

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669:546.26:539.89:543.429.3

ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ МЕХАНОСИНТЕЗЕ Fe–ФУЛЛЕРИТ В ТОЛУОЛЕ

© 2019 г. Н. С. Ларионова^а, *, Р. М. Никонова^а, А. Л. Ульянов^а,
М. И. Мокрушина^а, В. И. Ладьянов^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. им. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: larionova_n@udman.ru

Поступила в редакцию 23.10.2018 г.

После доработки 06.02.2019 г.

Принята к публикации 18.02.2019 г.

Методами рентгеновской дифракции, мёссбауэровской и рамановской спектроскопии изучены структурно-фазовые превращения при механосинтезе Fe–C_{60/70} в толуоле с содержанием 20 и 25 ат. % фуллерита C_{60/70}. Показано, что в зависимости от длительности размолла происходит деструкция как молекул фуллеренов, так и растворителя с последующим формированием карбидов. Фазовый состав полученных механокомпозиатов определяется количественным содержанием углерода. На начальной стадии механосплавления при содержании 20 ат. % C_{60/70} формируется (Fe₃C)_D, при 25 ат. % C_{60/70} – Fe₇C₃ и парамагнитная фаза. Несвязанный углерод в образце находится в аморфном состоянии. Обсуждается механизм формирования карбидов и парамагнитной составляющей.

Ключевые слова: металломатричные композиционные материалы, карбиды железа, механосинтез, углерод, фуллерит, структурно-фазовый состав

DOI: 10.1134/S0015323019090079

1. ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены – это природная форма углерода, которая представляет собой полые внутри молекулы, замкнутая поверхность которых образована правильными многогранниками из большого количества атомов углерода (преимущественно C₆₀ и C₇₀, напоминающих по форме футбольный мяч, регби) [1]. За их открытие Крото, Смолли и Кёрлу в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии. Характерное свойство фуллеренов – их растворение в неполярных растворителях (толуол, бензол и др.). При выпаривании раствора фуллерены конденсируются в молекулярные кристаллы – фуллериты, связь между молекулами осуществляется слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Исследования в направлении разработки новых наноструктурированных фуллеренсодержащих материалов носят как фундаментальный, так и прикладной характер. Однако использование при этом высокотемпературных методов синтеза ограничено температурной стабильностью фуллеренов, которая в зависимости от их чистоты составляет 800–950°C [2, 3]. Значительными преимуществами для получения композиционных материалов обладает метод механосинтеза (МС) [4]. Благодаря высоким степеням диспергирования и деформации, при относительно низких

температурах размолла [5, 6] возможно получение материалов в разном структурном состоянии: равновесных и метастабильных кристаллических, нанокристаллических, а также аморфных фаз. Расширяются пределы растворимости смешиваемых компонентов.

Высокоэнергетический шаровой размол используется как для предварительной обработки фуллеритов, так и для непосредственного синтеза композиций металл–фуллерит. Применение аморфного фуллерита, полученного методом механоактивации, позволяет расширить температурные рамки спекания и эксплуатации композиций [7]. В работах [8–11] для систем Fe–C, Al–C, Mg–C показано, что по сравнению с графитом механокомпозиции с фуллеритами обладают более высокими прочностными характеристиками как сразу после механосинтеза, так и в результате последующего искрового плазменного спекания или горячего прессования. Композиции Cu–C₆₀ характеризуются устойчивостью к рекристаллизации при нагреве, что решает проблему термодинамической стабильности нанокристаллических материалов [12]. Улучшение свойств композиционных материалов при использовании фуллерита по сравнению с графитом стимулирует развитие исследований в области механосинтеза фулле-

Таблица 1. Исследуемые системы и условия их механоактивации и механосинтеза (* – МС “всухую”, без добавления толуола)

Система	ν , об./мин	$t_{МС}$, ч	$m_{П}$, г	V , мл	$m_{ш}/m_{обр}$
$C_{60/70}$	890	0.5–28	12.8	*	15 : 1
$C_{60/70}$ –толуол		0.5–2	12.8	30	5 : 1
Fe-25% $C_{60/70}$		0.5–8	30	*	5 : 1
Fe-20% $C_{60/70}$ –толуол	630	1–1.5	30	30	3 : 1
Fe-25% $C_{60/70}$ –толуол	1090	1.5–5	30	30	3 : 1

ренсодержащих металлов и сплавов, в том числе изучение влияния параметров измельчения и подбор из них оптимальных.

Нами показано [13], что при механоактивации в инертной среде стабильность фуллерита $C_{60/70}$ определяется длительностью размола и энергонапряженностью процесса. Установлено также [14], что кинетика протекания твердофазных реакций при механосинтезе порошков медь–фуллерит и медь–графит определяется деформационной стабильностью и окислительно-восстановительными свойствами фуллерита и графита. Использование $C_{60/70}$ позволяет достичь более высокой степени диспергирования. При этом фуллерит/фуллерен, оставаясь стабильным, не выступает в роли элемента-раскислителя в отличие от графита. Обнаружено, что длительный механосинтез смеси порошков Fe–25 ат. % $C_{60/70}$ в результате деструкции фуллеренов приводит к формированию цемента [15]. Механизм образования последнего аналогичен таковому для системы Fe–графит, предложенному авторами [16], и связан с кристаллизацией аморфной фазы Fe–C.

Известно, что процессы, протекающие при высокоэнергетической деформации, существенным образом зависят от внешней среды и условий ее взаимодействия с обрабатываемыми материалами. Путем выбора среды измельчения целенаправленно регулируют структурные, фазовые и морфологические, а также термические и магнитные свойства получаемых порошков [4, 9, 16–19]. В связи с этим представляет интерес проведение сравнительных исследований по МС порошков Fe–фуллерит в растворе толуола ($C_6H_5CH_3$). Последний является хорошим растворителем фуллеренов. Если в случае МС “всухую” высокоэнергетическому размолу с железом подвергается кристаллическая форма – фуллерит, то в растворе – его составляющие фуллерены. Литературные данные по МС в толуоле как фуллеренов, так и смеси порошков Fe– $C_{60/70}$, отсутствуют. Для полного представления о структурном состоянии механокомпозиции на основе железа необходимо использование

локальных методов анализа, таких как мёссбауэровская спектроскопия. Применение рамановской спектроскопии позволяет исследовать структурные изменения углерода в составе образцов.

Цель работы – исследование влияния жидкой среды измельчения (толуола) и структурных изменений $C_{60/70}$ на фазовый состав механокомпозиции Fe– $C_{60/70}$.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для проведения МС использовали порошки железа (99.7%) и фуллерита $C_{60/70}$ (C_{60} –82.2 вес. %, C_{70} –14.1 вес. %, остаточный толуол – 1 вес. %). Смесь $C_{60/70}$ получена в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи кипящим толуолом в приборе Соклет и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе.

Механосинтез и механоактивацию порошков осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2С в инертной среде аргона ($P_{Ar} = 0.1$ МПа). Материал барабанов – закаленная нержавеющая сталь 40Х13, шаров (диаметром 8 мм) – шарикоподшипниковая сталь ШХ15. Исследуемые системы и условия их размола представлены в табл. 1. Использована последовательная схема получения образцов. После определенного времени механической обработки для анализа отбирали некоторое количество порошка, затем оставшуюся часть подвергали дальнейшему МС. Перед проведением исследований порошки, измельченные в толуоле, высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Исследования фуллеренов как самостоятельной фазы после механоактивации “всухую” и с толуолом, выполнены методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 см^{-1} (14 сканов). Для получения спектров пропускания изготавливали образцы в виде

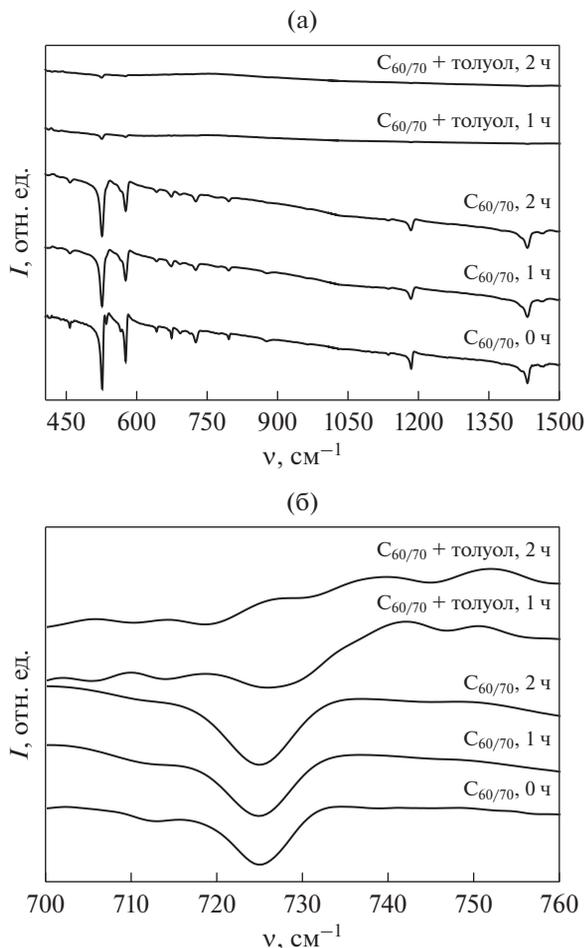


Рис. 1. ИК-спектры порошков C_{60/70} после различных времен механоактивации “всухую” и с добавлением толуола (а) и фрагменты соответствующих спектров в области полосы поглощения толуола (б).

таблеток порошков фуллеритов с КВг в соотношении 1 : 250 мг. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение). Исследования структурных изменений углерода в составе механокомпозигов проведены методом рамановской спектроскопии на спектрометре Labram HR800, длина волны возбуждающего лазера $\lambda = 632.81$ нм. Мёссбауэровские измерения выполнены на спектрометре SM2201 DR в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ⁵⁷Co в матрице Rh при комнатной температуре. Функции распределения P(H) сверхтонких магнитных полей восстановлены из спектров с использованием обобщенного алгоритма [20]. Математическая обработка спектров в дискретном представлении проведена методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга–Марквардта. Содержание углерода определено на анализаторе “Эксан” по

методике сжигания образца в потоке кислорода с регистрацией в ИК-ячейке.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Механоактивация системы C_{60/70}–толуол.

Прежде чем рассматривать систему железо–фуллерит–толуол, было интересно изучить поведение фуллеритов при размоле как самостоятельной фазы. Для этого выполнены эксперименты по механоактивации исходного фуллерита C_{60/70} в кристаллическом состоянии “всухую” и с добавлением толуола, который является хорошим растворителем фуллеренов.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что кинетика структурных изменений C_{60/70} при МА в растворе толуола и “всухую” различна. На рис. 1 представлены в сравнении ИК-спектры исходных C_{60/70} и образцов после механоактивации в течение 1 и 2-х ч “всухую” и в растворе толуола. Спектр исходного C_{60/70} характеризуется наличием полос поглощения (ПП) фуллеренов C₆₀ и C₇₀, а также толуола в составе кристаллосольвата C₆₀–C₇₀–C₆H₅CH₃. Присутствие последнего в образце обусловлено методом получения C_{60/70}, а именно, выпариванием из раствора толуола. В результате МА наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения C₆₀ и C₇₀ на спектре, что свидетельствует о деструкции фуллеренов. Сравнение спектров образцов, измельченных “всухую” и в растворе, позволяет заключить, что в присутствии толуола разрушение фуллеренов происходит значительно быстрее. Уже после 1–2 ч МА в спектре сохраняются только самые сильные моды, соответствующие C₆₀. Необходимо отметить, что при измельчении “всухую” спектр имеет аналогичный вид лишь после 24 ч МА. Результаты детальных исследований фуллеритов, механоактивированных “всухую”, сообщали ранее в работе [13].

Молекулы фуллеренов и толуола в кристаллосольвате C₆₀–C₇₀–C₆H₅CH₃ связаны между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. В ИК-спектре положение полосы поглощения толуола в составе кристаллосольвата соответствует 725 см⁻¹ – деформационное симметричное колебание C–H-ароматического кольца ($\delta_s(\text{C–H})$). При МА “всухую” наблюдается постепенное смещение ее положения 725 → 729 см⁻¹ (в область ПП толуола без фуллеренов C₆₀ и C₇₀). Такое изменение спектра вызвано ослаблением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами комплекса C₆₀–C₇₀–C₆H₅CH₃ и его постепенным разрушением [13].

Для образца $C_{60/70}$, размолотого в растворе толуола, сдвиг полосы поглощения до $\sim 727 \text{ см}^{-1}$ наблюдается уже после 1 ч. Отсутствие ПП толуола на спектре после 2 ч МА свидетельствует о его полной деструкции. Важно отметить, что рассматриваются изменения не исходных фуллерита $C_{60/70}$ и кристаллосольвата $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$, а конечного продукта механоактивации системы $C_{60/70}$ –толуол, в состав которого входит после кристаллизации остаточный растворитель. Задачу оценить долю толуола в кристаллосольвате и в чистом виде и исследовать поведение каждой в отдельности не ставили. Детальный анализ деструкции толуола будет рассмотрен ниже.

Таким образом, при МА системы $C_{60/70}$ –толуол в зависимости от длительности размола происходит постепенная деструкция как молекул фуллеренов, так и растворителя. Деструкция фуллеренов при размоле в толуоле происходит значительно быстрее, чем без него. На начальном этапе МА $C_{60/70}$ “всухую” вследствие высокоэнергетической деформации происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита с образованием аморфной фуллеритоподобной фазы [13]. Последнее означает отсутствие дальнего порядка, при этом ближний порядок сохраняется за счет стабильности молекулярной структуры фуллеренов. Последующий размол приводит к деструкции молекул фуллеренов с образованием аморфного углерода. При МА с толуолом, являющимся хорошим растворителем фуллеренов, $C_{60/70}$ изначально находится в молекулярном состоянии, кристаллическая решетка отсутствует, т.е. начальный этап, имеющий место при МА “всухую”, также отсутствует. Следовательно, деформационные воздействия оказываются непосредственно на молекулы фуллеренов и толуола, приводя к более быстрой их деструкции.

3.2. Механосинтез системы Fe– $C_{60/70}$ –толуол.

Согласно литературным данным, фазовый состав композитов, получаемых при МС системы железо–углерод, определяется количественным содержанием углерода. Продуктами твердофазных реакций при МС порошков Fe–(5–32 ат. %) $C_{\text{гп}}$ [21, 22] могут быть как аморфная фаза Am(Fe–C), так и карбиды Fe_3C , Fe_7C_3 . Присутствие примесей кислорода и азота изменяет последовательность образования фаз [23]. При механосинтезе железа с толуолом возможно формирование как Fe_3C [17, 18], так и Fe_7C_3 [19].

Основываясь на вышесказанном, рассмотрим эволюцию фазового состава смеси Fe– $C_{60/70}$ –толуол при МС, используя в исходных образцах 20 и 25 ат. % фуллеритов при одинаковом объеме растворителя (30 мл).

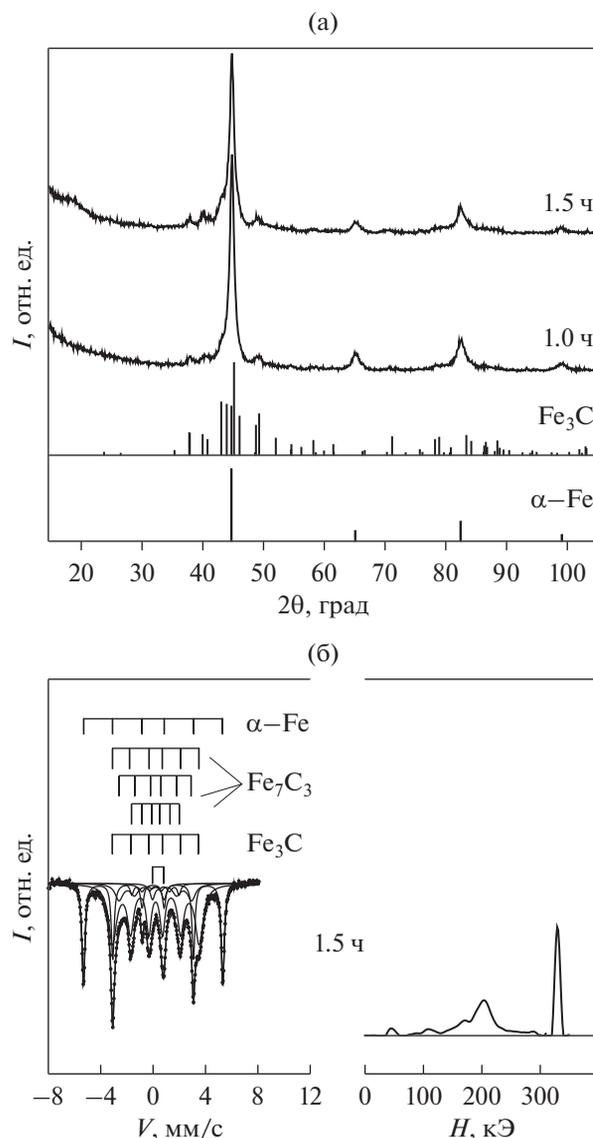


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и мёссбауэровский спектр с соответствующей функцией распределения сверхтонких магнитных полей (б) образцов Fe–20 $C_{60/70}$ –толуол после различных времен МС.

На рис. 2а представлены дифрактограммы образцов Fe–20 ат. % $C_{60/70}$ –толуол, полученных методом механосинтеза при минимальной энергонапряженности мельницы (табл. 1). Фазовый состав композитов после 1–1.5 ч МС характеризуется наличием $\alpha-Fe$, а также карбидной фазы, рефлексы которой наилучшим образом соответствуют цементиту Fe_3C . Наблюдаемое уширение дифракционных линий $\alpha-Fe$ и уменьшение их интенсивности типично для механоактивированных систем и свидетельствует об увеличении уровня микроискажений и уменьшении размеров кристаллитов. Важно отметить, что положение линий не изменяется.

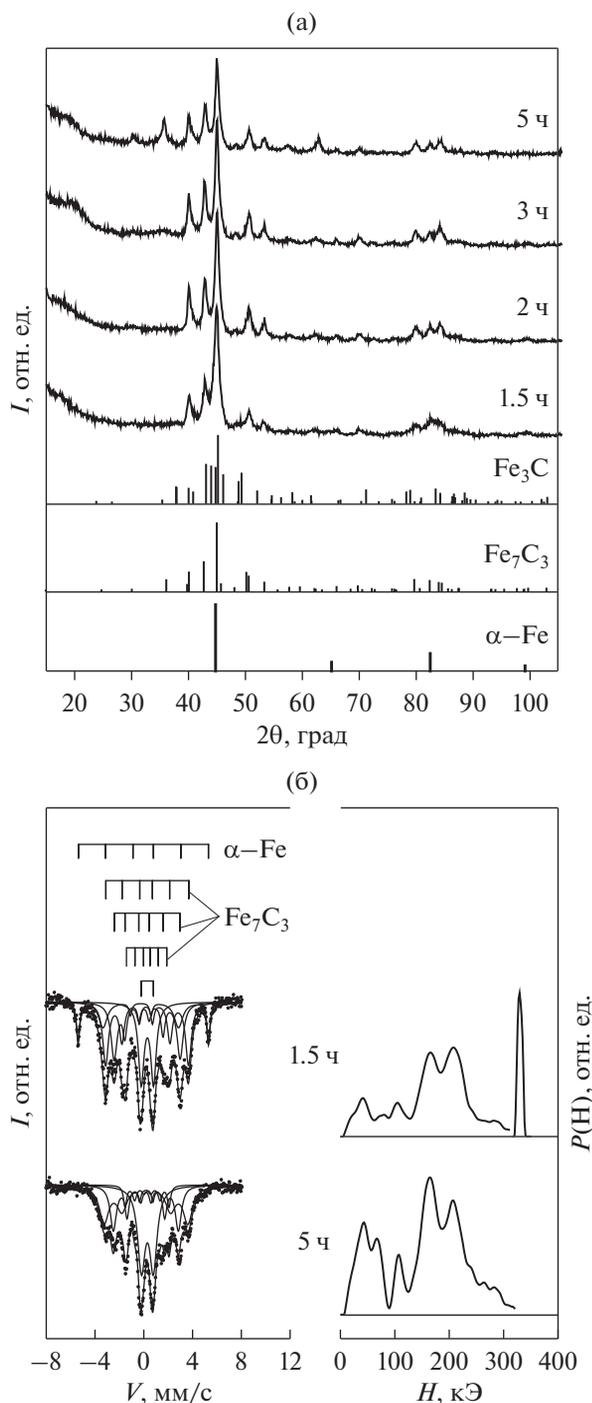


Рис. 3. Дифрактограммы образцов (а) и мёссбауэровские спектры с соответствующими функциями распределения сверхтонких магнитных полей (б) образцов Fe–25 ат. % $C_{60/70}$ –толуол после различных времен МС.

Детальные исследования тонкой структуры образцов выполнены методом мёссбауэровской спектроскопии. В мёссбауэровских спектрах и функциях $P(H)$ (рис. 2б) наряду с компонентой от α -Fe ($H = 330$ кЭ) обнаруживается распределение

сверхтонких магнитных полей с несколькими максимумами. Выделить из него аморфную составляющую затруднительно. При этом видно, что значительный вклад в спектр вносит максимум с $H = 203$ кЭ, соответствующий, согласно [21], искаженному цементиту (Fe_3C)_D. Структура последнего характеризуется значительным смещением атомов Fe и C из своих правильных положений и наличием антифазных границ. Присутствующие максимумы на кривых $P(H)$ при $H = 170$ кЭ и $H = 105$ кЭ вместе с $H = 204$ кЭ (практически совпадающего с H для (Fe_3C)_D) свидетельствуют о начале формирования высокоуглеродистого карбида Fe_7C_3 [19]. Его содержание в образце незначительно, вследствие чего он не идентифицируется методом рентгеновской дифракции. Кроме того, в функциях $P(H)$ можно выделить распределение с H вблизи 0.

Увеличение энергонапряженности и содержания $C_{60/70}$ до 25 ат. % приводит к ускорению процессов фазообразования в системе Fe– $C_{60/70}$ –толуол при МС. На дифрактограммах после измельчения в течение 1.5 ч присутствуют пики неравновесного карбида Fe_7C_3 (рис. 3а). Наложение дифракционных линий различных карбидов затрудняет фазовый анализ. Не исключено, что в системе возможно формирование карбида FeC, рефлексы которого близки по положению к Fe_7C_3 . Формирование цементита не зафиксировано. В соответствующих мёссбауэровских спектрах и функциях распределения сверхтонких магнитных полей (рис. 3б) наблюдаются три составляющих: α -Fe ($H = 330$ кЭ), Fe_7C_3 (три неэквивалентных атомных конфигураций с $H = 211$ кЭ, $H = 168$ кЭ, $H = 103$ кЭ) и распределение с H вблизи 0, связанное с присутствием парамагнитной фазы (обозначим ее условно П). Следовательно, из сравнения рис. 2б и 3б можно заключить, что обнаруженное для Fe–20 ат. % $C_{60/70}$ –толуол распределение вблизи 0 также соответствует вкладу от парамагнитной составляющей. Анализ ее природы приведен ниже (см. п.4). После 2–3 ч размола смеси Fe–25 ат. % $C_{60/70}$ –толуол на дифрактограммах увеличивается интенсивность рефлексов Fe_7C_3 , при этом пики α -Fe отсутствуют. Согласно количественному фазовому анализу, выполненному на основе данных мёссбауэровской спектроскопии (табл. 2), после 5 ч МС доли Fe_7C_3 и парамагнитной фазы в образце увеличиваются. Параметры дублета не изменяются ($\delta = 0.34$ мм/с, $\Delta = 0.98$ мм/с). Отсутствие компоненты чистого α -Fe ($H = 330$ кЭ) свидетельствует о практически полном его расходовании на продукты твердофазных реакций. Полученные результаты не случайны и имеют хорошую повторяемость.

3.3. Деструкция фуллеренов и толуола при механосинтезе системы Fe–C_{60/70}–толуол. Источником углерода для формирования карбидов при механосинтезе системы Fe–C_{60/70}–толуол являются продукты деструкции фуллеренов и толуола. Исследования структурного состояния углерода в образцах до и после МС выполнены методом рамановской спектроскопии (рис. 4).

Спектр исходного C_{60/70} характеризуется наличием линий как фуллерена C₆₀, так и C₇₀. Наиболее интенсивные полосы находятся в положениях 1472 и 1569 см⁻¹. Наблюдаемые после 1.5 ч МС изменения спектра образца Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол свидетельствуют о деструкции фуллеренов с образованием аморфного углерода. Моды характеристических колебаний фуллеренов отсутствуют, при этом в спектре наблюдаются широкие полосы с максимумами ~1330 и 1590 см⁻¹, соответствующими по положению D- и G-линиям аморфного углерода [24].

Качественное сравнение представленных спектров показывает, что с увеличением длительности размола количество аморфного углерода в образце увеличивается. После 5 ч МС наблюдается рост интенсивности соответствующих колебательных мод. Полученный результат объясняется деструкцией не только фуллеренов, но и молекул толуола, что подтверждается приведенными выше данными ИК-спектроскопии для механоактивированной системы C_{60/70}–толуол (рис. 1).

Результаты количественной оценки содержания углерода в образцах Fe–20 ат. % C_{60/70}–толуол и Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол после различных времен размола, выполненной методом химического анализа, представлены в табл. 3. Видно, что количество углерода за счет деструкции толуола в смеси Fe–20 ат. % C_{60/70}–толуол увеличивается до ~34 ат. % после 1.5 ч МС, в Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол – до ~55 ат. % после 5 ч МС.

Катализатором деструкции C₆H₅CH₃ и фуллеренов служат дисперсные порошки α-Fe. Согласно [19], каталитические воздействия высокодис-

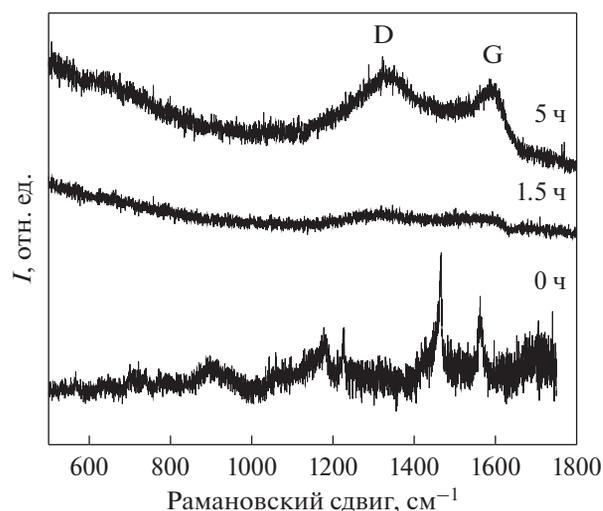


Рис. 4. Рамановские спектры образцов Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол после различных времен МС.

персных порошков железа на циклические структуры углеводородов при МС переводят последние в иные химические состояния: сорбированный и абсорбированный углерод, полимеризованные аморфные агрегаты, ионизированный углерод, графит и графитизированные пленки. Механизм деструкции толуола заключается в его дегидрировании на свежесформированной поверхности железа с образованием свободного углерода [17]. Кроме того, результаты комплексных исследований превращений толуола C₆H₅CH₃ в зависимости от времени МА с такими металлами как Mg и Ti, свидетельствуют о том, что деструкция жидкой фазы идет по механизму каталитического крекинга [25].

Таким образом, при МС Fe–C_{60/70}–толуол вследствие деструкции толуола фактически уже после 1 ч МС как в случае системы с содержанием

Таблица 2. Количественный фазовый анализ образцов Fe–25%C_{60/70}, механосинтезированных в течение различных времен в толуоле (по данным мёсбауэровской спектроскопии, погрешность определения 2%)

Время измельчения, ч	Fe, ат. %	Fe ₇ C ₃ , ат. %	dubl, ат. %
1.5	16	64	20
5	–	68	32

Таблица 3. Изменение количественного содержания углерода в образцах после различного времени механосинтеза в толуоле (ат. %)

Время измельчения, ч	Fe–20 ат. % C _{60/70}	Fe–25 ат. % C _{60/70}
0	20	25
1	33.91	–
1.5	34.04	39.87
2	–	44.87
3	–	45.81
5	–	55.28

фуллеренов 20 ат. %, так и 25 ат. % образцы характеризуются повышенным по сравнению с исходным составом содержанием углерода. Несвязанный углерод в образцах находится в аморфном состоянии.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания механизма образования карбидов при МС железа в углеродсодержащих средах в литературе существуют различные подходы. Авторами [21, 22] установлена единая последовательность твердофазных реакций при размоле порошков железо–графит в широком интервале содержания С. Показано, что карбиды образуются путем кристаллизации аморфной фазы, когда концентрация углерода в последней приближается к стехиометрической концентрации карбида. Формирование аморфной фазы обнаружено также в работах [17, 27].

Согласно другому подходу [19], процесс аморфизации в условиях механосинтеза в среде жидких углеводородов не является приоритетным, а лишь сопутствует насыщению α -Fe углеродом. Карбонизация (термин, предложенный авторами [19]) реализуется путем распада мартенсита деформации – пересыщенного ОЦТ-твердого раствора α'' -Fe(C) с образованием переходных ГПУ ϵ -Fe₃C и ϵ' -Fe_{2,2}C фаз, предшествующих образованию цементита. При длительном времени размола формируется высокоуглеродистый карбид Fe₇C₃, содержащий 32 атома Fe [26]. О формировании пересыщенных твердых растворов α (Fe,C) и γ (Fe,C) на различных этапах МС-железа с разными формами углерода сообщали в работах [27–29].

В настоящей работе при МС Fe–C_{60/70}–толуол пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe не образуется, о чем свидетельствует неизменность параметра решетки α -Fe (рис. 2а, 3а). Наличие атомов углерода в междоузлиях решетки железа привело бы к появлению в мёссбауэровском спектре соответствующей компоненты. В то же время из представленных на рис. 2б, 3б мёссбауэровских спектров и функций $P(H)$ для Fe–20 ат. % C_{60/70}–толуол и Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол выделить набор локальных атомных окружений аморфной компоненты затруднительно. Полученные результаты не позволяют проводить полную аналогию с рассмотренными выше литературными данными. Для детального описания механизма фазообразования в системе Fe–C_{60/70}–толуол необходимо проведение дополнительных исследований с привлечением, например, магнитных измерений и термического анализа. Необходимо отметить, что согласно [30] решающими в фазообразовании при механохимическом синтезе являются про-

цессы диффузии. Основным механизмом на стадии активного протекания реакции синтеза является решеточный механизм с использованием междоузельных атомов. При этом большая величина запасенной энергии деформации обеспечивает термодинамическую возможность образования тех или иных фаз в зависимости от исходного состава реакционной смеси.

Согласно данным рентгеновской дифракции, мёссбауэровской и рамановской спектроскопии (рис. 2–5), фазовый состав механосинтезированных образцов Fe–C_{60/70}–толуол определяется концентрацией углерода и длительностью размола. Формирование карбидов при МС порошков Fe–C_{60/70} в толуоле происходит при деструкции фуллеренов и толуола. Ввиду увеличения количества углерода до ~34 ат. % (табл. 3) даже при МС с малой энергонапряженностью в системе Fe–20C_{60/70}–толуол уже после 1–1.5 ч образуются искаженный цементит (Fe₃C)_D и Fe₇C₃, а также парамагнитная фаза (рис. 2). Из представленных дифрактограмм и мёссбауэровских спектров по интенсивности линий видно, что в образцах на данном этапе МС сохраняется достаточно большое количество непрореагировавшего α -Fe. Следовательно, и часть углерода находится в несвязанном состоянии. Очевидно, более длительное время размола данной смеси привело бы к формированию высокоуглеродистого карбида Экстрёма–Адкокка Fe₇C₃. Последнее подтверждают исследования, выполненные для системы Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол. Несовпадение сверхтонких магнитных полей карбида Fe₇C₃ для образцов Fe–20 ат. % C_{60/70}–толуол ($H = 204$ кЭ, $H = 170$ кЭ, $H = 105$ кЭ) и Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол ($H = 211$ кЭ, $H = 168$ кЭ, $H = 103$ кЭ), по нашему мнению, объясняется структурными искажениями, вносимыми деформацией при измельчении [22]. Для того чтобы подчеркнуть разное структурное состояние высокоуглеродистого карбида, обозначим его в первом случае как (Fe₇C₃)_D [16, 21, 22]. Используемая высокая энергонапряженность мельницы (табл. 1) для Fe–25 ат. % C_{60/70}–толуол способствует ускорению механосинтеза. Несмотря на то что в данном случае методами рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии не обнаружено явного формирования Fe₃C, мы не исключаем его незначительное присутствие в образцах. Избыток углерода (~40 ат. % после 1.5 ч) по сравнению со стехиометрией Fe₃C, делает цементит нестабильным, и процесс идет по пути образования карбида Fe₇C₃ и парамагнитной фазы (рис. 3).

Таким образом, на основании изложенного, процессы фазообразования в системе с исходным

содержанием 20 ат. % $C_{60/70}$ можно принимать за начальную стадию МС Fe– $C_{60/70}$ –толуол. Конечными продуктами синтеза при 25 ат. % $C_{60/70}$ (фактическое содержание углерода ~55 ат. %) являются высокоуглеродистый карбид Fe_7C_3 и П-фаза. Несвязанный углерод в образцах находится в аморфном состоянии (рис. 4).

Обнаруженные в настоящей работе атомные конфигурации в низкополевой области распределения $P(H)$ для образца Fe–25 $C_{60/70}$ –толуол, соответствующие П-фазе, с параметрами изомерного сдвига $\delta = 0.336$ мм/с, квадрупольного расщепления $\Delta = 0.979$ мм/с (рис. 3б) отличаются от таковых, представленных в литературе. Необходимо отметить, что их природа в системе Fe–C однозначно не установлена [19]. Парамагнитная фаза с дублетным спектром была обнаружена при МС высокоуглеродистой смеси $Fe_{1-x}C_x$ ($x = 0.8–0.9$) [31]. На основе мёссбауэровских спектров, снятых авторами при 77 К, сделан вывод, что дисперсная обогащенная железом фаза является разупорядоченным мелкодисперсным карбидом. Согласно [32], парамагнитный дублет может соответствовать метастабильному карбиду FeC. С другой стороны, парамагнитный дублет, по мнению авторов работы [33], в образцах стали 12X12M1БФР, измельченной с добавкой 1 вес. % фуллеренов, обусловлен растворением в образующихся карбидах значительного количества хрома, снижающего температуру Кюри карбидов, и высокой дисперсностью частиц. В нашем случае на текущем этапе исследований не получено данных, позволяющих однозначно установить природу обнаруженной методом мёссбауэровской спектроскопии П-фазы. Мы полагаем, что атомные конфигурации в низкополевой области распределения $P(H)$ могут быть связаны с суперпарамагнитным состоянием карбидов ввиду малой размерности частиц, что требует дальнейших исследований.

Сравнение результатов настоящей работы с полученными ранее для порошков Fe–25 ат. % $C_{60/70}$, механосинтезированных без толуола (табл. 1) позволяет заключить, что энергонапряженность и среда размола определяют кинетику механосинтеза системы Fe– $C_{60/70}$. При размоле “всухую” фазовый состав образцов Fe–25% $C_{60/70}$ после 1 ч МС представлен цементитом, α -Fe и аморфной составляющей (рис. 5). Ранее нами показано [15], что механизм фазообразования в данной системе при деструкции молекул фуллеренов связан с формированием аморфной фазы Fe–C с последующей кристаллизацией из нее карбида Fe_3C . Из сравнения рис. 5 и 2, 3 видно следующее. При “сухой” механоактивации Fe–25 ат. % $C_{60/70}$ в течение 1–2 ч на фоне уширенных рефлексов железа

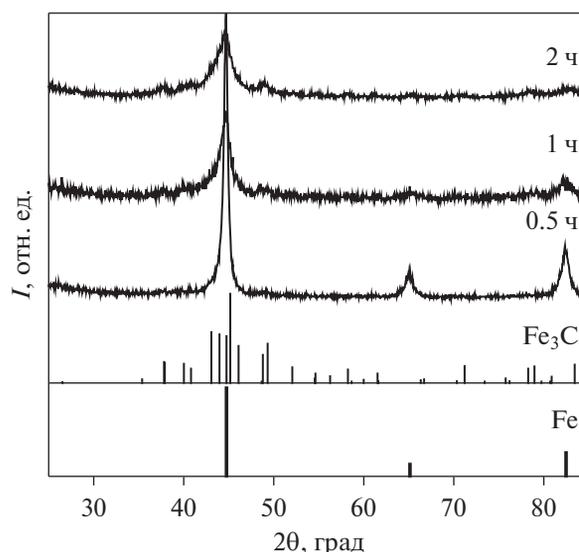


Рис. 5. Дифрактограммы порошков Fe–25 $C_{60/70}$, механосинтезированных “всухую” в течение различного времени в атмосфере аргона.

только начинают появляться широкие линии карбида Fe_3C . В то же время на дифрактограммах смеси Fe–20 ат. % $C_{60/70}$ –толуол после 1–1.5 ч пики цементита отчетливо разделимы. С другой стороны, при измельчении порошков Fe–25 ат. % $C_{60/70}$ “всухую” формируется карбид стехиометрического состава Fe_3C , а в толуоле – высокоуглеродистый Fe_7C_3 . Кроме того, при измельчении “всухую” зафиксировано образование аморфной фазы, тогда как при МС в толуоле выделить ее затруднительно.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с имеющимися литературными данными. Необходимо отметить, что в большинстве опубликованных работ, посвященных МС железа с фуллеритом [7–9], не учитывается влияние его количественного содержания в образце на фазовый состав получаемых композитов. При этом, как уже упоминалось, данный аспект является определяющим для системы железо–углерод [16, 21, 22]. Кроме того, указанные авторы не проводят исследования локального атомного окружения Fe, что позволило бы получить более точные данные о структурно-фазовом состоянии синтезированных ими образцов. При МС железа с фуллеритом авторы [8, 9] не обнаружили образования карбидов. По нашему мнению, отсутствие формирования карбидов при МС системы железо–фуллерит объясняется низкой концентрацией углерода в исходной смеси (не более 15 ат. %), а также более высокой деформационной стабильностью фуллерита по сравнению с графитом.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской, рамановской и ИК-спектроскопии исследовано влияние жидкой среды измельчения (толуола) и структурных изменений $C_{60/70}$ на фазовый состав механокомпозитов на основе железа. Показано, что:

1. При МС Fe–25 ат. % $C_{60/70}$ “всухую” формируется карбид Fe_3C и аморфная фаза Fe–C.

2. Структурно-фазовый состав механокомпозитов при измельчении в толуоле отличается от состава, получаемого при размоле “всухую” и зависит от содержания углерода в образце. На начальном этапе механосинтеза преимущественно формируется искаженный цементит (Fe_3C)_D. Конечными продуктами синтеза являются высокоуглеродистый карбид Fe_7C_3 , парамагнитная П-фаза и аморфный углерод.

3. Источником углерода для формирования карбидов при механосинтезе системы Fe– $C_{60/70}$ — толуол являются продукты деструкции фуллеренов и толуола. При размоле в толуоле по сравнению с “сухой” МА скорость деструкции фуллеренов выше.

Работа выполнена в рамках НИР № гос. регистрации АААА–А17–117022250039–4.

Авторы выражают благодарность за получение данных методом ИК-спектроскопии В.В. Аксеновой, методом КР-спектроскопии – К.Г. Михееву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.А., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. Stetzer M.R., Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. Thermal stability of solid C_{60} // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 1. P. 127–131.
3. Nikonova R.M., Merzlyakova M.A., Lad'yanov V.I., Aksenova V.V. Thermal behavior of a mixture of fullerenes and fullerites $C_{60/70}$ // Russian J. Physical Chemistry A. 2012. V. 86. № 7. P. 1121–1127.
4. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. U.S.A, New York: Marcel Dekker, 2004. 467 p.
5. Kwon Y.S., Gerasimov K.B., Yoon S.K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills // J. Alloys Compounds. 2002. № 346. P. 276–281.
6. Takacs L., McHenry J.S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5246–5249.
7. Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // ФТТ. 2014. № 1. С. 194–197.
8. Umemoto M., Liu Z.G., Masuyama K., Tsuchiya K. Ball milling of fullerene and mechanical alloying of fullerene-metal systems // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 312–314. P. 93–102.
9. Robles Hernandez F.C. Production and characterization of Fe– C_{graphite} and Fe– $C_{\text{fullerene}}$ composites produced by different mechanical alloying techniques // J. Metal. 2004. V. 10. № 2. P. 107–118.
10. Robles Hernandez F.C., Calderon H.A. Nanostructured Al/ Al_4C_3 composites reinforced with graphite or fullerene and manufactured by mechanical milling and spark plasma sintering // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. P. 815–822.
11. Никонова Р.М., Дорофеев Г.А., Ладьянов В.И., Пушкарев Б.Е. Механохимический синтез нанокompозитов Mg с различными формами углерода // Химическая физика и мезоскопия. 2010. № 3. С. 382–389.
12. Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R., Blank V.D. Cu– C_{60} nanocomposite with suppressed recrystallization // Appl. Phys. A. 2011. V. 105. P. 45–48.
13. Nikonova R.M., Larionova N.S., Ladyanov V.I., Aksenova V.V., Rud A.D., Kirian I.M. Changes of the structure of fullerite and graphite during their mechanical activation // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 682. P. 61–69.
14. Larionova N.S., Nikonova R.M., Ladyanov V.I. Mechano-synthesis of nanostructured composites copper-fullerite, copper-graphite // Advanced Powder Technology. 2018. № 29. P. 399–406.
15. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И. Структура фуллерита в механокомпозитах железо-фуллерит // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 11. С. 19–24.
16. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. Mechanical alloying in binary Fe–M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems // J. Mater. Sci. 2004. № 39. P. 5071–5079.
17. Ломаева С.Ф. Структурно-фазовые превращения, термическая стабильность, магнитные и коррозионные свойства нанокристаллических систем на основе железа, полученных механоактивацией в органических средах // ФММ. 2007. № 4. С. 403–422.
18. Yelsukov E.P., Barinov V.A., Ovetchkin L.V. Synthesis of disordered Fe_3C alloy by mechanical alloying of iron powder with liquid hydrocarbon (toluene) // J. Mater. Sci. Lett. 1992. № 11. P. 662–663.
19. Баринов В.А., Цурин В.А., Казанцев В.А., Суриков В.Т. Карбонизация α -Fe при механосинтезе // ФММ. 2014. № 1. С. 57–73.
20. Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mossbauer spectroscopy // Phys. Stat. Sol. 1990. V. 160. P. 625–634.
21. 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 // ФММ. 2002. № 4. С. 43–54.
22. Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Фомин В.М., Коньгин Г.Н., Загайнов А.В. Твердофазные реакции в системе Fe–C при механическом сплавлении // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 53–58.
23. Волков В.А., Елькин И.А., Загайнов А.В. и др. Динамические равновесия фаз в процессах механосин-

- теза сплава состава Fe72.6C24.5O1.1N1.8 // ФММ. 2014. № 6. С. 593–601.
24. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. хим. ж. 2006. Т. 1. С. 83–91.
 25. Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Dorofeev G.A. Ball-milling stimulated mechanochemical processes in the system “titanium–toluene” // Mater. Sci. Forum. 2019. (принята в печать).
 26. Баринов В.А., Цурин В.А., Суриков В.Т. Исследование механосинтезированного карбида “Fe₇C₃” // ФММ. 2010. № 5. С. 497–507.
 27. Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of Fe–C alloys by mechanical alloying // Materials Science and Technology. 2014. P. 509–516.
 28. Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes // Advanced Powder Technology. 2017. № 28. P. 964–972.
 29. Wang G.M., Campbell S.J., Calka A., Kaczmarek W.A. Ball milling of Fe–C (20–75% Fe) // NanoStructured Materials. 1995. V. 6. P. 389–392.
 30. Скаков Ю.А. Образование и устойчивость метастабильных фаз при механохимическом синтезе // Металловедение и терм. обр. металлов. 2005. № 7 (601). С. 45–54.
 31. Tanaka T., Nasu S., Ishihara K.N., Shingu P.H. Mechanical alloying of the high carbon Fe–C system // J. the Less-Common Metals. 1991. V. 171. P. 237–247.
 32. Yelsukov E., Barinov V., Ovetchkin L. Mechanochemical synthesis of iron carbides by grinding of iron powder with liquid hydrocarbon (toluene) // Proc. of the first international conference on mechanochemistry, In-CoMe’93, Košice, March 23–26, 1993. — Cambridge Interscience Publishing. 1994. P. 63–66.
 33. Глебов В.А., Попова О.И., Бакулина А.С., Чуканов А.П., Ягодкин Ю.Д., Щетинин И.В. Структурные превращения в стали 12Х12М1БФР при высокоэнергетическом измельчении с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // Металловедение и термическая обработка материалов. 2009. № 12. С. 3–6.