

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'784:539.89

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНОКОМПОЗИТА
 $Fe_3C/Fe_7C_3/П\text{-}ФАЗА/C_{ам}$ ПРИ НАГРЕВЕ

© 2023 г. Н. С. Ларионова^а, *, Р. М. Никонова^а, В. И. Ладьянов^а, А. А. Суслов^а, А. Л. Ульянов^а

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

*e-mail: larioнова_n@udman.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 16.12.2022 г.

Методами рентгеновской дифракции, мессбаэровской спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температурных воздействий на структуру и фазовый состав композита $Fe_3C/Fe_7C_3/П\text{-}фазы/C_{ам}$, полученного методом механосинтеза Fe–75 ат. % С. Показано, что структурно-фазовые изменения при нагреве имеют многоступенчатый характер. В интервале температур 315–400°C происходит кристаллизация парамагнитной П-фазы с формированием Fe_3C и/или Fe_7C_3 . В процессе нагрева до более высоких температур наблюдается полное разложение карбида Fe_7C_3 (в интервале 450–550°C) и частичное разложение Fe_3C (при 600°C и выше). После охлаждения от 800–1000°C механокомпозит состоит из $\alpha\text{-}Fe$, цементита Fe_3C и графита. Фазовые изменения сопровождаются процессами окисления композита с формированием оксида Fe_3O_4 и последующего его восстановления. П-фаза представляет собой неупорядоченный аморфный карбид $Fe_{1-x}C_x$, который при температуре жидкого азота характеризуется магнитным упорядочением.

Ключевые слова: механосинтез, углерод, фуллерит, графит, карбиды железа, механокомпозиты, in situ рентгеновская дифракция, мессбаэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323022601143, EDN: CLJXNV

1. ВВЕДЕНИЕ

Систематическое исследование богатых углеродом сплавов на основе Fe–C важно для получения детального понимания их структуры в зависимости от состава. Установление фазовой диаграммы Fe–C в области высоких концентраций C имеет как практическое, так и фундаментальное значение. К достоинству материалов на основе углерода относятся их низкий удельный вес, химическая устойчивость углерода, способность выдерживать высокие температуры. Инертная оболочка из углерода может выступать в качестве стабилизатора ультрадисперсных частиц для предотвращения окисления и решения проблемы их самопроизвольной агломерации. Благодаря высокой объемной емкости по сравнению с графитом аморфные или нанокристаллические сплавы, содержащие свободный углерод, находят применение в качестве отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов [1]. Карбиды железа широко используются в промышленности благодаря их электронным и магнитным свойствам и каталитической активности. Они характеризуются более высокой намагниченностью насыщения, по сравнению с Fe_2O_3 , и более высокой стойкостью к

окислению, чем у частиц железа, что позволяет их использовать в качестве магнитных записывающих сред [2].

При механосинтезе (МС) железа с углеродом возможно получение композиционных материалов разного фазового состава. Последний определяется содержанием углерода и его формой, параметрами синтеза (длительность, интенсивность и среда размола) и наличием примесей [3–16]. В литературе показано формирование карбидов различной стехиометрии Fe_3C , Fe_7C_3 , Fe_5C_2 , аморфных фаз и других неравновесных структур. В качестве углерода используются графит, сажа, жидкие углеводороды, а также его наноструктурные формы – фуллерит и нанотрубки. Благодаря формированию наноразмерной структуры, получаемые механокомпозиты отличаются свойствами от объемных материалов, что расширяет области их возможного применения.

В настоящее время остается малоизученной область фазовой диаграммы Fe–C с высоким содержанием углерода (>25 ат. % C). В отличие от традиционных методов сплавления, при которых синтез таких материалов затруднен сублимацией C, методом МС показана возможность их получе-

ния [3]. Согласно данным, представленным в работах [17, 18], особенностью механокомпозигов Fe–75 ат. % C (в качестве углерода использовали фуллерит и графит) является формирование, помимо карбидов Fe₃C и Fe₇C₃, парамагнитной П-фазы. Последняя также обнаружена при МС системы железо–25% фуллерит в толуоле, когда в результате деструкции растворителя содержание углерода достигает ~55 ат. % [19]. Было предположено [17], что П-фазе могут соответствовать разупорядоченные (или аморфные) парамагнитные карбиды железа Fe_{1-x}C_x, пересыщенные углеродом. Сложность интерпретации П-фазы заключается в ограниченности литературных данных и отличие ее мессбауэровских параметров, а именно, изомерного сдвига $\delta = 0.37$ мм/с и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.97$ мм/с, от имеющих в литературе. Природа атомных конфигураций в низкополевого области распределения $P(H)$ от 0 до 300 кЭ, где в том числе находится $P(H)$ для П-фазы, для системы Fe–C однозначно не установлена. Авторами работы [3] сделан вывод, что парамагнитная фаза с дублетным спектром, формирующаяся при МС высокоуглеродистой смеси Fe_{1-x}C_x ($x = 0.8–0.9$), является разупорядоченным мелкодисперсным карбидом. Обсуждается [20], что парамагнитный дублет на спектрах образцов стали 12Х12М1БФР, измельченной с добавкой 1 вес. % фуллеренов, обусловлен растворением в образующихся карбидах значительного количества хрома, снижающего температуру Кюри карбидов, и высокой дисперсностью частиц. В работе [7] отмечается, что в мессбауэровском спектре должен отчетливо обнаруживаться парамагнитный дублет при наличии гомогенной аморфной фазы Am(Fe–C) с высокой концентрацией углерода (40 ат. %). Согласно работе [4], парамагнитный дублет может соответствовать метастабильному карбиду FeC. Необходимо отметить, что в настоящее время нет полной ясности в отношении фазы FeC. Изначально она была идентифицирована как карбид Экстрёма–Аджокка [21]. Позднее стехиометрия карбида Экстрёма–Аджокка была уточнена как Fe₇C₃ [22, 23]. Несмотря на это во многих работах, посвященных исследованию системы Fe–C, при анализе структурно-фазовых превращений используется оба обозначения – FeC, и Fe₇C₃ как разные фазы.

С целью уточнения природы П-фазы проведены исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и проанализированы изменения фазового состава механокомпозигов при нагреве [17, 18]. Полученные результаты требуют проведения дальнейших исследований. Однозначно не установлена природа максимума, который наблюдается на кривой $\chi(T)$ в интервале температур 300–550°C. При нагреве в инертной среде обнаружено формирование оксидов, в то

время как свободный углерод должен предотвратить их образование. Необходимо уточнение, на каком этапе они формируются – в процессе нагрева или в результате последующего охлаждения. Для понимания механизма процессов представляет интерес получить информацию об образовании фаз, фазовом развитии и фазовых переходах с использованием метода *in situ* рентгеновской дифракции. Последнее позволит также комплексно оценить стабильность механосинтезированных фаз при нагреве.

Цель настоящей работы – комплексное исследование структурных и фазовых изменений при нагреве композита Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам}, полученного при механосинтезе Fe–75 ат. % C.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для приготовления смесей Fe–75 ат. % C_{60/70} и Fe–75 ат. % C_g (далее Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g) использовали порошки железа (99.7%), фуллерита C_{60/70} (C₆₀ – 82.2 вес. %, C₇₀ – 14.1 вес. %) и графита (измельченные графитовые стержни марки ОСЧ 7-2). Механосинтез порошков осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно) в инертной среде P_{Ar} = 0.1 МПа в течение 8 ч.

Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре и при температурах до 800°C *in situ* получены на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии параллельного пучка (CuK α -излучение). Мессбауэровские измерения выполнены на спектрометре SM2201 DR в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ⁵⁷Со в матрице Rh при комнатной температуре и температуре жидкого азота (–196°C). Количество импульсов в каждой точке спектров составляло ≈ 1000000 , каждый спектр содержит 400 точек. Математическая обработка спектров в дискретном представлении проведена методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта. Количественные оценки выполнены в пакете программ Mossfit, входящем в комплект поставки мессбауэровского спектрометра. Функции распределения $P(H)$ восстановлены из мессбауэровских спектров с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения обратных некорректных задач [24]. Нагрев образцов для последующего исследования методом мессбауэровской спектроскопии выполнен со скоростью 10°C/мин на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Netzsch Pegasus 404C в стационарной атмосфере особо чистого аргона с предварительной откачкой камеры до 10–5 мбар. Время выдержки при температурах 315, 417, 550 и 1030°C – 5 мин. Измерения проводи-

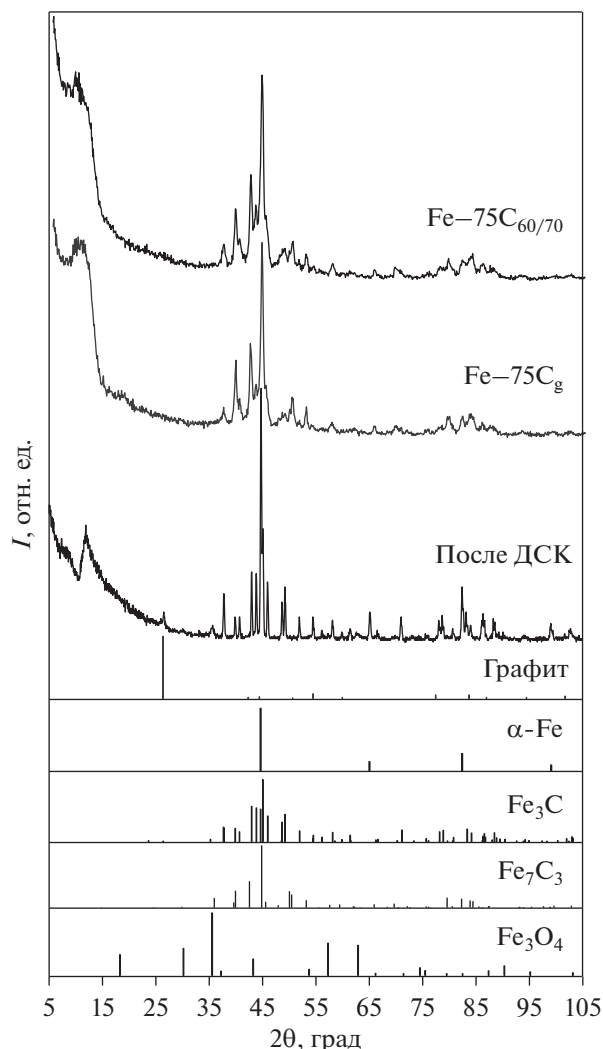


Рис. 1. Дифрактограммы механокомпозитов после 8 ч МС и последующего ДСК нагрева до 1030°C.

ли в корундовых тиглях. Исследования методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) выполнены на синхронном ДТА/ТГА анализаторе Perkin Elmer STA8000 в проточной атмосфере аргона (скорость нагрева составляла 10°C/мин).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования структурно-фазового состава образцов Fe-75C_{60/70} и Fe-75C_g после 8 ч МС приведены на рис. 1, 2а и 3. Согласно данным рентгенофазового анализа, механосинтез обеих систем приводит к формированию карбидов. Линии α -Fe на дифрактограммах отсутствуют (рис. 1). Наблюдаемые рефлексы соответствуют цементиту Fe₃C и карбиду Экстрёма–Адкокка Fe₇C₃. В соответствующих мёссбауэровских спек-

трах (рис. 2а) присутствуют магнитные составляющие Fe₃C ($H = 203$ или 206 кЭ, $\delta = 0.19$ мм/с) и Fe₇C₃ ($H = 207$ кЭ, $H = 168$ кЭ, $H = 103$ кЭ), а также компонента, которая относится к части атомов железа в парамагнитном состоянии (центральный дублет).

Характерная для парамагнитного дублета компонента в функции $P(H)$ имеет распределение в области сверхтонких магнитных полей от 0 до 100 кЭ. Какие-либо рефлексы, которые могли бы соответствовать П-фазе, на рентгеновских дифрактограммах (рис. 1) не обнаружены. Ввиду сложности мёссбауэровских спектров, функции $P(H)$ носят качественный характер. Согласно результатам дискретной обработки спектров, параметры сверхтонкого взаимодействия П-фазы для образцов Fe-75C_{60/70} и Fe-75C_g имеют близкие значения: $\delta = 0.37$ мм/с и $\Delta = 0.98$ мм/с, $\delta = 0.29$ мм/с и $\Delta = 1.02$ мм/с соответственно, где δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe при комнатной температуре, Δ – квадрупольное расщепление. Детальные исследования формирования П-фазы в зависимости от длительности МС представлены в работах [17, 18]. Согласно оценкам, выполненным на основе мёссбауэровских данных, доля атомов железа в этой фазе растет с увеличением времени МС и после 8 ч составляет ~29 ат. % [17]. Высокая доля П-фазы в данных образцах являлась определяющей в выборе объектов исследования для изучения ее температурного поведения. Отсутствие линий α -Fe в мёссбауэровских спектрах и его рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о том, что все железо в образцах химически связано с углеродом.

Детальный анализ структурных изменений фуллерита и графита в составе образцов Fe-75C_{60/70} и Fe-75C_g в зависимости от длительности МС представлен в работе [18]. В процессе МС с железом происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита и графита. Рефлексы C_{60/70} и C_g на дифрактограммах отсутствуют (рис. 1). Рамановские спектры исходных углеродных материалов и после МС в течение 8 ч существенно отличаются (рис. 3).

Полосы характеристических колебаний фуллеренов в спектре Fe-75C_{60/70} после 8 ч МС отсутствуют. Спектры обеих систем после МС представлены суперпозицией D (~1330 см⁻¹) и G (~1590 см⁻¹) полос. Высокая интенсивность D-полосы и слабая интенсивность G-полосы, а также их уширение свидетельствуют о сильном разупорядочении структуры углеродного материала. Анализ спектров позволяет заключить, что в образцах формируется аморфный углерод (C_{ам}). Причем аморфизация графита происходит намного быстрее по сравнению с фуллеритом уже после 0.25 ч МС.

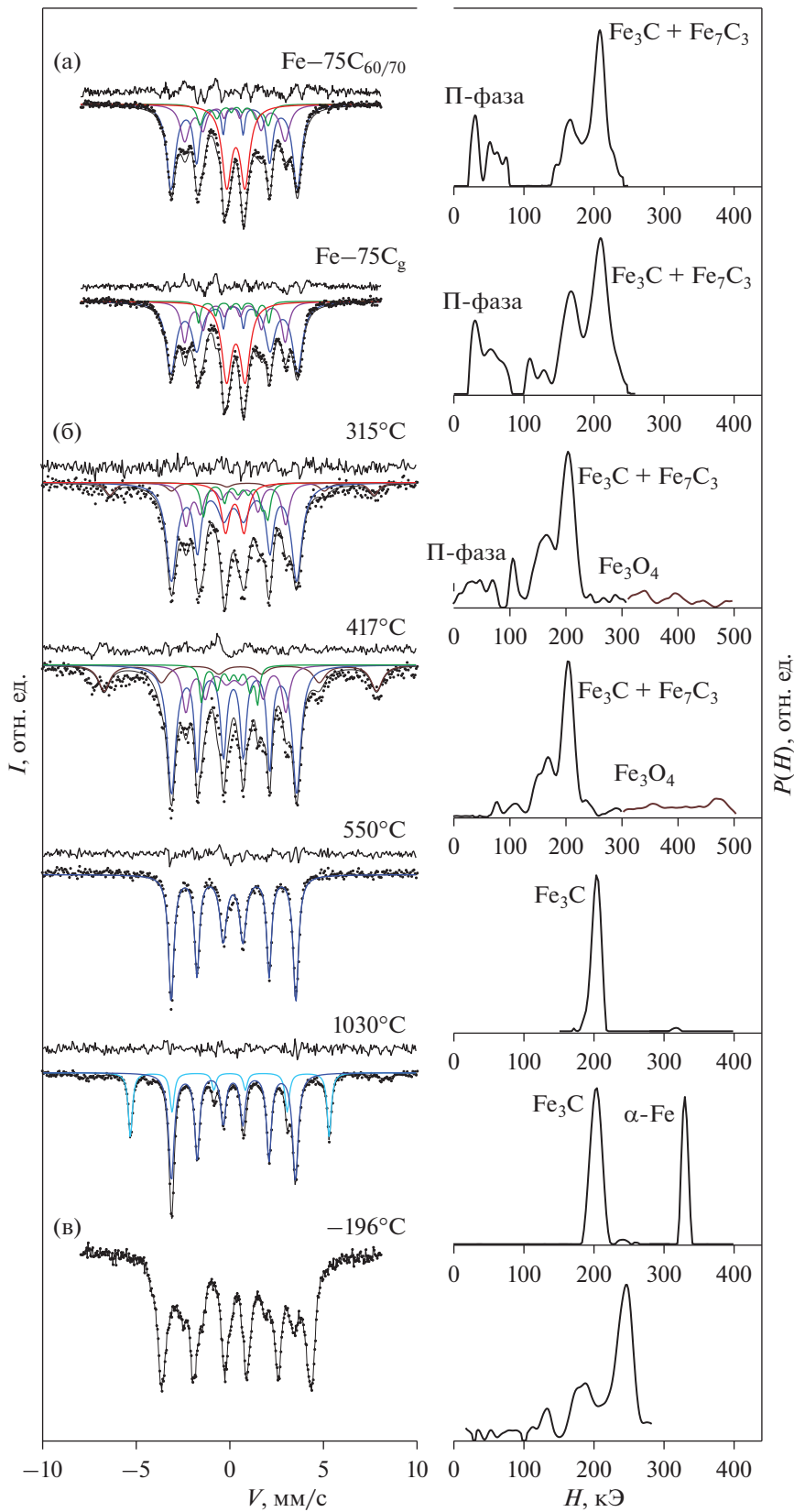


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей: а – образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g после 8 ч МС; б – композита Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам} после нагрева до различных температур; в – композита Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам} при температуре жидкого азота.

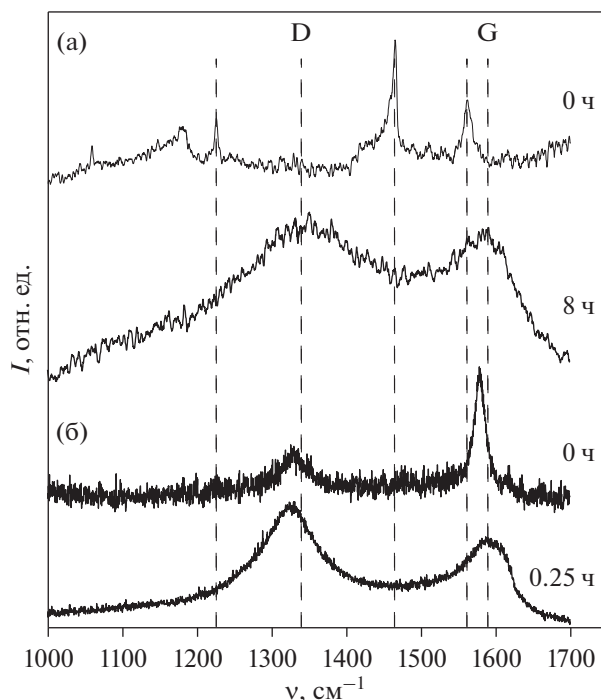


Рис. 3. Рамановские спектры исходного фуллерита (а) и графита (б) и в составе образцов Fe–75C_{60/70} и Fe–75C_g.

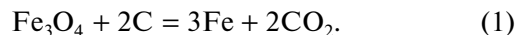
Таким образом, в результате механохимических превращений в сравниваемых системах после 8 ч формируется механокомпозит фазового состава Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам}.

Полученный композит исследовали методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 4а представлены кривые ТГ, ДТГ и ДСК, которые иллюстрируют потерю массы и скорость потери массы в зависимости от температуры, а также тепловые эффекты протекающих реакций. На кривой ТГ (2) можно выделить несколько температурных областей, отделенных точками перегиба, при которых наблюдается уменьшение массы (рис. 4а). Перегибам на кривой ТГ соответствуют экстремумы (минимумы) на кривой ДТГ (3), отвечающие максимальным по модулю значениям скорости уменьшения массы. В тех температурных областях, где последняя возрастает, на кривой ДСК (1) наблюдаются изменения. Из рисунка видно, что процесс фазовых и структурных изменений при нагреве композита носит сложный многоступенчатый характер.

В соответствии с данными мёссбауэровской спектроскопии экзотермический эффект на кривой ДСК в области температур ~280–350°C обусловлен превращениями П-фазы. Соответствующая П-фазе дублетная компонента в спектрах и функции распределения $P(H)$ сохраняется при

нагреве до 315°C, а после нагрева до 417°C отсутствует (рис. 26). Реакция идет с выделением тепла и наиболее вероятно соответствует кристаллизации. Одновременно наблюдается окисление образца. Возможными источниками кислорода могут быть примеси в измерительной среде и/или таковые, адсорбированные порошками ввиду их высокой удельной площади поверхности в результате диспергирования. Согласно результатам *in situ* дифракционного анализа формирование Fe₃O₄ происходит непосредственно в процессе нагрева Fe₃C/Fe₇C₃/П-фаза/C_{ам} (рис. 5, дифрактограмма при 450°C). Распределение сверхтонкого магнитного поля H в диапазоне 0–100 кЭ исключает соответствие парамагнитной компоненты оксидным частицам Fe₃O₄. Для последних значение H соответствует 450 ± 20 и 500 ± 20 кЭ [25]. Отметим, что мёссбауэровский спектр вюститита FeO, представляющий собой асимметричный дублет, расположен в скоростном интервале, отличном от такового для П-фазы [26].

С увеличением температуры нагрева выше 450°C в образце реализуются процессы, связанные с распадом карбидов и восстановлением оксида. При температуре 550°C образец представляет собой преимущественно цементит. Рефлексы карбида Fe₇C₃ на дифрактограмме (рис. 5) и его линии на мёссбауэровском спектре (рис. 26) отсутствуют. Интенсивность рефлексов Fe₃O₄ существенно уменьшается (практически до уровня фона) (рис. 5). Согласно работе [14], температура устойчивости Fe₇C₃ составляет ~500°C, а его распад наиболее вероятно происходит с формированием цементита. Известно [27], что механоактивация может приводить к снижению температуры восстановления оксида Fe₃O₄ углеродом до 650–680°C, без МА она составляет 940°C. Следует отметить, что в данном случае температура восстановления ниже (500–550°C). По-видимому, это объясняется исходным содержанием углерода 75 ат. % и его высокой активностью вследствие сильно разупорядоченной структуры. Восстановление происходит по реакции [27–29]:



При температуре нагрева выше 500°C на кривой ТГ наблюдается интенсивная потеря массы, что связано не только с частичным выгоранием углерода, но и с выделением углекислого газа. Восстановленное железо взаимодействует со свободным углеродом с образованием карбида Fe₃C, на что указывает отсутствие вкладов железа на соответствующем мёссбауэровском спектре (рис. 2) и дифрактограмме (рис. 5). В результате описанных реакций в образце формируется вторичный цементит. Параметры его сверхтонкого взаимодействия после нагрева отличаются от таковых

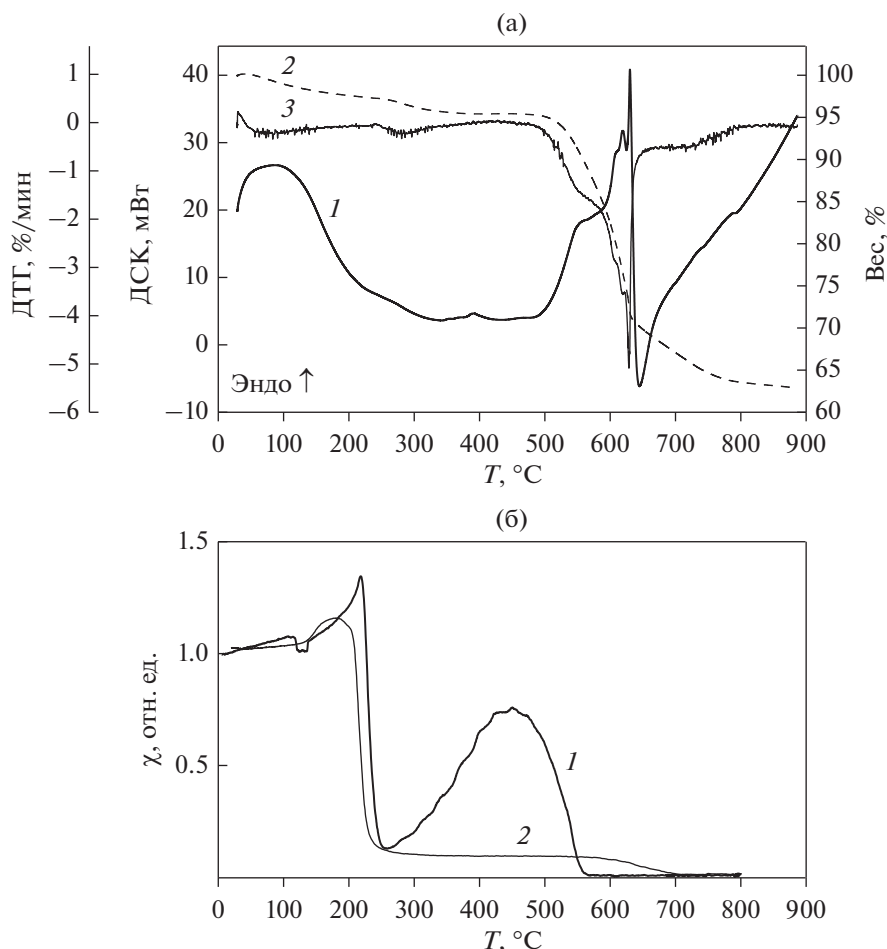


Рис. 4. Кривые ДСК (1), ТГ (2) и ДТГ (3) композита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\Pi\text{-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ (а) и кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости (б) при нагреве (1) и охлаждении (2) [17].

для цементита в механосинтезированном состоянии в составе $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\Pi\text{-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ и составляют $\langle H \rangle = 206$ кЭ, $\delta = 0.19$ мм/с, $\Delta = 0.02$ мм/с, что соответствует неискаженной структуре [8].

Из полученных результатов следует, что пологий максимум на кривой магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (рис. 4б) наиболее вероятно связан с процессами окисления и последующего восстановления механокомпозита, а не с превращением Π -фазы, как предполагали ранее [17].

Данные мессбауэровской спектроскопии после нагрева при более высоких температурах согласуются с результатами *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции. Последняя позволила получить данные о структурных и фазовых изменениях композита непосредственно в процессе нагрева, исключая вклад возможных превращений при охлаждении. На вставках рис. 5 представлены фрагменты дифрактограмм в области основного рефлекса графита ($2\theta = 20\text{--}30$ град). Температура нагрева 600°C является температурой начала разложения вторичного цементита на

железо и графит. На фоне интенсивных рефлексов цементита на дифрактограмме появляются рефлексы фаз Fe и C_g (рис. 5). При увеличении температуры до 700°C интенсивность рефлексов цементита существенно уменьшается. Наиболее интенсивные линии на дифрактограмме соответствуют $\alpha\text{-Fe}$. На следующем этапе нагрева до 800°C происходит фазовый переход α -фазы железа в γ -фазу. Сдвиг рефлексов α - и $\gamma\text{-Fe}$ в сторону меньших углов свидетельствует о росте параметров элементарной ячейки фаз вследствие термического расширения. После охлаждения фазовый состав характеризуется наличием $\alpha\text{-Fe}$, цементита и графита. Необходимо отметить, что за весь период нагрева до 800°C потеря массы составляет около 65%. Следовательно, неравномерно наблюдаемые фазовые изменения рассматривать с точки зрения диаграммы состояния Fe–C с высокой концентрацией углерода. То есть при нагреве до указанных температур система характеризуется существенно меньшим содержанием углерода (менее 75% изначально заложенных).

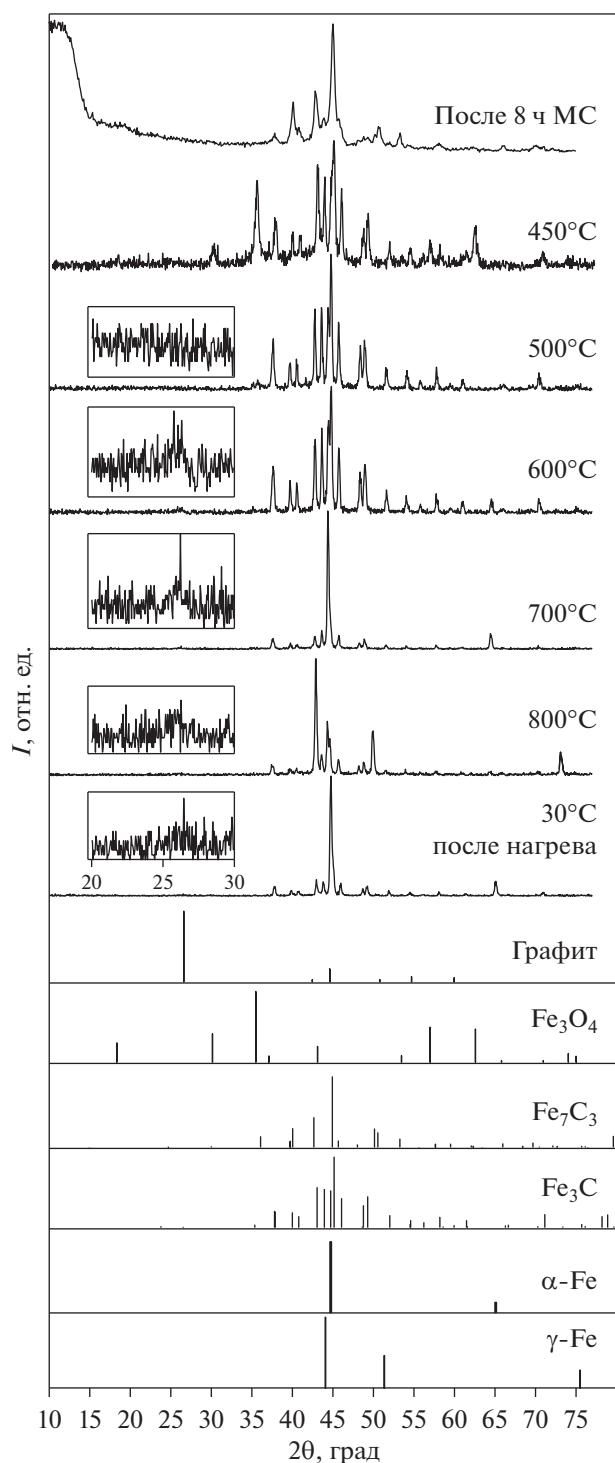


Рис. 5. *In-situ* дифрактограммы композита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{П-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ при различных температурах, на вставках – фрагмент дифрактограмм в области углов $2\theta = 20\text{--}30$ град.

Исследования методом мёссбауэровской спектроскопии при температуре жидкого азота $T = -196^\circ\text{C}$ позволили получить дополнительную информацию о парамагнитной составляющей

спектра механокомпозита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{П-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$ (рис. 2в). При низкой температуре, когда магнитные моменты блокированы, мессбауэровский спектр изменяется и представляет собой суперпозицию магнитных секстетов. Расщепление парамагнитного дублета при низких температурах указывает на магнитное упорядочение П-фазы. Соответствующая ей функция $P(H)$ лежит в широком интервале полей от 50 до 280 кЭ. Этот факт дает возможность предположить формирование слабоупорядоченного аморфного карбида с высоким содержанием углерода $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$. В этом же интервале полей можно выделить компоненту (245 кЭ), соответствующую цементиту, и три составляющие со значениями сверхтонких магнитных полей 118, 127 и 183 кЭ. Последние, предположительно, соответствуют карбиду Fe_7C_3 . Данные о параметрах сверхтонкого взаимодействия для Fe_7C_3 при температуре $T = -196^\circ\text{C}$ в литературе отсутствуют.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеноструктурного анализа, мёссбауэровской спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии проведены исследования влияния температур нагрева на структуру и фазовый состав композита $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3/\text{П-фаза}/\text{C}_{\text{ам}}$, полученного методом механосинтеза железа с высоким содержанием углерода (75 ат. %).

Показано, что процесс фазовых и структурных изменений при нагреве композита носит сложный многоступенчатый характер, связанный с кристаллизацией П-фазы, окислением образца с последующим его восстановлением и разложением карбидов Fe_3C и Fe_7C_3 . Формирование Fe_3O_4 происходит непосредственно в процессе нагрева.

Комплексные исследования позволяют утверждать, что П-фаза представляет собой неупорядоченный аморфный карбид $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ с высоким содержанием углерода, который кристаллизуется с формированием Fe_3C и/или Fe_7C_3 в интервале температур 315–400°C. При температуре жидкого азота П-фаза характеризуется магнитным упорядочением.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность за получение данных методом ДСК/ТГА М.А. Ереминой, за выполнение нагревов методом ДСК Л.В. Камаевой, за обсуждение результатов мёссбауэровской спектроскопии – О.М. Немцовой, Г.А. Дорофееву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Sanderson R.J., MacEachern L., Dunlap R.A., Obrovac M.N. Mössbauer and electrochemical investigations of carbon-rich $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ films // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 170. P. 16–24.
2. Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F., Zhao X.G., Chuang Y.C., Jin S.R., Sun W.M., Li Z.J., Zheng Z.X., Yang H. Characterization of ultrafine $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$, $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$ and Fe_3C particles synthesized by arc-discharge in methane // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 1915–1919.
3. 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.
4. Campbell S.J., Wang G.M., Calka A., Kaczmarek W.A. Ball milling of $\text{Fe}_{75}\text{-C}_{25}$: formation of Fe_3C and Fe_7C_3 // *Mater. Sci. Eng. A*. V. 1997. V. 226–228. P. 75–79.
5. Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of Fe–C alloys by mechanical alloying // *Mater. Sci. Technol.* 2014. Pittsburgh, Pennsylvania, USA. P. 509–516.
6. 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.
7. Волков В.А., Елькин И.А., Загайнов А.В. Протасов А.В., Елсуков Е.П. Динамические равновесия фаз в процессах механосинтеза сплава состава $\text{Fe}_{72,6}\text{C}_{24,5}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,8}$ // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 593–601.
8. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Fomin V.M. Phase composition and structure of the $\text{Fe}(100-x)\text{C}(x)$; $x = 5\text{--}25$ at. % powders after mechanical alloying and annealing // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2003. V. 15. P. 445–450.
9. Yelsukov E.P., Dorofeev G.A. Mechanical alloying in binary Fe–M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 5071–5079.
10. Prokhorov V.M., Bagratov R.H., Blank V.D., Pivovarov G.I. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal-nanocarbon composites // *Ultrasonics*. 2008. V. 48. P. 578–582.
11. Robles Hernandez F.C. Production and characterization of Fe– $\text{C}_{\text{graphite}}$ and Fe– $\text{C}_{\text{fullerene}}$ composites produced by different mechanical alloying techniques // *J. Metal.* 2004. V. 10. № 2. P. 107–118.
12. Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes // *Adv. Powder Technol.* 2017. V. 28. P. 964–972.
13. Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // *ФТТ*. 2014. Т. 56. № 1. С. 194–197.
14. Meher B.S., Saha R., Chaira D. Fabrication of MWCNTs reinforced iron metal matrix composite by powder metallurgy: Effects of wet and dry milling // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V. 872. 159688.
15. Баринов В.А., Цурин В.А., Суриков В.Т. Исследование механосинтезированного карбида “ Fe_7C_3 ” // *ФММ*. 2010. Т. 110. № 5. С. 497–507.
16. Ломаева С.Ф. Структурно-фазовые превращения, термическая стабильность, магнитные и коррозионные свойства нанокристаллических систем на основе железа, полученных механоактивацией в органических средах // *ФММ*. 2007. Т. 104. № 4. С. 403–422.
17. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Ладьянов В.И. Влияние формы углерода (фуллерит, графит) на фазовый состав механокомпозитов с железом // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 7. С. 745–753.
18. Larionova N.S., Nikonova R.M., Ul'yanov A.L., Lad'yanov V.I., Kamaeva L.V. Structural-phase composition of iron-containing high carbon composites with fullerite and graphite obtained by mechanosynthesis // *J. Alloys and Compounds*. 2022. V. 909. 164749.
19. 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.
20. Глебов В.А., Попова О.И., Бакулина А.С., Чуканов А.П., Ягодкин Ю.Д., Шетинин И.В. Структурные превращения в стали 12Х12М1БФР при высокоэнергетическом измельчении с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // *Металловедение и термич. обработка материалов*. 2009. № 12. С. 3–6.
21. Eckstrom H.C., Adcock W.A. A new iron carbide in hydrocarbon synthesis catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 2. P. 1042–1043.
22. Herstein F.H., Snyman J.A. Identification of Eckstrom-Adcock Iron Carbide as Fe_7C_3 // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 6. P. 894–896.
23. Okamoto H. The C-Fe (Carbon-Iron) System // *J. Phase Equilibria*. 1992. V. 13. № 5. P. 543–565.
24. 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.
25. da Costa G.M., de Grave E., de Bakker P.M.A., Vandenberghe R.E. Influence of nonstoichiometry and the presence of mghemite on the Mossbauer spectrum of magnetite // *Clay and Clay Minerals*. 1995. V. 43. P. 656–668.
26. Третьяков В.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов // М.: Изд-во Моск. унта: Наука, 2006. 400 с.
27. Mori K., Okada T., Takagii Y., Takada Y., Mizoguchi T. Oxidation and Disproportionation of Wüstite Studied by Mössbauer Spectroscopy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. L 189–L 191.
28. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. // *Общая металлургия* // М.: ИКЦ “Академкнига”, 2005. 768 с.
29. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 10. С. 842–847.