

УДК 54-185:54.055:620.181.4

## ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФАЗ В МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_{75}\text{C}_{25}$

© 2021 г. А. А. Чулкина<sup>1</sup>, \*, А. И. Ульянов<sup>1</sup>, В. А. Волков<sup>1</sup>, А. Л. Ульянов<sup>1</sup>,  
В. Е. Порсев<sup>1</sup>, А. В. Загайнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Удмуртский федеральный исследовательский центр” Уральского отделения Российской академии наук,  
Ижевск, Россия

\*E-mail: chulkina@udman.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

С помощью рентгеновских, мёсбауэровских и магнитных измерений изучено формирование фаз в механосинтезированных сплавах  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $x = 0.05; 0.10$ . Показано, что в процессе механосинтеза исходных порошков в шаровой планетарной мельнице происходит образование легированного преимущественно марганцем цементита, феррита и обогащенной, в основном никелем, аморфной фазы. Отжиг при температуре 500°C и выше приводит к формированию композита, состоящего из цементита и легированного, в основном никелем, аустенита. В процессе охлаждения после высокотемпературного (700°C) отжига в сплавах образуются области цементита с двумя различными значениями температуры Кюри, т.е. с различным легированием его марганцем.

DOI: 10.31857/S0367676521090076

### ВВЕДЕНИЕ

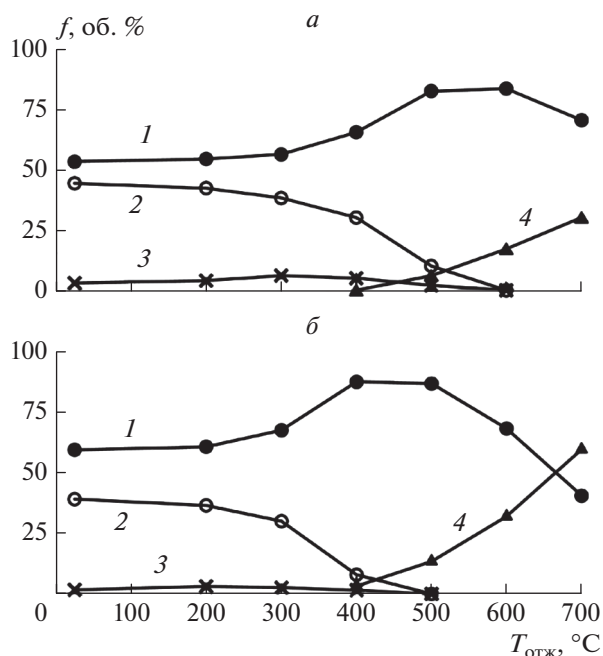
За последнее время в металловедении повышенное внимание уделяется вопросам формирования в массивных материалах, в том числе в легированных композитах на основе Fe и C, наноразмерных структур, которые существенно повышают их прочностные характеристики [1]. Важными структурными составляющими таких материалов являются цементит, феррит, аустенит, наноразмерное состояние которых сравнительно легко можно получить с помощью технологии механосинтеза исходных порошков в шаровой планетарной мельнице [2, 3]. Композиты, представляющие собой ферритную или аустенитную матрицу, в которой находятся наноразмерные включения цементита, могут быть реализованы на механосинтезированных сплавах, содержащих одновременно карбидообразующие и некарбидообразующие легирующие элементы [4]. Стабильность формирующихся при этом фаз определяется выбором легирующих элементов. Так в работах [5, 6] были исследованы легированные никелем сплавы состава цементита, в которых цементит имел низкую термическую стабильность. Однако, с другой стороны, легирование никелем способствует формированию в процессе высокотемпературных отжигов аустенита, как высокопрочной связующей фазы композитов [7]. Введение в состав сплавов хрома повышает

устойчивость цементита. В частности, после отжига при 800°C в механосинтезированном сплаве  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  сохранялось около 30, а в сплаве  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  – уже 66 об. % цементита [8]. Представляет интерес изучение формирования фазового состава композитов, в которых в качестве карбидообразующего элемента используется марганец.

Марганец, в отличие от хрома, является одновременно и аустенитообразующим элементом, что в процессе отжигов может привести к формированию легированного марганцем аустенита. Марганцевый аустенит, в отличие от никелевого аустенита, в процессе эксплуатации испытывает деформационное упрочнение [9], что важно для связующей фазы композитов, работающих в условиях сильных и ударных нагрузок. В данной работе исследовано формирование фаз в состоянии после механосинтеза и последующего отжига сплавов состава легированного марганцем и никелем цементита  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})_{75}\text{C}_{25}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТ

В шаровой планетарной мельнице “Pulverisette-7” в защитной атмосфере аргона методом механосинтеза (МС) порошков карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 чистотой 99.98%, нике-



**Рис. 1.** Зависимость фазового состава от температуры отжига сплавов:  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  (а) и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  (б). Фазы: 1 – цементит; 2 – аморфная фаза; 3 –  $\alpha$ -Fe; 4 – аустенит.

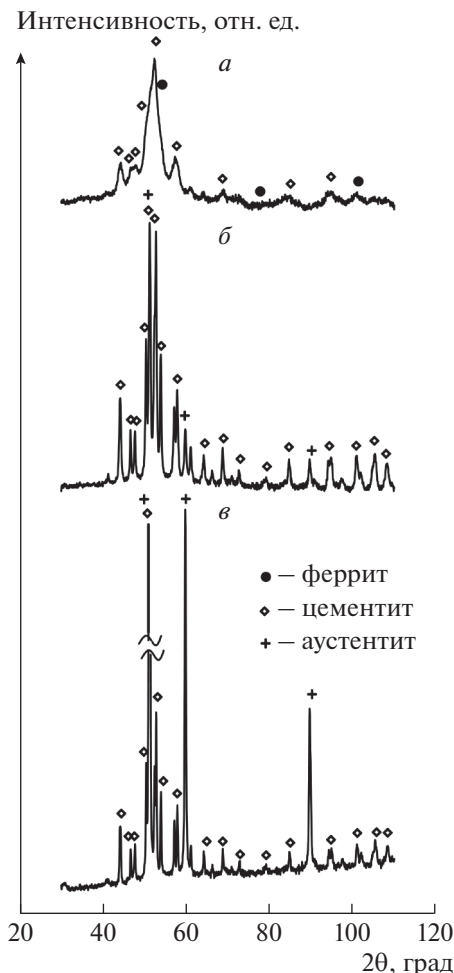
ля и марганца чистотой 99.9%, графита чистотой 99.99% были получены сплавы составов  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$ , где  $x = 0.05; 0.10$ . Соотношение массы загружаемой смеси исходных порошков к массе мелющих тел – 1 : 7. Время механосинтеза порошковых образцов составило 16.5 ч.

Отжиг образцов проводили в атмосфере аргона в течение 1 ч на установке по измерению относительной магнитной восприимчивости. На зависимостях  $\chi/\chi_{20}(T)$ , приведенных в работе, текущие значения магнитной восприимчивости при изменении температуры отнесены к значениям восприимчивости при 20°C.

Рентгеновские дифракционные исследования выполняли на дифрактометре Miniflex-600 в  $\text{CoK}\alpha$  излучении. Мёссбауэровские спектры снимали при комнатной температуре, а также при температурах –196 и 150°C на спектрометре SM2201DR в режиме постоянных ускорений с источником резонансного  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Магнитные свойства измеряли на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 13 кА/см при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

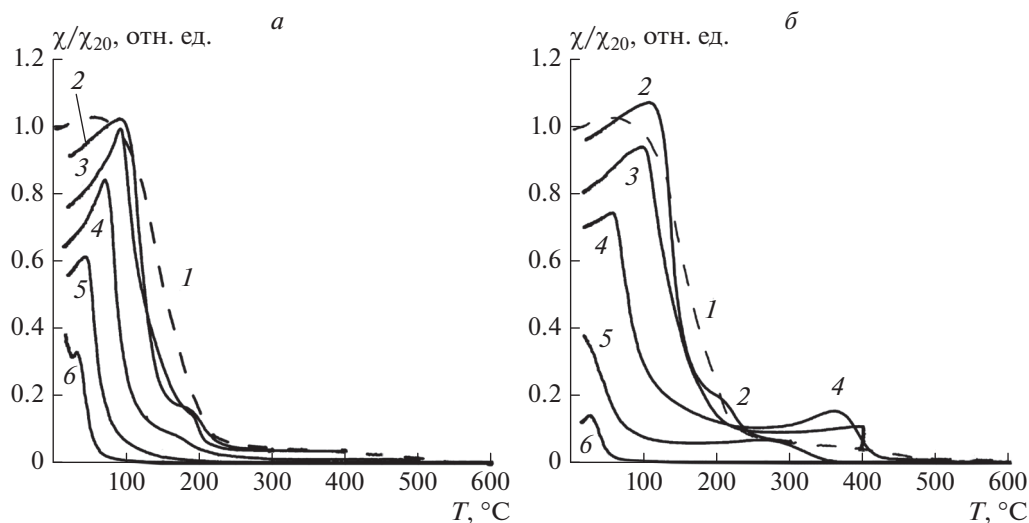
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан фазовый состав механосинтезированных наноккомпозитов  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы сплава состава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  в состоянии после: механического синтеза (а) и последующего отжига при температуре: 500° (б); 700° (в).

и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  как непосредственно после МС, так и после отжигов при температурах до 700°C. На рис. 2 изображены рентгеновские дифрактограммы образцов состава  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  в состоянии после МС, а также последующего отжига при 500 и 700°C. Из рисунков видно, что после МС образцы состоят, в основном, из двух фаз – аморфной фазы и цементита. Также имеется 2–3 об. % непрореагировавшего  $\alpha$ -Fe. При температурах отжигов выше 300°C основная часть аморфной фазы кристаллизуется с образованием цементита. Для сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  аморфная фаза может быть обнаружена в отожженных вплоть до температуры 500°C образцах по наличию перегиба в области температуры 200°C на кривых охлаждения зависимостей относительной магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{20}(T)$  (рис. 3а, кривые 2–4). Положение максимума или перегиба на температурной кривой восприимчи-



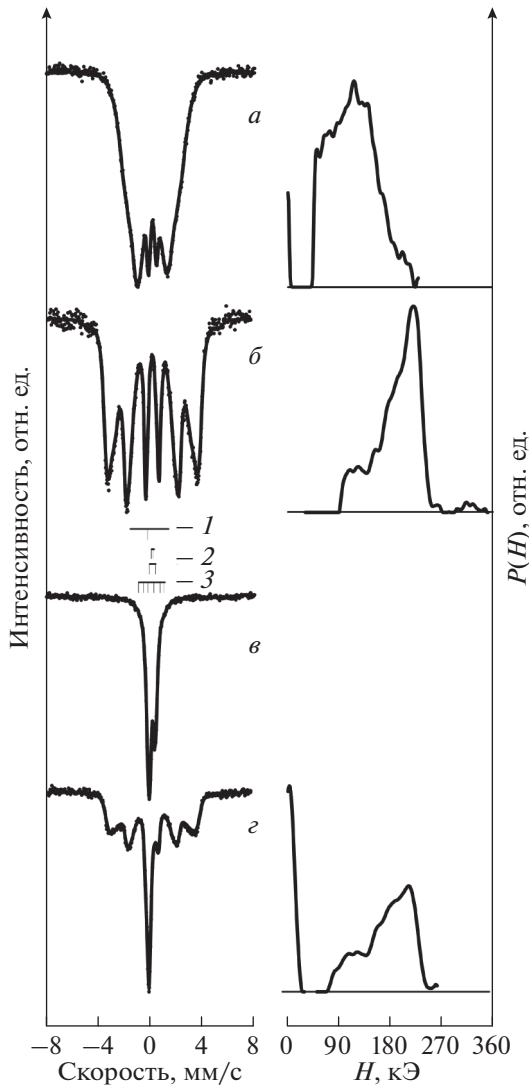
**Рис. 3.** Относительная магнитная восприимчивость  $\chi/\chi_{20}$  сплавов:  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  (а) и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  (б) в зависимости от температуры нагрева (кривая 1) и охлаждения тех же образцов после выдержки в течение 1 ч при температуре: 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500; 5 – 600; 6 – 700°С.

ности позволяет оценить, согласно эффекту Гопкинсона, температуру Кюри фаз в ферромагнитном образце. В сплаве  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  аморфная фаза термически менее устойчива. Слабый перегиб на кривой охлаждения в зависимости  $\chi/\chi_{20}(T)$  удалось зафиксировать после нагрева образца до 400°С. Но уже после выдержки при такой температуре этот перегиб исчезает (кривая 3 на рис. 3б). Устойчивость к температурным воздействиям аморфной фазы исследуемых сплавов зависит от содержания в ней легирующих элементов. При МС образуется цементит с малым содержанием никеля. Основная доля атомов Ni находится в аморфной фазе. Атомы марганца распределены между цементитом и аморфной фазой. При кристаллизации аморфной фазы в результате отжига сплавов до температур  $T_{\text{отж}} \leq 400^\circ\text{C}$  выделяется цементит, который слабо отличается от механосинтезированного по концентрации легирующих элементов. Об этом можно судить по положению максимумов кривых 2 и 3 (рис. 3) зависимостей  $\chi/\chi_{20}(T)$  в области температур 90 и 100°С, соответственно, для сплавов  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  и  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$ . При повышении температуры отжига до 500°С подвижность атомов увеличивается. Появляется возможность перераспределения легирующих элементов. Цементит при этом обогащается марганцем и обедняется никелем. Обогащение цементита марганцем может происходить за счет растворения его очень мелких непрореагировавших частиц. При таких температурах никель активно уходит из нелегированного и слабо легированного марганцем цементита, так как распределение легирующих элементов в фазах после МС и среднетемпературных

отжигов может быть неоднородным. В результате перераспределения легирующих элементов температура Кюри  $T_C$  цементита понижается (рис. 3, кривые 4).

При температурах отжига свыше 400°С из остатков аморфной фазы формируется аустенит, легированный никелем и марганцем. Концентрация марганца в аустените значительно ниже, чем в цементите. Излишки углерода выделяются в виде графита. Формирование аустенита в сплаве  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.10})_{75}\text{C}_{25}$  начинается при меньших температурах нагрева, чем в сплаве  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$ . Как видно из рис. 3б (кривая 4) температура Кюри аустенита в высоконикелевом сплаве, отожженном при 500°С, составляет 360°С. Отжиг при 600°С увеличивает количество аустенита в сплаве. Однако, из-за уменьшения концентрации никеля, температура Кюри аустенита понижается до  $\approx 275^\circ\text{C}$  (рис. 3б, кривые 4, 5). Меньшее количество никеля в аморфной фазе сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  препятствует выделению из нее аустенита при невысоких температурах нагрева. Поэтому остатки аморфной фазы этого сплава после выделения из него цементита более устойчивы к температурным воздействиям.

На рис. 4а представлены результаты мёссбауэровской спектроскопии сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  после отжига при 500°С. Спектр измерен при комнатной температуре. В результате обработки данных спектра получена функция  $P(H)$ , отражающая распределение сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов Fe. Она позволяет не только определить фазы, в которых находятся эти атомы, но и узнать магнитное состояние этих фаз. Широ-



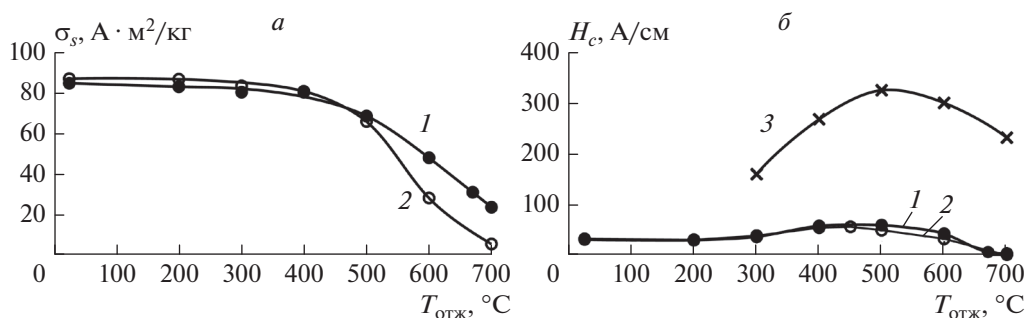
**Рис. 4.** Спектры Мёссбауэра (слева) и функции  $P(H)$  (справа) сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$  в состоянии после отжига при температуре  $T_{\text{отж}}$ :  $500^\circ\text{C}$  (*a, б*);  $700^\circ\text{C}$  (*в, з*). Температура измерения спектров: комнатная (*a, в*);  $-196^\circ\text{C}$  (*б, з*). Компоненты дискретного разложения: 1 – парамагнитный аустенит, 2 – парамагнитный цементит, 3 – ферромагнитный цементит.

ким распределением функции в интервале полей 40–225 кЭ описывается ферромагнитный легированный преимущественно марганцем цементит и остатки аморфной фазы. В обсуждаемом образце при комнатной температуре имеется также парамагнитный аустенит (максимум функции  $P(H)$  в поле  $H = 0$  кЭ), в котором находится до 3% атомов Fe, содержащихся в сплаве. При понижении температуры аустенит претерпевает мартенситное превращение, что наглядно демонстрирует функция  $P(H)$ , восстановленная из спектра, снятого при температуре жидкого азота ( $-196^\circ\text{C}$ ) (рис. 4б). Видно, что парамагнитного аустенита в образце уже нет, но появился новый максимум на распре-

делении со средним полем  $H \approx 320$  кЭ, который можно трактовать как легированный мартенсит.

При дальнейшем повышении температуры отжига происходит растворение части цементита в аустените. В первую очередь растворяется нелегированный и слаболегированный цементит. Это приводит к повышению концентрации Mn в нерастворенной части цементита, что понижает его температуру Кюри. В процессе охлаждения сплава из аустенита выделяется новый цементит с температурой Кюри уже выше, чем  $T_C$  нерастворенной части цементита. В результате обогащения марганцем цементит из нерастворенной части может стать парамагнитным при комнатной температуре. Это подтверждается мёссбауэровскими данными. На рис. 4в для сплава  $(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_{0.05})_{75}\text{C}_{25}$ , отожженного при  $700^\circ\text{C}$  приведен спектр, снятый при комнатной температуре. Согласно дискретной обработке этого спектра соответственно  $\approx 66$  и 24% от всех атомов Fe находятся в парамагнитных цементите и аустените. Около 10% атомов Fe содержится в магниторасщепленной компоненте спектра (рис. 4в, компонента 3). Согласно расчетам, полученным из сравнения данных мёссбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре (рис. 4в) и температуре  $T = 150^\circ\text{C}$ , которая выше  $T_C$  легированного цементита (в статье спектр не приводится), эту фазу можно трактовать как слабомагнитный цементит (рис. 3а, кривая б). Таким образом, ферромагнитный цементит – это цементит, выделившийся из аустенита при охлаждении сплавов после высокотемпературных отжигов. Из мёссбауэровского спектра этого образца, снятого при температуре жидкого азота (рис. 4з), следует, что аустенит сплава остается парамагнитным (максимум функции  $P(H)$  в поле  $H = 0$  кЭ), а весь цементит переходит в ферромагнитное состояние (распределение сверхтонких полей при  $H > 60$  кЭ).

Магнитное состояние каждой из имеющихся в сплавах фаз вносит свой вклад в формирование магнитных свойств образцов. На рис. 5а и 5б приведены зависимости удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$ , соответственно, от температуры отжига исследуемых сплавов, измеренные при комнатной температуре. Из рисунка видно, что кривые  $\sigma_s$  отожженных образцов сплавов слабо различаются вплоть до  $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$ , плавно снижаясь по мере дальнейшего повышения температуры отжига. После отжигов при  $600$ – $700^\circ\text{C}$  высоконикелевый сплав имеет меньшую намагниченность насыщения, что может указывать как на меньший объем ферромагнитного цементита, выделившегося в процессе охлаждения образцов из аустенита, так и на магнитное состояние этого цементита. Как следует из рис. 3 (кривые б), температура Кюри такого цементита у высоконикелевого сплава близка к



**Рис. 5.** Зависимости от температуры отжига: *a* – удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$ ; *б* – коэрцитивной силы  $H_c$  сплавов:  $(Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})_{75}C_{25}$  – кривые 1, 3;  $(Fe_{0.80}Mn_{0.10}Ni_{0.10})_{75}C_{25}$  – кривая 2. Температура измерения  $T_{комн}$  – кривые 1, 2;  $(-196^\circ C)$  – кривая 3.

комнатной температуре, что приводит к низким значениям его намагниченности насыщения и, следовательно,  $\sigma_s$  сплава. Несколько большее значение  $T_C$  наблюдается у ферромагнитного цементита сплава  $(Fe_{0.85}Mn_{0.10}Ni_{0.05})_{75}C_{25}$ . Соответственно, становится выше и его удельная намагниченность насыщения. Зависимость  $H_c(T_{отж})$  исследуемых сплавов имеет стандартный вид, характерный для механосинтезированных сплавов состава  $Fe_{75}C_{25}$  [10, 11]. После механосинтеза  $H_c$  сплавов определяется в основном коэрцитивностью цементита и аморфной фазы. Аморфная фаза является магнитомягкой фазой. Коэрцитивная сила цементита определяется двумя факторами, понижающими его  $H_c$ . Во-первых, это легирование цементита Mn, которое может перевести его  $T_C$  даже в область отрицательных температур. Во-вторых, это наведенные в процессе МС искажения решетки цементита, понижающие константу магнитокристаллической анизотропии и, следовательно,  $H_c$  цементита [12]. В результате  $H_c$  образцов после МС составляет ~30 А/см. По мере увеличения  $T_{отж}$  до 500°C происходят процессы кристаллизации аморфной фазы с образованием цементита, а также снятие искажений решетки цементита, что вызывает восстановление его константы магнитокристаллической анизотропии и ведёт к повышению  $H_c$  сплавов. Отжиги при более высоких температурах снижают плотность дефектов кристаллического строения цементита, а также вызывают его частичный распад, что приводит к понижению коэрцитивной силы сплавов (рис. 5б, кривые 1, 2).

Характер зависимости  $H_c(T_{отж})$ , измеренной при температуре жидкого азота ( $-196^\circ C$ ) остается прежним, но значения  $H_c$  возрастают в несколько раз (рис. 5б, кривая 3). Это означает, что зависимость  $H_c(T_{отж})$ , формируется в основном ферромагнитным цементитом, константа магнитной кристаллической анизотропии которого при температуре жидкого азота в несколько раз выше,

чем при комнатной температуре измерений, что неоднократно наблюдалось в работах [13, 14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в процессе механосинтеза порошков состава  $(Fe_{0.90-x}Mn_{0.10}Ni_x)_{75}C_{25}$ , где  $x = 0.05$  и 0.10 в образцах формируются цементит и аморфная фаза. Цементит после механосинтеза легирован преимущественно марганцем и незначительно – никелем. Аморфная фаза обогащена никелем выше среднего по сплаву. В результате отжига сплавов при  $T_{отж} > 400-500^\circ C$  происходит формирование композита, состоящего из связующей фазы – аустенита и упрочняющей фазы – цементита. После отжига, приводящего к растворению части цементита в аустените, в композите содержится цементит с двумя разными температурами Кюри, т.е. с разным содержанием легирующих элементов, преимущественно марганца.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки РФ (проект № ББ\_2021\_121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки РФ в рамках Федеральной целевой программы (уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
2. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Фомин В.М. и др. // ФММ. 2002. Т. 94. № 4. С. 43; *Elsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M. et al. // Phys. Met. Metallography. 2002. V. 94. No. 4. P. 356.*
3. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Ульянов А.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 10. С. 1465; *Dorofeev G.A., Elsukov E.P., Ulianov A.L. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2005. V. 69. No. 10. P. 1642.*
4. *Ande C.K., Sluiter M.H.F. // Acta Materialia. 2010. V. 58. P. 6276.*

5. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В.А. и др. // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 725; Ulyanov A.I., Chulkina A.A., Volkov V.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. No. 7. P. 691.
6. Utemoto M., Liu Z.G., Masuyama K. et al. // Scr. Materialia. 2001. V. 45. P. 391.
7. Ульянов А.Л., Ульянов А.И., Чулкина А.А. et al. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 778; Ulyanov A.L., Ulyanov A.I., Chulkina A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 705.
8. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Ульянов А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 922; Ulyanov A.I., Chulkina A.A., Ulyanov A.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 830.
9. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: МИСиС, 1999. 408 с.
10. Chaira D., Mishra B.K., Sangal S. // J. Alloys Compounds. 2009. V. 474. P. 396.
11. Yelsukov E.P., Ulyanov A.I., Zagainov A.V. et al. // JMMM. 2003. V. 258–259. P. 513.
12. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V., Demmangeat C. // J. Phys. Cond. Matter. 2007. V. 19. P. 196.
13. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Волков В.А. и др. // ФММ. 2012. Т. 113. № 12. С. 1201; Ulyanov A.I., Chulkina A.A., Volkov V.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2012. V. 113. No. 12. P. 1134.
14. Ульянов А.И., Чулкина А.А., Ulyanov A.L. и др. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 21; Ulyanov A.I., Chulkina A.A., Ulyanov A.L. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2015. V. 116. No. 1. P. 19.

## Thermo-induced phase transformations in mechanically synthesized nanocomposites based on $(\text{Fe,Mn,Ni})_{75}\text{C}_{25}$

A. A. Chulkina<sup>a,\*</sup>, A. I. Ulyanov<sup>a</sup>, V. A. Volkov<sup>a</sup>, A. L. Ulyanov<sup>a</sup>, V. E. Porsev<sup>a</sup>, A. V. Zagainov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia

\*e-mail: chulkina@udman.ru

The formation of phases in mechanically synthesized  $(\text{Fe}_{0.90-x}\text{Mn}_{0.10}\text{Ni}_x)_{75}\text{C}_{25}$  alloys, where  $x = 0.05; 0.10$ , has been studied using X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and magnetic measurements. It has been shown that over the course of mechanic synthesis of initial powders in a planetary ball mill the following products are formed: predominantly manganese-doped cementite, ferrite, and an amorphous phase doped mainly with nickel. Annealing process at 500°C and higher temperatures leads to the formation of a composite consisting of cementite and austenite doped mainly with nickel. During the cooling process of the alloys after high-temperature (700°C) annealing, cementite regions with two different Curie temperatures are formed, which is associated with different manganese doping of the cementite in these regions.