

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'784:539.89:543.429.3

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА (ФУЛЛЕРИТ, ГРАФИТ)
НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ С ЖЕЛЕЗОМ

© 2021 г. Н. С. Ларионова^{а, *}, Р. М. Никонова^а, А. Л. Ульянов^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 03.11.2020 г.

После доработки 20.12.2020 г.

Принята к публикации 18.01.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии проведены сравнительные исследования композитов железо–75фуллерит и железо–75графит, полученных методом механосинтеза. Показано, что форма углерода и ее деформационная стабильность определяют кинетику формирования фазового состава композитов. При разупорядочении кристаллической структуры фуллерита и последующей деструкции молекул фуллеренов порошки железо–75фуллерит характеризуются фазовым составом аналогичным составу железо–75графит: аморфный углерод, Fe₃C, Fe₇C₃ и П-фаза.

Ключевые слова: механосинтез, углерод, фуллерит, графит, карбиды железа, механокомпозиты

DOI: 10.31857/S0015323021050089

1. ВВЕДЕНИЕ

Железо и сплавы на его основе являются широко используемыми конструкционными материалами. Исследованию процессов механосинтеза (МС) системы железо–графит посвящено большое число работ, результаты которых обобщены, например, авторами [1].

При разработке современных наноструктурированных композиционных материалов представляет интерес замена графита наноструктурными формами углерода – фуллеренами, нанотрубками, наноалмазами, графеном [2, 3]. С практической точки зрения механокомпозиты с фуллеритами обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с композитами с графитом [4, 5]. Использование аморфного фуллерита, полученного методом механоактивации, позволяет расширить температурные интервалы спекания и эксплуатации композитов [6]. Кроме того, предлагается использование фуллеренов в качестве вещества, препятствующего рекристаллизации нанофрагментированных металлов и сплавов [7], что решает проблему их термодинамической стабильности.

Представляет интерес исследование влияния исходного количественного содержания фуллерита на структуру и фазовый состав получаемых механокомпозитов. Сам по себе вопрос кажется очевидным, однако на сегодняшний день недостаточно освещен в литературе.

Результаты исследований механосинтезированных композитов железо–фуллерит с атомным отношением исходных компонентов 90 : 10, 75 : 25 и 25 : 75 представлены нами в работах [8–10]. Показано, что при деструкции фуллеренов в зависимости от исходного содержания фуллерита и условий синтеза могут формироваться аморфная фаза Am(Fe–C), цементит Fe₃C, карбид Экстрёма–Адкокка Fe₇C₃ и парамагнитная П-фаза [9, 10]. Образование последней наблюдается при содержании 75 ат. % фуллерита, а также при МС порошков в толуоле. Для идентификации П-фазы требуются дополнительные исследования. В литературе имеются единичные данные об обнаруженных методом Мессбауэровской спектроскопии атомных конфигурациях в низкополевой области распределения $P(H)$ с параметрами $\delta = 0.37$ мм/с и $\Delta = 0.98$ мм/с. По-видимому, значения последних зависят от условий синтеза. В работах, посвященных исследованию МС железа с высоким содержанием графита, практически не обсуждается природа парамагнитного дублета.

Необходимы дальнейшие исследования процессов фазообразования при МС железа с высоким содержанием фуллерита и графита (более 50 ат. %) в одинаковых экспериментальных условиях. В том числе выявление условий формирования П-фазы, а также высокоуглеродистого карбида Экстрёма–Адкокка Fe₇C₃. В настоящее время в литературе такие исследования отсутствуют.

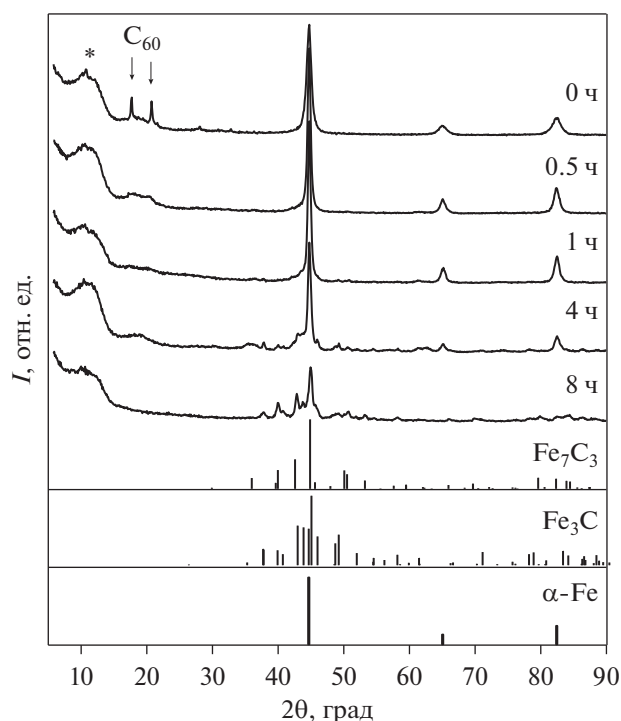


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца Fe–75C_{60/70} после различных времен МС (* – подложка).

Целью настоящей работы является изучение закономерностей формирования структуры и фазового состава композитов железо–фуллерит и их сравнение с композитами системы железо–графит при исходном содержании углерода 75 ат. % и одинаковых условиях МС.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для проведения МС использовались порошки железа (99.7%), графита (измельченные графитовые стержни марки ОСЧ 7-2) и фуллерита C_{60/70} (C₆₀ – 82.2 вес. %, C₇₀ – 14.1 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 Сокслет и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе.

Механосинтез порошков состава Fe–75 ат. % C_{60/70} и Fe–75 ат. % C_g осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2С в инертной среде аргона ($P_{Ar} = 0.1$ МПа). Далее для полученных образцов будем использовать обозначение Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g соответственно. Механическую обработку проводили в сосудах из стали 40Х13 с шарами диаметром 8 мм из шарикоподшипниковой

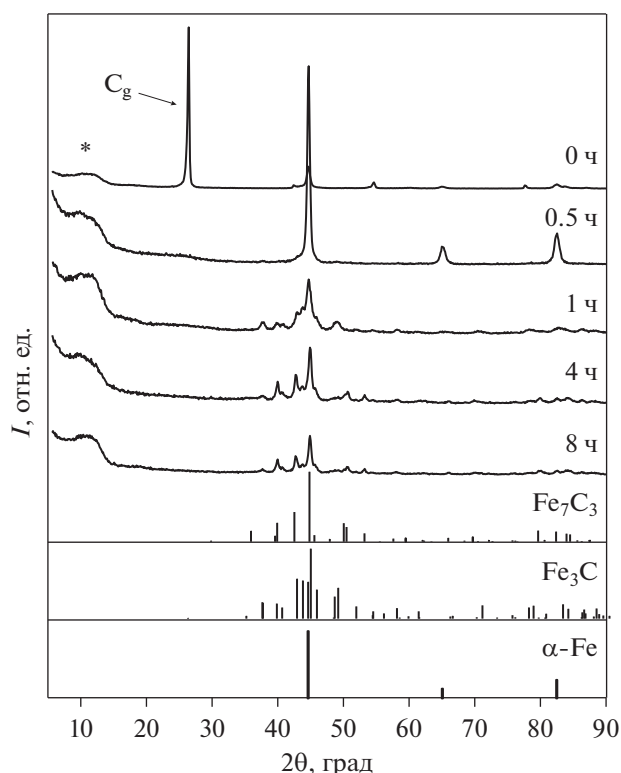


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образца Fe–75C_g после различных времен МС (* – подложка).

стали ШХ15. Скорость вращения платформы составляла 1090 об./мин, длительность МС – от 0.5 до 8 ч. Использовали последовательную схему получения образцов. После определенного времени механической обработки для анализа отбирали некоторое количество порошка, затем оставшаяся часть подвергалась дальнейшему МС.

Рентгеновские дифрактограммы порошков получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K α -излучение). Структуру и фазовый состав порошков анализировали с помощью пакета программ MISA). Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре SM2201 DR в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ⁵⁷Со в матрице Rh при комнатной температуре. Функции распределения $P(H)$ сверхтонких магнитных полей восстановлены из спектров с использованием обобщенного алгоритма [11]. Математическая обработка спектров в дискретном представлении проведена методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга–Марквардта. Термомагнитные измерения проводили на установке по измерению динамической магнитной восприимчивости с амплитудой переменного магнитного поля 0.8 Э и частотой 120 Гц в инертной атмосфере Ar со скоростью нагрева 30 град/мин в температурном интервале 6–800°С.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы, иллюстрирующие изменение фазового состава образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g с увеличением длительности МС. Из их сравнения видно, что для обеих систем характерно формирование карбидов. При этом в зависимости от используемой формы углерода кинетика протекания твердофазных реакций различна.

Дифрактограммы образца с фуллеритом Fe–75C_{60/70} (рис. 1) до 4 ч МС характеризуются присутствием уширенных рефлексов α -Fe. При этом линии карбидов имеют существенно меньшую интенсивность (практически на уровне фона). Из сравнения с представленными на рисунке штрих-дифрактограммами после 1–2.5 ч МС эти линии соответствуют цементиту Fe₃C, а после 3–4 ч размола – Fe₃C и высокоуглеродистому карбиду Экстрема–Адкокка Fe₇C₃. При МС в течение 8 ч интенсивность рефлексов карбидов увеличивается, а линии α -Fe на дифрактограмме отсутствуют.

В образце с графитом Fe–75C_g процессы карбидообразования проходят значительно быстрее (рис. 2). Уже после 1 ч МС дифрактограмма порошка представлена набором уширенных рефлексов цементита Fe₃C. Из-за уширения линий и значительного уменьшения их интенсивности, а также перекрытия линий α -Fe с линиями карбида, достоверно идентифицировать наличие α -Fe в данном образце затруднительно. При длительности размола до 2.5–8 ч основными фазами являются Fe₃C и Fe₇C₃. Таким образом, сравниваемые системы после 8 ч МС имеют одинаковый фазовый состав.

Важно отметить, что параметр ОЦК-решетки железа для обеих систем находится в пределах $2.8665 \pm 0.0152 \text{ \AA}$, что свидетельствует об отсутствии формирования в образцах пересыщенного твердого раствора на основе α -Fe.

Размеры кристаллитов α -Fe после 0.5 ч МС достигают 20 нм.

Различия в кинетике карбидообразования для Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g наглядно иллюстрируют временные зависимости содержания фаз (рис. 3). Представленные соотношения можно рассматривать лишь как оценочные. При достаточно широких (как для системы Fe–75C_g после 1–8 ч) и малоинтенсивных (как для Fe–75C_{60/70} после 1–4 ч) дифракционных линиях количественный рентгенофазовый анализ затруднен из-за близкого положения рефлексов различных карбидов. В механосинтезированных композициях вследствие высокой деформации может присутствовать аморфная составляющая, выделить которую в данном случае не представляется возможным. Кроме того, приведенные на рис. 3 результаты получены без учета химически несвязанного с железом углерода.

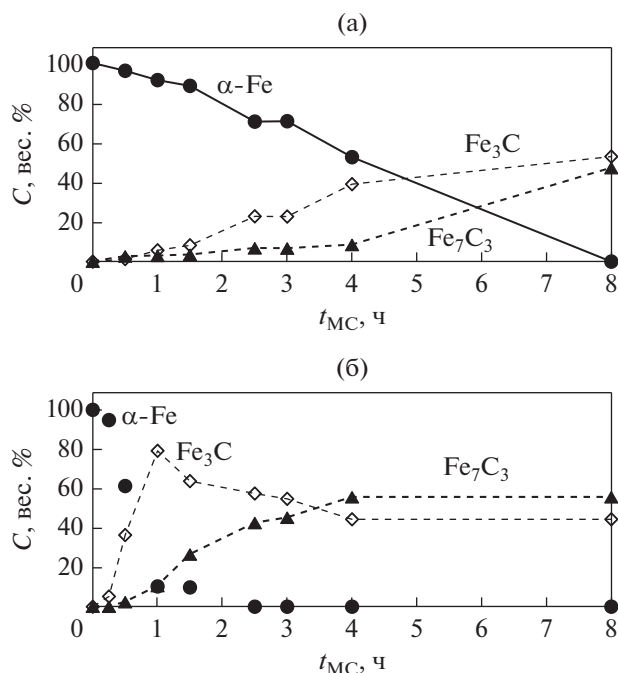


Рис. 3. Количественный фазовый анализ образцов Fe–75C_{60/70} (а) и Fe–75C_g (б) после различных времен МС.

Из рисунка видно, что в образце с фуллеритом количественное содержание карбидов увеличивается постепенно и достигает максимального значения после 8 ч. В случае системы с графитом уже после 1 ч МС доля карбидов составляет ~90 вес. %. Уменьшение количественного содержания цементита, наблюдаемое при МС Fe–75C_g более 1 ч, по-видимому, обусловлено его дестабилизацией избыточным углеродом [12].

Метод мёссбауэровской спектроскопии, обладает по сравнению с рентгеновской дифракцией более высоким разрешением и позволяет исследовать изменения, происходящие в механокомпозициях, на атомном уровне. Результаты исследований изменения ближнего атомного порядка α -Fe в образцах Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g приведены на рис. 4, 5. В табл. 1 представлены рассчитанные по данным мёссбауэровского эксперимента относительные атомные доли железосодержащих фаз в порошках в зависимости от длительности МС.

В мёссбауэровских спектрах Fe–75C_{60/70} (рис. 4) уже после 0.5 ч МС наряду с компонентой от α -Fe ($H = 330 \text{ кЭ}$) присутствует парамагнитный дублет с изомерным сдвигом относительно α -Fe при комнатной температуре $\delta = 0.37 \text{ мм/с}$ и квадратным расщеплением $\Delta = 0.98 \text{ мм/с}$. Указанные параметры сверхтонкого взаимодействия одного порядка с полученными ранее $\delta = 0.34 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 0.98 \text{ мм/с}$ для парамагнитной фазы при МС

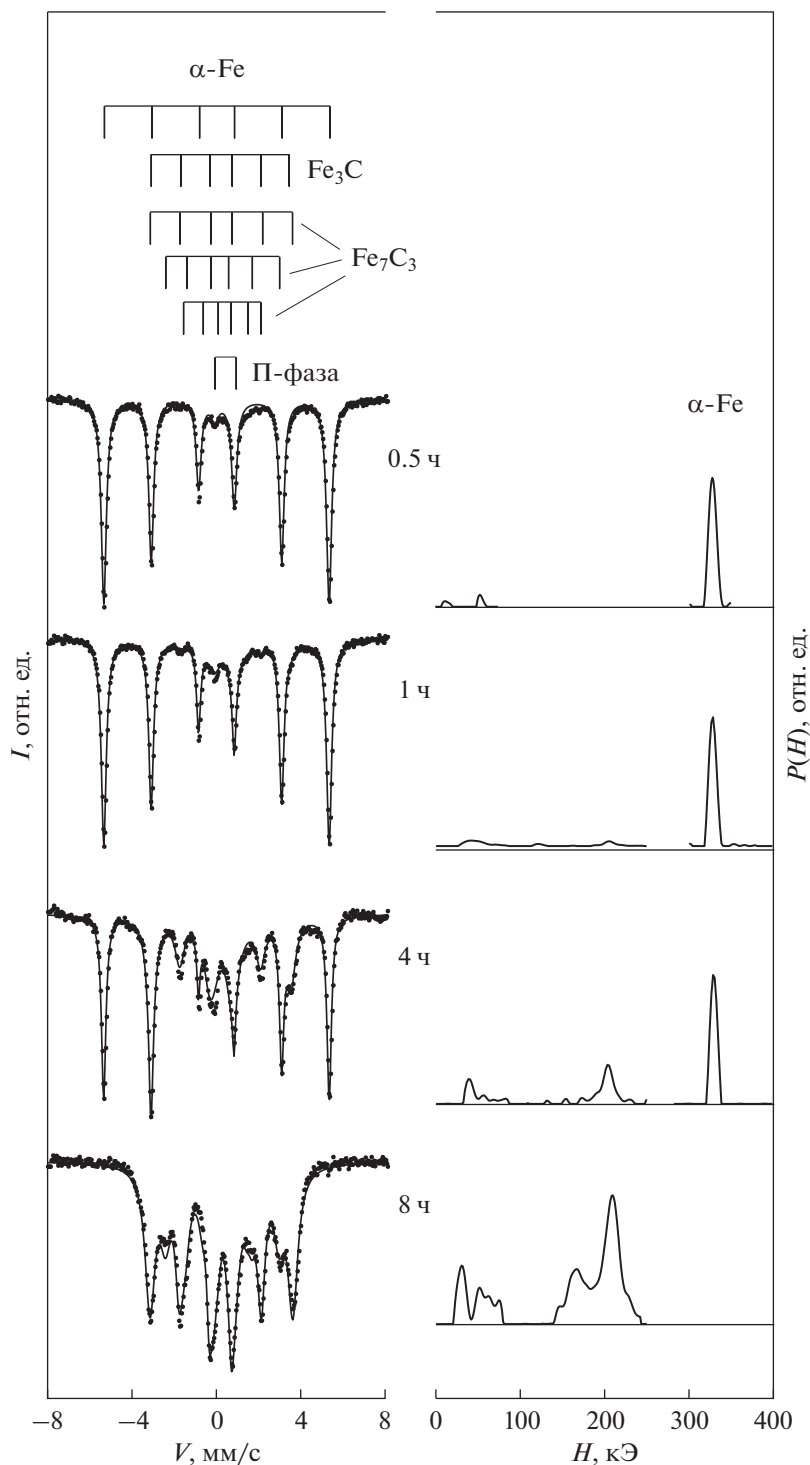


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей образца Fe–75C_{60/70} после различных времен МС.

железо–25 ат. % фуллерит–толуол [9]. Аналогично работе [9], обозначим соответствующую данной компоненте фазу П-фаза.

Интенсивность парамагнитной компоненты увеличивается с увеличением длительности МС.

Согласно количественной оценке после 8 ч доля атомов железа в этой фазе составляет 28 ат. % (см. табл. 1).

После 4 ч МС в спектре отчетливо проявляется компонента с параметрами $H = 203$ кЭ и $\delta =$

$= 0.19$ мм/с, которые удовлетворительно согласуются с литературными данными для цементита [13]. Широкие линии в цементитной составляющей спектра ($\Gamma_{1.6} = 0.53$ мм/с) обусловлены его искаженной структурой в результате механического воздействия. При дальнейшем МС до 8 ч в функции $P(H)$ помимо увеличенной по интенсивности компоненты цементита проявляются компоненты с $H < 203$ кЭ, не имеющие к нему отношения. Математическая обработка в дискретном представлении позволила выделить три составляющие с $H = 207$ кЭ, $H = 168$ кЭ, $H = 103$ кЭ, которые согласуются с литературными данными для карбида Экстрёма–Адкокка Fe_7C_3 [14]. Поскольку наиболее интенсивные компоненты для карбидов Fe_7C_3 и Fe_3C имеют близкие значения H , то разделить вклады каждого из карбидов затруднительно. В табл. 1 приведена суммарная доля атомов Fe в Fe_3C и Fe_7C_3 . Доля свободного железа в процессе синтеза уменьшается до 44 ат. % после 4 ч МС, а после 8 ч – α -Fe в образце отсутствует в пределах погрешности измерения.

В мёссбауэровских спектрах порошков с графитом $Fe-75C_g$ (рис. 5) в области полей от 0 до 100 кЭ также как в $Fe-75C_{60/70}$ присутствует парамагнитная компонента ($\delta = 0.29$ мм/с и $\Delta = 1.02$ мм/с). Доля атомов железа в данной фазе увеличивается от 6 ат. % после 0.5 ч до ~30 ат. % после 4–8 ч МС (см. табл. 1). При этом в отличие от образца с фуллеритом компонента цементита Fe_3C ($H = 206$ кЭ, $\delta = 0.19$ мм/с) обнаруживается уже после 0.5 ч. МС. После 1 ч МС общая доля атомов Fe в карбидных фазах Fe_3C и Fe_7C_3 практически в 10 раз выше таковой для $Fe-75C_{60/70}$ и составляет 65 ат. %. Количественное соотношение П-фазы и карбидов $Fe_3C + Fe_7C_3$ в сравниваемых системах $Fe-75C_{60/70}$ и $Fe-75C_g$ после 8 ч МС в пределах погрешности измерения одинаково.

Наблюдаемые различия фазового состава порошков $Fe-75C_{60/70}$ и $Fe-75C_g$ при одинаковых временах МС в интервале 0.5–4 ч объясняются разной деформационной стабильностью фуллерита $C_{60/70}$ и графита [15]. Рассмотрим дифрактограммы порошков $Fe-75C_{60/70}$ и $Fe-75C_g$ в малоугловой области 2θ , характерной для фуллерита и графита (см. рис. 1, 2). Кристаллическая структура фуллерита более устойчива к деформационным воздействиям. В то время как в образце $Fe-75C_g$ рефлексы графита исчезают уже после 0.5 ч. МС (см. рис. 2), на дифрактограммах $Fe-75C_{60/70}$ присутствуют сильно уширенные линии фуллерита (см. рис. 1). Соответственно в системе $Fe-75C_g$ протекает твердофазная реакция с формированием Fe_3C и П-фазы, а в порошках $Fe-75C_{60/70}$ образуется лишь 5 ат. % П-фазы. При дальнейшем размоле в течение 1–4 ч происходит разупорядочение кристаллической структуры $C_{60/70}$ с об-

Таблица 1. Относительное содержание атомов Fe в фазах (ат. %) для образцов $Fe-75C_{60/70}/Fe-75C_g$ в зависимости от длительности МС (ошибка ± 1 ат. %)

$t_{МС}, ч$	α -Fe	П-фаза	$Fe_3C + Fe_7C_3$
0.5	95/52	5/6	0/42
1	80/14	13/21	7/65
4	44/0	23/31	33/69
8	0/0	28/29	72/71

разованием аморфной фуллеритоподобной фазы. О последнем свидетельствует наличие аморфного гало в области наиболее интенсивных рефлексов фуллеритов. Как было показано в работе [15], аморфная фуллеритоподобная фаза характеризуется отсутствием дальнего порядка, при этом ближнее упорядочение подобно структуре фуллерита. Частичная деструкция фуллеренов на данном этапе МС обеспечивает формирование карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 , а также увеличение содержания П-фазы. После 8 ч МС на дифрактограммах для $Fe-75C_{60/70}$ так же как для порошков $Fe-75C_g$ какие-либо рефлексы углерода отсутствуют, несмотря на его значительное исходное содержание 75 ат. %. Последнее может объясняться аморфным состоянием углерода и его меньшим атомным фактором рассеяния по сравнению с железом. Детальную информацию о структурном состоянии углерода в механосинтезированных композитах $Fe-75C_{60/70}$ и $Fe-75C_g$ можно получить методами Рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты исследований будут рассмотрены в отдельной работе. После деструкции фуллеренов сравниваемые системы имеют одинаковый фазовый состав.

Проведенные исследования показали, что при МС $Fe-75C_{60/70}$ и $Fe-75C_g$ независимо от аллотропной модификации углерода наблюдается формирование парамагнитной фазы. Ее присутствие в образцах удается зафиксировать лишь методом мёссбауэровской спектроскопии. Никаких дополнительных рефлексов кроме Fe_3C и Fe_7C_3 на дифрактограммах не обнаруживается. Идентифицировать П-фазу на основе имеющихся литературных данных затруднительно. Это связано с тем, что в работах отсутствуют значения параметров сверхтонкого взаимодействия (H , δ и Δ), либо они отличаются от полученных в данной работе. Не всегда кроме мёссбауэровских спектров приводятся соответствующие им распределения $P(H)$, что также затрудняет сравнение.

Известно, что широкое распределение функции сверхтонких магнитных полей в области 0–300 кЭ свидетельствует о наличии большого количества неэквивалентных локальных конфигураций атомов железа и обычно является характерным

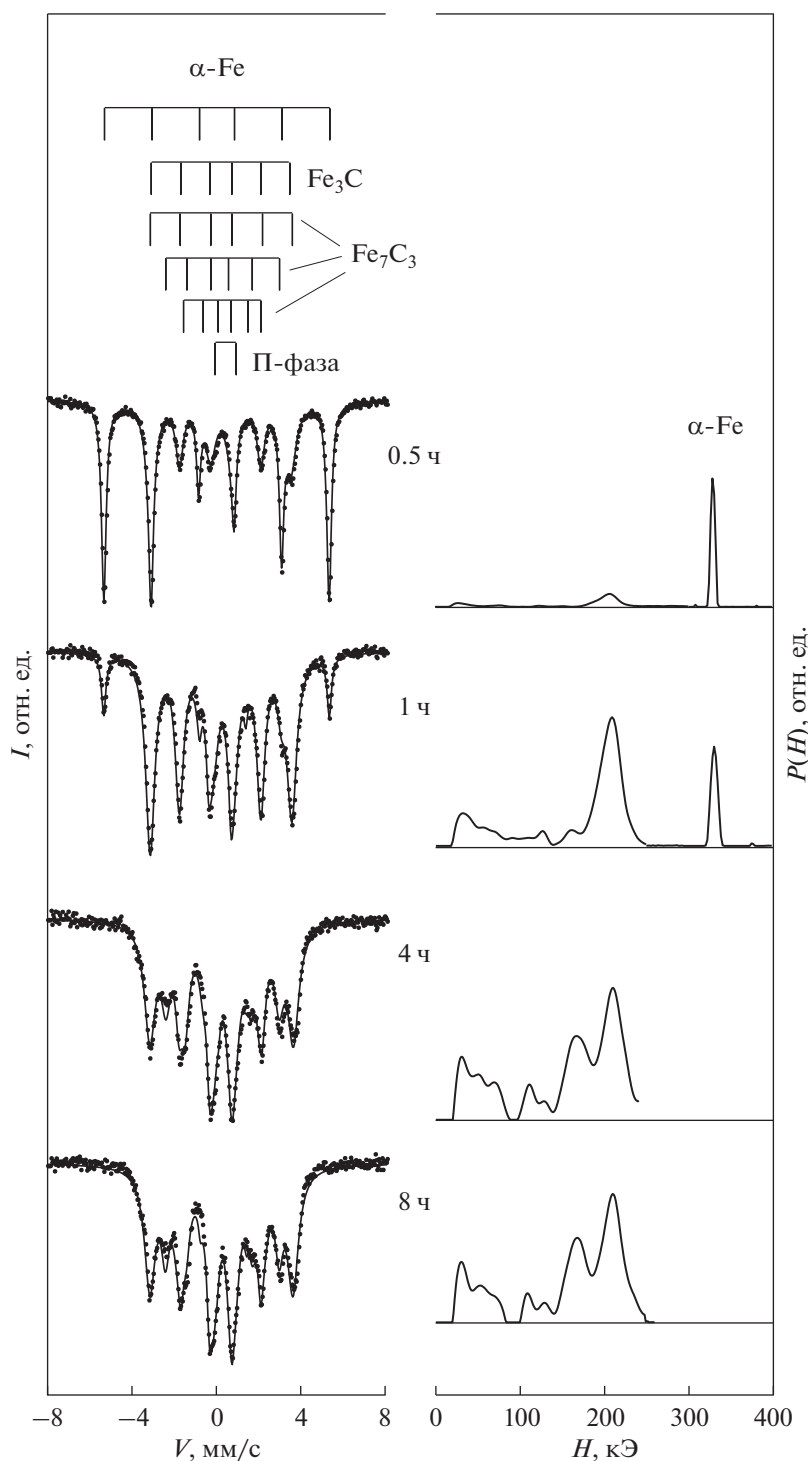


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей образца Fe–75C_g после различных времен МС.

для аморфных или разупорядоченных структур. В работе [12] распределение в функции $P(H)$ на начальной стадии механосплавления железа с графитом в атомном отношении 68 : 32, похожее на то, что зафиксировано в настоящей работе, объяснялось возможным формированием метаста-

бильного FeC. Детальный анализ в работе не приводится. С другой стороны, парамагнитный дублет на мёссбауэровских спектрах может быть обусловлен формированием разупорядоченного мелкодисперсного карбида [16], парамагнитных карбидов железа $Fe_{1-x}C_x$, пересыщенных углеро-

дом [17, 18]. В работе [19] отмечается, что при наличии гомогенной аморфной фазы $Am(Fe-C)$ с высокой концентрацией углерода (40 ат. %) в мессбауэровском спектре должен отчетливо обнаруживаться парамагнитный дублет.

Дополнительную информацию о составе порошков можно получить путем исследований их магнитных свойств. При переходе ферромагнитных фаз через точку Кюри (T_C) на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ появляются максимумы или перегибы, по температуре которых можно судить о составе фаз.

На рис. 6 представлены результаты исследования зависимости относительной магнитной восприимчивости от температуры для образца $Fe-75C_{60/70}$ после 8 ч МС. Кривые $\chi(T)$ сняты при нагреве до $800^\circ C$ и при охлаждении от этой температуры (показаны стрелками вдоль кривых). На прямом ходу на кривой $\chi(T)$ обнаруживается два существенных эффекта.

Перегиб при температуре $219^\circ C$ (показан вертикальной штриховой линией) соответствует переходу цементита Fe_3C в парамагнитное состояние [20]. Температура Кюри карбида Экстрёма-Адкокка Fe_7C_3 лежит, согласно [14], в области $236-252^\circ C$ ($509-525$ К), которая выделена на рисунке двумя вертикальными штриховыми линиями. Указанный интервал накладывается на участок кривой магнитной восприимчивости, при котором наблюдается значительный спад. Отсутствие перегиба, соответствующего Fe_7C_3 , в данном случае можно объяснить меньшим его количественным содержанием в образце по сравнению с цементитом Fe_3C .

Пологий максимум, наблюдаемый на кривой $\chi(T)$ при нагреве в интервале температур $\sim 300-550^\circ C$ можно объяснить, опираясь на результаты работы [21]. Авторы исследовали фазовый состав сплава $(Fe_{0.866}Cr_{0.127}Mn_{0.007})_{75}C_{25}$, полученного методом механосинтеза смеси порошков стали 20X13 и графита. Повышение магнитной восприимчивости в области температур $300-450^\circ C$ они связывали с образованием ферромагнитного феррита при кристаллизации аморфной фазы. А ее снижение при температурах выше $450^\circ C$ — с формированием цементита в результате взаимодействия феррита со свободным углеродом. В настоящей работе подобные превращения могут иметь место в связи с изменениями П-фазы при нагреве. Исходя из количественных данных мессбауэровской спектроскопии в образце $Fe-75C_{60/70}$ содержится $\sim 30\%$ П-фазы, при этом на кривой $\chi(T)$ какие-либо другие особенности, кроме указанных, отсутствуют. Если на основе представленных выше результатов и литературных данных [16–19] предположить, что П-фаза это разупорядоченные (или аморфные) мелкодисперсные пересыщен-

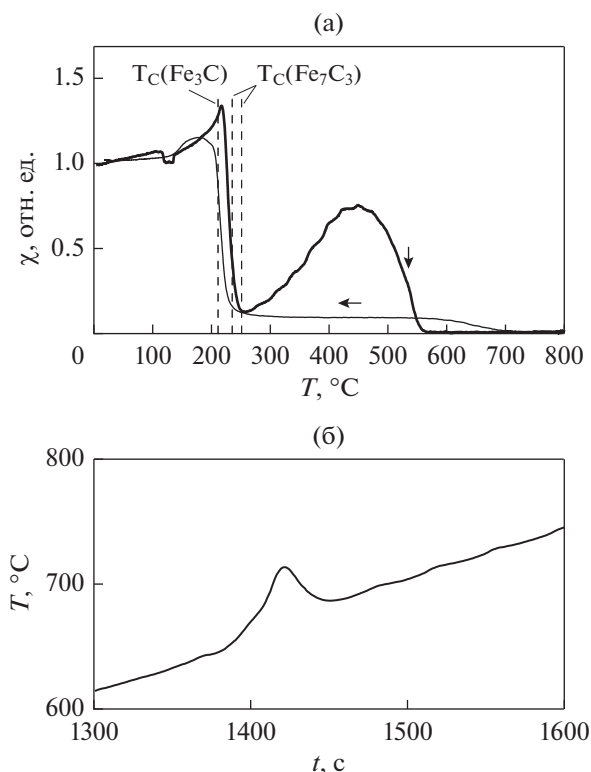


Рис. 6. Температурная зависимость относительной магнитной восприимчивости $\chi(T)$ при нагреве и охлаждении (а) и зависимость температуры образца от времени нагрева при измерении $\chi(T)$ (б) для порошков $Fe-75C_{60/70}$ после 8 ч МС.

ные углеродом карбиды железа $Fe_{1-x}C_x$, то при нагреве вполне вероятно будут наблюдаться процессы их упорядочения (или кристаллизации). Но при температурах выше $300^\circ C$ карбиды железа парамагнитны и даже если они образуются, то на кривой $\chi(T)$ соответствующий вклад отсутствует. При этом в условиях избыточного содержания углерода может образоваться некоторое количество ферромагнитного $\alpha-Fe$. Последнее с ростом температуры нагрева будет взаимодействовать с углеродом с образованием, например, цементита. Отметим также, что наблюдаемый процесс имеет необратимый характер. Из кривой охлаждения (рис. 6а) видно, что после нагрева до температуры $800^\circ C$ в образце присутствует $\alpha-Fe$ (широкая “полка” на кривой $\chi(T)$ в интервале $\sim 250-600^\circ C$) и цементит Fe_3C . На линейной зависимости температуры от времени при нагреве в интервале температур $\sim 640-680^\circ C$ обнаружен максимум (рис. 6б), который может быть связан с рекристаллизацией образца. Для достоверного установления соответствия наблюдаемого эффекта предполагаемым процессам необходимо проведение фазового анализа образца после отжига при различных температурах. Последнее является предметом отдельных исследований.

Из сравнения структурно-фазовых превращений при механосинтезе железа с различным исходным содержанием фуллерита и графита важно отметить следующее. Скорость формирования карбидов для системы железо–графит существенно выше по сравнению с железо–фуллерит, что объясняется разной деформационной стабильностью графита и фуллерита. При малом 10–25 ат. % содержании углерода на начальном этапе МС наблюдается образование аморфной фазы $Am(Fe-C)$, которая постепенно насыщается углеродом [10, 12, 20]. После достижения его концентрации 25 ат. % из аморфной фазы $Am(Fe-C)$ происходит образование цементита. В настоящей работе при МС железа с высоким 75 ат. % содержанием фуллерита и графита на начальном этапе формируется П-фаза, которой могут соответствовать разупорядоченные (или аморфные) парамагнитные карбиды железа $Fe_{1-x}C_x$, пересыщенные углеродом. С увеличением длительности МС ее содержание увеличивается, кроме того, формируются карбиды Fe_3C и Fe_7C_3 . При длительности механообработки порошков $Fe-75C_{60/70}$ до 3, 4 ч возможно получение композита железо–фуллерен, в состав которого также входит некоторое количество мелкодисперсных карбидов, П-фазы и аморфного углерода.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции и мёсбауэровской спектроскопии исследованы закономерности формирования структуры и фазового состава высокоуглеродистых композитов железо–фуллерит и железо–графит при механосинтезе и изучена их температурная зависимость магнитной восприимчивости. Показано, что:

1. Кинетика протекания твердофазных реакций в сравниваемых системах различна и определяется деформационной стабильностью кристаллической структуры фуллерита и графита.

2. На начальном этапе при малых временах МС порошков $Fe-75C_{60/70}$ при сохранении структуры фуллеренов возможно получение композита железо–фуллерен.

3. После полной деструкции фуллеренов при длительных временах МС (8 ч) фазовый состав композитов $Fe-75C_{60/70}$ аналогичен таковому для $Fe-75C_g$. В порошках формируется цементит Fe_3C , карбид Экстрёма–Адкокка Fe_7C_3 и парамагнитная П-фаза.

4. П-фаза наиболее вероятно соответствует разупорядоченным (или аморфным) парамагнитным карбидам железа $Fe_{1-x}C_x$, пересыщенным углеродом.

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

Авторы выражают благодарность А.В.Загайнову за измерения магнитной восприимчивости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Joubori A.A., Suryanarayana C.* Synthesis of Fe–C alloys by mechanical alloying // *Materials Science and Technology*. 2014. Pittsburgh, Pennsylvania, USA. P. 509–516.
2. *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. V. 28. P. 964–972.
3. *Prokhorov V.M., Bagramov R.H., Blank V.D., Pivovarov G.I.* Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal–nano-carbon composites // *Ultrasonics*. 2008. V. 48. P. 578–582.
4. *Robles Hernandez F.C.* Production and characterization of Fe– $C_{graphite}$ and Fe– $C_{fullerene}$ composites produced by different mechanical alloying techniques // *J. Metal*. 2004. V. 10. № 2. P. 107–118.
5. *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.
6. *Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С, Соменков В.А.* Нейтроннографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 1. С. 194–197.
7. *Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenonkov 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.
8. *Larionova N.S., Nikonova R.M., Lad'yanov V.I., Ul'yanov A.L., Mikheev K.G.* Structural changes of fullerite $C_{60/70}$ during mechanosynthesis of copper and iron based composites // *Advanced Powder Technology*. 2019. V. 30. P. 1724–1728.
9. *Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И.* Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения при механосинтезе Fe–фуллерит в толуоле // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 9. С. 936–945.
10. *Larionova N.S., Nikonova R.M., Ul'yanov A.L., Lad'yanov V.I., Mikheev K.G.* Mechanical alloying of iron–fullerite system. Correlation between fullerite content, its structural state and end products // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 829. P. 154528.
11. *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.
12. *Дорофеев Г.А.* Механизмы, кинетика и термодинамика механического сплавления в системах железа с *sp*-элементами. Диссертация на соискание степени док.ф.-м.н. Физико-технический институт УрО РАН. Ижевск, 2006.

13. *Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Ulyanov A. L., Vytovtov D.A.* On the Problem of the Cementite Structure // *Physics of Metals and Metallography*. 2006. V.102. № 1. P. 76–82.
14. *Баринов В.А., Цурин В.А., Суриков В.Т.* Исследование механосинтезированного карбида “Fe₇C₃” // *ФММ*. 2010. Т. 110. № 5. С. 497–507.
15. *Ладьянов В.И., Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Аксенова В.В., Мухгалин В.В., Рудь А.Д.* Деформационно-индуцированные изменения структуры фуллеритов C_{60/70} при их механоактивации // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 6. С. 1225–1230.
16. *Tanaka T., Nasu S., Ishihara K.N., Shingu P.H.* Mechanical alloying of the high carbon Fe–C system // *J. Less-Common Metals*. 1991. V. 171. P. 237–247.
17. *Баскаков А.О., Старчиков С.С., Любутин И.С., Огаркова Ю.Л., Давыдов В.А., Куликова Л.Ф., Егорова Т.Б., Агафонов В.Н., Старчикова И.Ю.* Распределение атомов железа в неэквивалентных кристаллографических позициях карбида Fe₇C₃ в наноструктурах типа ядро–оболочка // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 2. С. 301–307.
18. *Miyatani R., Yamada Y., Kobayashi Y.* Mossbauer study of iron carbide nanoparticles produced by sonochemical synthesis // *J. Radioanal Nucl. Chem*. 2015. V. 303. P. 1503–1506.
19. *Волков В.А., Елькин И.А., Загайнов А.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава Fe_{72.6}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8} // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 593–601.
20. *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. Т. 94. № 4. С. 43–54.
21. *Волков В.А., Чулкина А.А., Ульянов А.Л., Загайнов А.В.* Формирование фазового состава механосинтезированного сплава (Fe_{0.866}Cr_{0.127}Mn_{0.007})₇₅C₂₅, полученного из смеси порошков стали 20Х13 и графита // *Химическая физика и мезоскопия*. 2019. Т. 21. № 2. С. 253–261.