопрос о причинах различия фаз по содержанию хрома. Такое различие могло возникнуть либо за счет исходной неоднородности порошковой смеси использованной для помола, либо эта неоднородность могла образоваться вследствие процессов массопереноса при механосплавлении. Литературные данные допускают возможность обоих вариантов. Так, в работе [9] исследовались процессы механосплавления в системе Fe-Cr. Было показано, что при содержании Cr до 30 ат. % сплавление происходит преимущественно за счет растворения Cr в железе. Неоднородность сплавов, вызванная исходной неоднородностью порошковой смеси, сохраняется в течение длительного времени. С другой стороны, даже в случае помола порошка исходно однородно сплава Fe-Cr, твердый раствор оказывается неустойчивым и проявляет склонность к распаду [10, 11]. После отжига амплитуда неоднородности состава достигает 10 ат. %. Причины неоднородности фаз по содержанию Cr в МС сплавах  $Fe_{(75-x)}Cr_xC_{25}$ , обнаруженной в работах [7, 8], остались не до конца выясненными. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности образования цементита и аморфной фазы с различным содержанием Cr при использовании для МС в качестве прекурсоров не индивидуальных порошков Fe, Cr и графита, а порошков готового однородного твердого раствора Fe(Cr) и графита. В случае обнаружения неоднородности это стало бы свидетельством перераспределения хрома и железа за счет механизмов массопереноса в условиях МС, в обратном случае – свидетельством того, что неоднородность цементита в работах [7, 8] была связана с неоднородностью исходной смеси.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическое сплавление порошков проводили в шаровой планетарной мельнице “Pulverisette-7” в атмосфере аргона в течение 4, 8 и 16 ч. Соотношение массы шаров к массе загружаемого порошка составляло 7:1. Намол железа от мелющих тел не превышал 5 – 6 %. Отжиг полученных порошковых сплавов проводили в атмосфере аргона. Для механосплавления использовали исходные смеси порошков стали 20X13 и графита. Сталь 20X13 имела состав: Fe – основа; Cr – 11,9 мас.%; Mn – 0,4 мас.%; Ni – 0,3 мас.%; Mo – 0,007 мас.%; C – 0,22 мас.%; S – 0,02 мас.%; P – 0,025 мас.%. Фазовый состав стали 20X13 в отожженном состоянии был представлен ферритом (96 об.%) и карбидом  $(Fe,Cr)_{23}C_6$  (4 об.%). После закалки сталь состояла только из легированного хромом феррита. Состав смеси порошков стали 20X13 и графита, приготовленной для сплавления, соответствовал формуле  $(Fe_{0,866}Cr_{0,127}M_{0,007})_{75}C_{25}$ , где M – сумма легирующих элементов (Mn, Ni, Mo) и примесей (S, P). Для исследования структурно-фазового состояния сплавов использовали методы: рентгеновской дифракции (дифрактометр Miniflex-600, фильтрованное излучение Co-K $\alpha$ ); мессбауэровской спектроскопии (спектрометр SM2201DR, источник Co<sup>57</sup>); измерения температурных зависимостей 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

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные от порошков сплава  $(Fe_{0,866}Cr_{0,127}M_{0,007})_{75}C_{25}$  после различных времен механосинтеза. После 4 часов МС на дифрактограммах обнаруживается присутствие феррита  $\alpha$ -Fe(Cr) и аморфной фазы. В феррите кроме хрома растворены также другие легирующие элементы и углерод. Феррит проявляется уширенными за счет деформирования линиями характерными для ОЦК-фазы, а аморфная фаза – в виде наплыва в основании линии (110) феррита. Обнаруживаются также признаки линий карбидных фаз  $(Fe,Cr)_3C$  и  $(Fe,Cr)_5C_2$ . После 8 и 16 часов МС линии карбидных фаз существенно усиливаются, линии феррита уменьшаются и после 16 часов практически исчезают. После 16 часов МС фазовый состав приближается к стационарному состоянию и вид дифрактограмм меняется мало [4, 5].

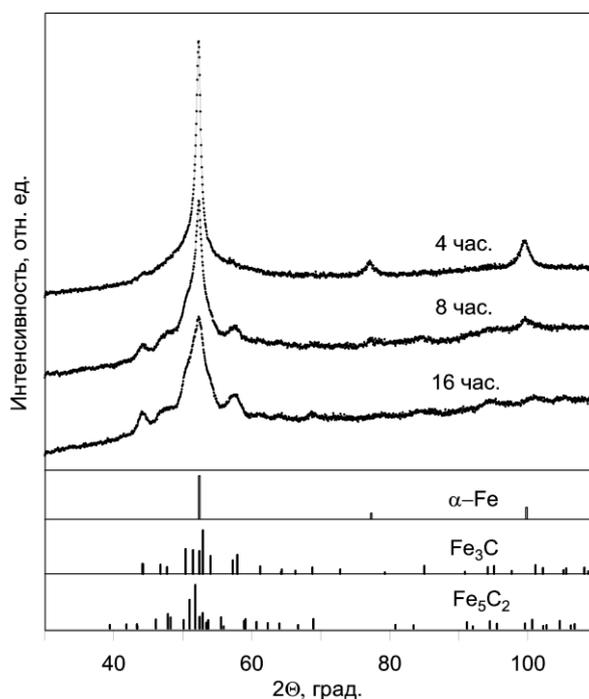


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{Mn}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$  после различных времен МС

Изменения в составе фаз после МС в течение различного времени, а также после отжигов МС сплавов при температурах от 300 до 700 °С в течение 1 часа отражены в таблице. После 4 часов МС основными фазами являются феррит и аморфная фаза. Количество аморфной фазы наибольшее среди представленных образцов. При увеличении времени МС за счет взаимодействия феррита и углерода образуются новые порции аморфной фазы, а происходящая одновременно ее частичная кристаллизация снижает содержание этой фазы и приводит к увеличению количества карбидов  $\text{Fe}(\text{Cr})_3\text{C}$  и  $\text{Fe}(\text{Cr})_5\text{C}_2$ . Содержание углерода в сплаве соответствует содержанию углерода в цементите. Поэтому при длительных временах МС эта фаза преобладает, а количество других фаз уменьшается.

Таблица

Результаты рентгенофазового анализа образцов сплава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{Mn}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$  после различных времен МС и отжигов

Время МС, ч	Отжиг, °С	Содержание фаз, об. %				
		$\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$	$\text{Fe}(\text{Cr})_3\text{C}$	$\text{Fe}(\text{Cr})_5\text{C}_2$	Аморфная фаза	$\text{Fe}(\text{Cr})_7\text{C}_3$
4	нет	21	5,1	10	63	
	300	22,9	13,8	13,0	50,3	
	400	22	57	6		14
	500	14	68			18
	700	6	94			
8	нет	7	28	9	55	
	300	11	30	12	46	
	400	12	73	7		9
	500	6,9	81,0	0	0	12,1
	700	7	93,0			
16	нет	4,1	45,7	2,3	47,9	
	300	4,9	48,4	6,0	40,7	
	400	5	88	7		
	500	4	94	0		2
	700	6	94			

Отжиги приводят к кристаллизации аморфной фазы. После 300 °С кристаллизуется лишь небольшая ее часть, а после 400 °С происходит полная кристаллизация. В результате кристаллизации аморфной фазы образуется цементит, карбид  $\text{Fe}(\text{Cr})_5\text{C}_2$  и небольшое количество феррита. По мере увеличения температуры отжига количество карбида  $\text{Fe}(\text{Cr})_5\text{C}_2$  уменьшается и после 500 °С он исчезает полностью. Вместе с тем, после отжигов при 400 и 500 °С происходит образование карбида  $\text{Fe}(\text{Cr})_7\text{C}_3$ . Количество карбида  $\text{Fe}(\text{Cr})_7\text{C}_3$  наиболее велико в образцах полученных МС в течение 4 ч и практически не выявляется в образцах полученных после 16 часов МС. Уменьшение количества фазы при увеличении времени МС наблюдается и для карбида  $\text{Fe}(\text{Cr})_5\text{C}_2$ . Образование карбидов с более высоким по сравнению с цементитом содержанием углерода можно объяснить тем, что после малых времен механо-сплавления имеет место сильная неоднородность состава сплавов по углероду. В местах с высокой концентрацией углерода, как при МС, так и при отжигах, образуются более высокоуглеродистые карбиды. После отжига при 700 °С сплавы приходят в равновесное состояние, в этом состоянии сохраняется только цементит и небольшое количество феррита.

Более детальную информацию о состоянии фаз после МС и отжигов, можно получить из данных мессбауэровской спектроскопии. Этот метод позволяет не только устанавливать наличие фаз, но также получать информацию о локальных состояниях атомов железа в них. На рис. 2 приведены мессбауэровский спектр, снятый при комнатной температуре, и распределение сверхтонких полей  $P(H)$ , полученное из этого спектра, для стали 20Х13 в отожженном состоянии. Основной объем (96 %) стали занимает легированный феррит с концентрацией Cr порядка 12 ат.%. Поэтому мессбауэровский спектр представлен, в основном, набором секстетов от атомов железа в решетке феррита с различным количеством атомов Cr в ближайшем окружении.

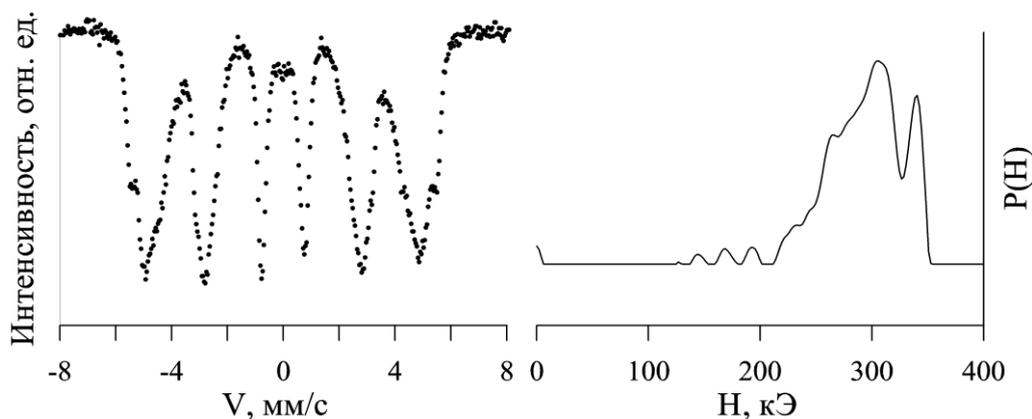
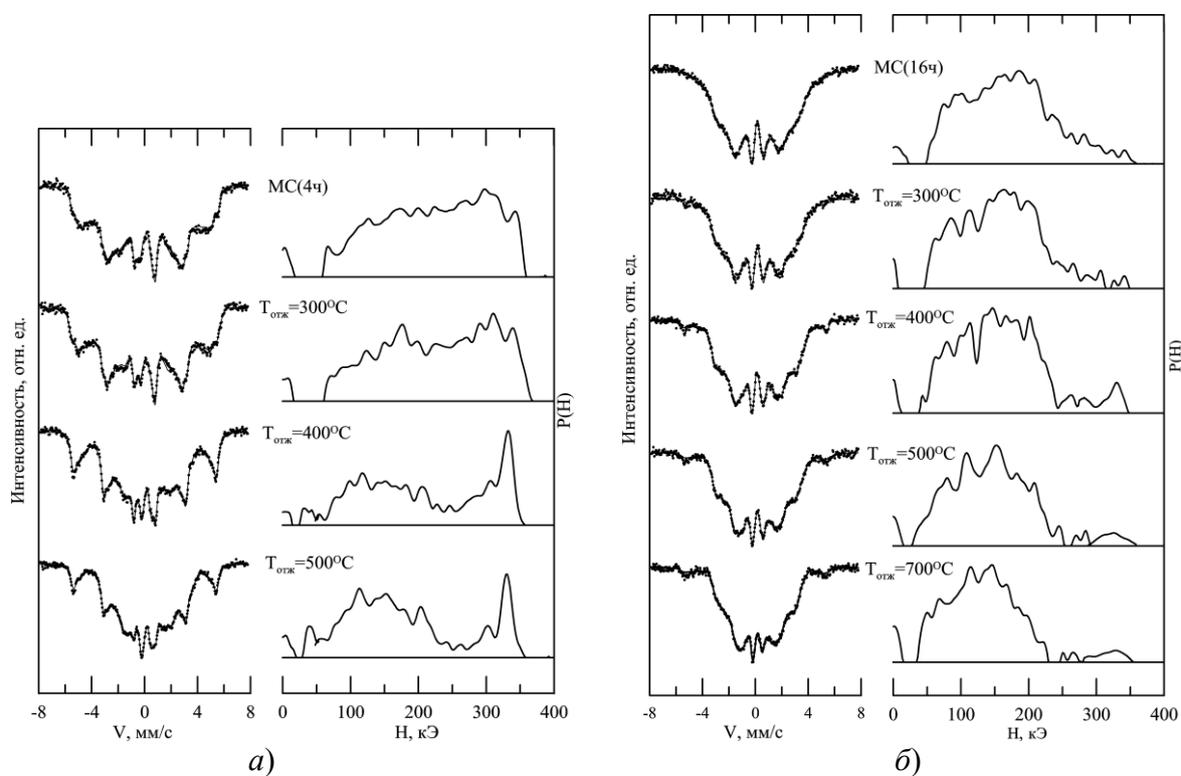


Рис. 2. Мессбауэровские спектры и распределение  $P(H)$  для стали 20Х13 в отожженном состоянии

На распределении  $P(H)$  виден пик при 330 кЭ от атомов железа, в ближайшем окружении которых нет атомов Cr, более высокий второй пик при 310 кЭ от атомов железа с одним атомом Cr в ближайшем окружении и убывающие с уменьшением поля вклады в интервале от 215 до 280 кЭ от атомов железа в феррите с другими конфигурациями соседних атомов. В интервале полей 140 – 200 кЭ имеется набор слабых пиков, которые можно связать с присутствием в составе стали карбида  $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ .

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры и распределения сверхтонких полей  $P(H)$  для сплава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{Mn}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$  после 4 и 16 часов МС, а также после их отжигов при температурах от 300 до 700 °С с выдержкой 1 час. Спектры снимались при температуре жидкого азота. Линии спектров механосинтезированных сплавов в значительной степени сливаются за счет присутствия большого количества фаз, легирования, искажений в структуре и присутствия аморфной фазы. Эти спектры слишком сложны для детального анализа, однако построенные на их основе распределения сверхтонких полей  $P(H)$  атомов железа позволяют делать определенные выводы о состоянии фаз.

Наиболее простым для анализа является распределение  $P(H)$  для сплава, полученного МС в течение 16 часов и подвергнутого отжигу при температуре  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3, б). В составе образца сохраняются только цементит и небольшое количество феррита. Вклады этих фаз на распределении  $P(H)$  разделяются. Феррит представлен группой слабых пиков в области  $250 - 350\text{ кЭ}$ , а цементит – большим пиком сложной формы в области полей  $40 - 220\text{ кЭ}$ .



**Рис. 3. Мессбауэровские спектры и распределения  $P(H)$  для сплава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{M}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$  после 4 (а) и 16 часов (б) механосплавления и отжигов**

Значительно более сложными для анализа являются распределения  $P(H)$  для образцов, в которых одновременно присутствуют цементит и аморфная фаза. Так, после 16 часов МС сплав почти полностью состоит из этих фаз. Вклады фаз в распределение  $P(H)$  сильно перекрываются. В эту же область вносит свой вклад и карбид  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ . Полностью разделить вклады фаз не представляется возможным. Имеется лишь небольшой участок в диапазоне  $230 - 300\text{ кЭ}$ , на котором вклад аморфной фазы преобладает. По этому участку можно судить о превращениях аморфной фазы при отжигах.

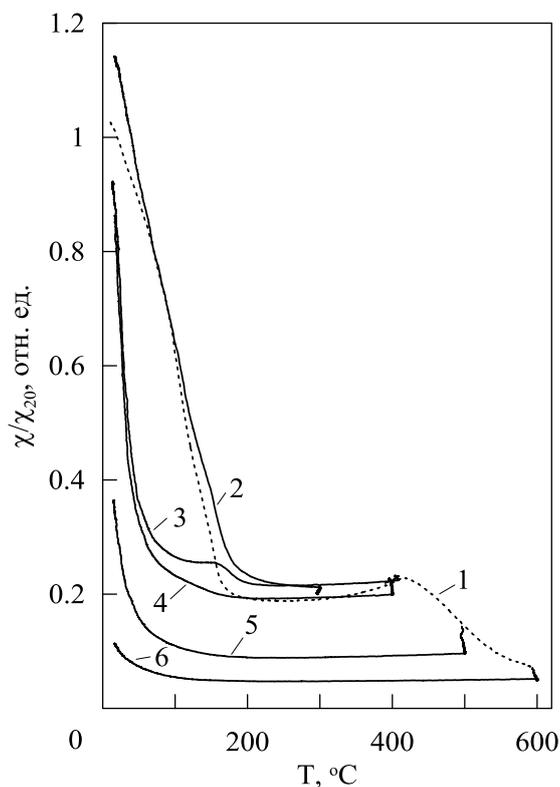
После отжига при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  образцов сплава после всех времен МС на распределении  $P(H)$  не происходит существенных изменений. Появляются небольшие новые вклады в области, характерной для карбидов, и немного уменьшается вклад от аморфной фазы. После отжига при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  аморфная фаза кристаллизуется, за счет этого усиливаются вклады от карбидов и феррита. Отжиг при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  еще больше увеличивает вклад от цементита и уменьшает вклад от феррита. После отжигов при  $400$  и  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  на  $P(H)$  появляются дополнительные пики в области  $25 - 75\text{ кЭ}$ , более выраженные для сплава полученного МС в течение 4 часов. Сопоставляя с данными рентгенофазового анализа эти пики можно отнести к карбиду  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

В сплаве, полученном МС в течение 4 часов, после отжигов при  $400$  и  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  изменяется вид распределения  $P(H)$  для феррита по сравнению с исходным МС состоянием. Происходит относительное усиление пика от атомов Fe, у которых в ближайшем окружении нет примесей, и существенно ослабевают пики от атомов Fe, у которых в ближайшем окружении есть атомы Cr. Это говорит о том, что при этих температурах происходит обеднение феррита хромом за счет диффузионного перетока атомов Cr в цементит. Известно,

что в сталях такое перераспределение хрома между цементитом и ферритом приводит к тому, что цементит содержит в несколько раз больше хрома по сравнению с ферритом.

Об особенностях фазовых превращений в сплавах можно судить также по температурным зависимостям относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{20}$ . При переходе в процессе нагрева через температуру Кюри ( $T_C$ ) ферромагнитной фазы на температурных зависимостях восприимчивости наблюдается пик, переходящий в крутой спад. Эти особенности соответствуют переходу фазы из ферромагнитного в парамагнитное состояние. По температуре Кюри, определенной по положению пика, можно судить о наличии той или иной фазы в составе образца. Температура Кюри фазы может изменяться в некоторых пределах за счет легирования, поэтому по смещению пиков можно судить об изменениях в составе фаз. Пики от фаз с однородным составом и совершенной структурой имеют вид острых максимумов, в то время как пики от фаз с неоднородным химическим составом или с сильно искаженной структурой размываются, спад восприимчивости становится затянутым. Такой же размыванный вид пика восприимчивости характерен и для аморфной фазы.

На рис. 4 приведены температурные зависимости  $\chi/\chi_{20}$  для сплава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{Mn}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$  после 8 часов МС, полученные как при нагреве до 600 °С, так и при охлаждении от различных температур. Зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  для сплавов после 4 и 16 часов МС похожи, с поправкой на то, что в этих сплавах другое количественное соотношение фаз.



**Рис. 4.** Температурные зависимости относительной магнитной восприимчивости для сплава  $(\text{Fe}_{0,866}\text{Cr}_{0,127}\text{Mn}_{0,007})_{75}\text{C}_{25}$ , полученного МС в течение 8 часов, снятые при нагреве (1) и охлаждении от температур: 2 – 300 °С, выдержка 1 час; 3 – 410 °С, без выдержки; 4 – 400 °С, выдержка 1 час; 5 – 500 °С, выдержка 1 час; 6 – 600 °С, выдержка 1 час

На кривой нагрева МС сплава (кривая 1) выявляется большой затянутый спад в области температур 20 – 150 °С, связанный одновременно с переходом через температуру Кюри деформированного нанокристаллического цементита и аморфной фазы. Интервал перехода через температуру Кюри этих фаз отображается не полностью за счет того, что эта температура близка к комнатной или несколько ниже ее. И цементит, и аморфная фаза легированы хромом, поэтому температура Кюри смещена в сторону более низких температур по сравнению со сплавом Fe – 25 ат.% С [4]. Нагрев до 300 °С и выдержка при

этой температуре не приводят к качественному изменению кривой охлаждения  $\chi/\chi_{20}(T)$  (кривая 2) по сравнению с кривой нагрева. Это соответствует данным рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии, из которых следует, что после такого отжига содержание фаз в сплавах меняется мало. После нагрева до 410 °С, без выдержки, на кривой охлаждения (кривая 3) виден небольшой перегиб, связанный с переходом через  $T_c$  аморфной фазы, которая частично сохранилась после кратковременного нагрева до этой температуры. Большой спадающий участок восприимчивости смещается в сторону более низких температур. Теперь он, согласно данным фазового анализа, связан с легированным хромом цементитом. Часть этого цементита имела в исходном МС сплаве, а часть образовалась при кристаллизации аморфной фазы. Для сравнения, температура Кюри нелегированного цементита равна 210 °С [7]. Температурный интервал кристаллизации аморфной фазы при непрерывном нагреве хорошо виден на кривой нагрева до 600 °С. На этой кривой наблюдается пологий максимум в области 300 – 450 °С, который связан с тем, что при кристаллизации аморфной фазы кроме парамагнитных при этих температурах карбидов образуется небольшое количество ферромагнитного феррита (см. таблицу). Это приводит к повышению восприимчивости. При температурах выше 450 °С феррит активно взаимодействует со свободным углеродом сплава с образованием цементита. Поэтому восприимчивость снова снижается.

После нагрева до 400 °С и выдержки в течение 1 часа на кривой охлаждения (кривая 4) уже нет перегиба от аморфной фазы, сохраняется лишь спадающий участок, связанный с цементитом. То же самое можно сказать о кривых охлаждения от 500 и 600 °С (кривые 5 и 6). С повышением температуры отжига спадающий участок от цементита смещается ко все более низким температурам так, что после отжига при 600 °С видно только начало этого участка. Такая же картина наблюдается на термограммах восприимчивости и для сплавов, полученных механосплавлением в течение 4 и 16 часов. Снижение температуры Кюри цементита по мере повышения температуры отжига связано отчасти с увеличением концентрации Сг в цементите за счет его перераспределения между цементитом и ферритом. Отчасти это смещение можно связать с процессами упорядочения в структуре цементита при отжигах. На всех кривых охлаждения не наблюдается признаков неоднородности цементита по содержанию хрома. Поскольку часть цементита образуется в процессе МС, а другая часть в результате кристаллизации аморфной фазы при отжигах, это говорит о том, что цементит и аморфная фаза в механосинтезированном сплаве содержат одинаковую концентрацию хрома.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ особенностей формирования фазового состава при механосинтезе сплава  $(Fe_{0,866}Cr_{0,127}Mo_{0,007})_{75}C_{25}$ , с использованием порошков стали 20Х13 и графита, не обнаруживает признаков перераспределения хрома между цементитом и аморфной фазой в результате деформационно индуцированных процессов механосплавления. Повышенное содержание хрома в аморфной фазе по сравнению с цементитом, обнаруженное ранее в сплавах механосинтезированных из индивидуальных порошков  $\alpha$ -Fe, Сг и графита, объясняется исходной неоднородностью порошковой смеси. В этой смеси частицы порошка  $\alpha$ -Fe обладают более высокой пластичностью по сравнению с частицами Сг. Поэтому на основе железа быстрее образуется сначала аморфная фаза, а затем и цементит. Хром вовлекается в процессы сплавления медленнее. Поскольку цементит образуется на основе более ранних порций аморфной фазы, он оказывается беднее по содержанию хрома по сравнению с аморфной фазой образовавшейся позже.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России, № гос. регистрации НИР 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., Барина 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-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. Elsuikov E. P., Dorofeev G. A., Zagaynov A. V., Vildanova N. F., Maratkanova A. N. Initial stage of mechanical alloying in the Fe-C system // *Material Science and Engineering: A*, 2004, vol. 369, pp. 16-22.
6. Волков В. А., Елькин И. А., Загайнов А. В., Протасов А. В., Елсуков Е. П. Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава Fe<sub>72,6</sub>C<sub>24,5</sub>O<sub>1,1</sub>N<sub>1,8</sub> // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115, № 6. С. 593-601. <https://doi.org/10.7868/S001532301406014X>
7. 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 нанокмозитов состава (Fe,Cr)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>: механосинтез, изохронные отжиги // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116, № 1. С. 21-30. <https://doi.org/10.7868/S0015323014100052>
8. 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>
9. Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Порсев В. Е., Колодкин Д. А., Загайнов А. В., Немцова О. М. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов Fe-Cr // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119, № 2. С. 165-170. <https://doi.org/10.7868/S0015323018020079>
10. Costa B. F. O., Luysaert B., Le Caër G. Mössbauer studies of phase separation in nanocrystalline Fe<sub>0,55-x</sub>Cr<sub>0,45</sub>Sn<sub>x</sub> alloys prepared by mechanical alloying // *Journal Alloys and Compounds*, 2003, vol. 350, pp. 36-46.
11. Гапонцев В. Л. Индуцированный спинодальный распад // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2005. № 178. С. 1837-1847. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/indutsirovannyi-spinodalnyy-raspad> (дата обращения: 12.04.2019).

---

### FORMATION OF THE PHASE COMPOSITION OF MECHANICAL-SYNTHESIZED ALLOY (Fe<sub>0,866</sub>Cr<sub>0,127</sub>M<sub>0,007</sub>)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> OBTAINED FROM MIXTURES OF STEEL 20X13 AND GRAPHITE POWDERS

Volkov V. A., Chulkina A. A., Ulyanov A. L., Zagaynov A. V.

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

**SUMMARY.** Earlier work has shown that cementite and amorphous phase formed after mechano-synthesis alloys (Fe,Cr)<sub>75</sub>C<sub>25</sub> from powders Fe, Cr and graphite have a different chromium content. The amorphous phase is rich in chromium compared to cementite. The reason for the formation of cementite and the amorphous phase with different chromium content may be either the heterogeneity of the original powder mixture, or the processes of redistribution of elements during mechanical alloying. To clarify the reasons for the inhomogeneous doping of the phases with chromium in mechano-synthesized alloys (Fe, Cr)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, in this work mechano-synthesis was carried out on the basis of powders of the prepared solid solution of chromium in iron (steel 20X13, Russian Standard) and graphite. The alloys obtained had a composition (Fe<sub>0,866</sub>Cr<sub>0,127</sub>M<sub>0,007</sub>)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>, where M is the sum of the alloying elements (Mn, Ni) and impurities (S, P). Mechano-synthesis was carried out for 4, 8 and 16 hours in a ball mill "Pulverizette-P7". X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic structuroscopy have investigated the formation of the phase composition of the alloys during mechanical alloying and subsequent annealing. It was shown that during mechano-synthesis, the formation of the amorphous phase occurs first, and then the carbides Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. At the final stage of mechano-synthesis, the alloy consists mainly of cementite and an amorphous phase, with retaining a small amount of ferrite and carbide Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. After annealing above 400 °C, the amorphous phase crystallizes to form the same carbide phases and ferrite. Annealing at 400 and 500 °C leads in addition to the formation of carbide Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. After annealing above 600 °C, only cementite and a small amount of ferrite remain. Regardless of the time of mechanical alloying in the alloys, there are no signs of differences in chromium content in cementite and amorphous phase. On this basis, the cause of the formation of cementite and the amorphous phase with different chromium content, observed during the mechanical alloying of Fe, Cr and graphite powders, can be explained by the fact that, due to the different ductility (for Fe, more, for Cr, less), these metallic components were deformed, dispersed and welded with carbon particles at different rates. Therefore, based on iron, an amorphous phase forms faster, and then cementite. Chromium is involved in fusion processes more slowly. Since cementite is formed on the basis of earlier portions of the amorphous phase, it turns out to be poorer in chromium content compared to the amorphous phase formed later.

**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 metallicheskikh 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 Fe(100-x)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. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13394244>
5. Elsukov E. P., Dorofeev G. A., Zagaynov A. V., Vildanova N. F., Maratkanova A. N. Initial stage of mechanical alloying in the Fe-C system. *Material Science and Engineering: A*, 2004, vol. 369, pp. 16-22. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.054>
6. 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 Fe<sub>72.6</sub>C<sub>24.5</sub>O<sub>1.1</sub>N<sub>1.8</sub>. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 6, pp. 557-565. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14060143>
7. 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 (Fe,Cr)<sub>75</sub>C<sub>25</sub>: mechanosynthesis and isochronous annealings. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 1, pp. 19-28. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14100056>
8. 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>
9. Elsukov E. P., Ulyanov A. L., Porsev V. E., Kolodkin D. A., Zagainov A. V., Nemtsova O. M. Peculiarities of mechanical alloying of high-concentration Fe-Cr alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 2, pp. 153-160. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17120055>
10. Costa B. F. O., Luysaert B., Le Caër G., Mössbauer studies of phase separation in nanocrystalline Fe<sub>0.55-x</sub>Cr<sub>0.45</sub>Sn<sub>x</sub> alloys prepared by mechanical alloying. *Journal Alloys and Compounds*, 2003, vol. 350, pp. 36-46. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00954-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00954-4)
11. Gapontsev V. L. Indutsirovanny spinodal'nyy raspad [Induced spinodal decay]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal «Issledovano v Rossii»* [Electronic scientific journal «Researched in Russia»], 2005, no. 178, pp. 1837-1847. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/indutsirovanny-spinodalnyy-raspad> (accessed April 12, 2019).

---

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)

Ульянов Александр Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: [ulyanov@udman.ru](mailto:ulyanov@udman.ru)

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