ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФУЛЛЕРИТА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

ЛАРИОНОВА Н. С., НИКОНОВА Р. М., ЛАДЬЯНОВ В. И., МОКРУШИНА М. И.

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

АННОТАЦИЯ. Методом рентгеновской дифракции проведены сравнительные исследования влияния содержания фуллерита $C_{60/70}$ на структурно-фазовый состав механокомпози́тов на основе железа. Образцы $Fe-C_{60/70}$ с содержанием 10, 25 и 75 % C получены методом механосинтеза в шаровой планетарной мельнице в инертной среде. Показано, что при высокоэнергетическом механосинтезе порошков железо-фуллерит в зависимости от используемых режимов размола и количественного содержания Fe происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$ с последующей полной деструкцией фуллеренов, в результате которой образуется аморфный углерод. В результате механосинтеза при исходном содержании 10 ат.% $C_{60/70}$ формирование карбидов не наблюдается, наиболее вероятно образование $Am(Fe-C)$. При 25 ат.% $C_{60/70}$ конечными продуктами твердофазных реакций являются $Am(Fe-C) + Fe_3C$. При 75 ат.% $C_{60/70} - Fe_3C + Fe_7C_3 + FeC$ и аморфный углерод. На начальном этапе при малых временах МС порошков $Fe-C_{60/70}$ при сохранении структуры фуллеренов возможно получение композита железо-фуллерен.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: механосинтез, железо, фуллерит, углерод, металлматричные композиты, карбиды железа, структурно-фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Механосинтез (МС) системы железо-углерод является предметом достаточно большого внимания со стороны многих исследовательских групп [1 – 7]. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал в этой области. Показана возможность получения различных стабильных и метастабильных карбидов различной стехиометрии. Анализируется влияние концентрации углерода на структуру, фазовый состав и магнитные свойства получаемых композитов [1, 4, 6 – 9]. Изучается их поведение при нагреве или отжиге [1, 2, 7, 9]. Исследовано влияние износа измельчающих тел [10], а также примесей кислорода и азота на процессы фазообразования при МС [11]. Обсуждаются механизмы твердофазных реакций [6].

В качестве источника углерода в работах по твердофазному синтезу традиционно используется графит [1-11]. С открытием наноструктурных форм углерода возник интерес замены графита фуллеритом и его производными, нанотрубками или наноалмазами [12 – 16]. Уникальные свойства молекул фуллеренов, являющихся структурной единицей кристалла фуллерита, позволяют их использовать в качестве дисперсно-упрочняющей фазы, а также компонента, повышающего термодинамическую стабильность наноструктурных материалов [17].

Работ, посвященных исследованию механоактивированной системы Fe-фуллерит существенно меньше. Рассматривается синтез порошков как непосредственно методом механического сплавления, так и с применением последующей обработки, например, искрового плазменного спекания или прессования [12, 14 – 16]. Свойства получаемых композитов определяются структурным состоянием их составляющих. Поэтому важным направлением исследований является изучение стабильности кристаллической структуры фуллерита в составе образцов по отношению к деформационным воздействиям при МС и выявление наиболее оптимальных режимов обработки [14, 16, 18]. Сообщается как о возможности получения композитов $Fe-C_{fullerene}$ [14], так и о формировании карбидов [15], а также неравновесных структур – малоуглеродистого мартенсита с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали [12].

При анализе структурно-фазовых превращений в механокомпозитах железо-фуллерит необходимо принимать во внимание исходное количественное содержание фуллерита в исследуемом образце и деструкцию фуллеренов. Анализ структурно-фазового состава композитов железо-фуллерит, получаемых непосредственно методом механосинтеза, в зависимости от количественного содержания фуллеритов отсутствует, литературные данные ограничены составом с содержанием фуллеритов не превышающим ~ 15 ат. %.

В связи с этим целью настоящей работы является сравнительный анализ структурно-фазового состава композитов железо-фуллерит, полученных методом механосинтеза, в зависимости от количественного содержания фуллерита в исходном образце.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для проведения МС использовались порошки железа (99,7 %) и фуллерита $C_{60/70}$. 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. По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ¹) состав исходной смеси $C_{60/70}$: 82,18 % C_{60} ; 14,08 % C_{70} ; 2,81 % оксидов $C_{60}O$, $C_{60}O_2$ и $C_{70}O$; 0,93 вес.% высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} . Согласно термогравиметрическому анализу (ТГ¹), содержание остаточного толуола в образце составляет 1,1 вес.% (находится в образце в виде кристаллосольвата $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$).

Согласно [6 – 7], конечным продуктом МС порошков железо-графит $Fe(100-x)C(x)$ при $x < 17$ ат.% является наноккомпозит $\alpha-Fe+Am(Fe-C)$. При $17 \leq x \leq 25$ ат.% образуется искаженный цементит. В случае высокоуглеродистой смеси (32 ат%) – карбид Fe_7C_3 . По аналогии с системой $Fe(100-x)C(x)$, где С – графит, для проведения исследований были выбраны составы с содержанием фуллерита $C_{60/70}$ $x = 10, 25$ и 75 ат.%.

Композиты $Fe-C_{60/70}$ с содержанием 10, 25 и 75 ат.% $C_{60/70}$ получены методом механосинтеза в шаровой планетарной мельнице АГО-2С в инертной среде аргона ($P_{Ar} = 0,1$ МПа). Масса смеси порошков составляла 30 г. В работе использовались барабаны из закаленной нержавеющей стали 40Х13 и шары диаметром 8 мм из шарикоподшипниковой стали ШХ15. Параметры МС представлены в таблице.

Таблица

Исследуемые системы и параметры их механосинтеза

Система	ν , об/мин	$t_{МС}$, ч	$m_{ш}/m_{обр}$
Fe-10 % $C_{60/70}$	890	0,5 – 32	6:1
Fe-25 % $C_{60/70}$	890	0,25 – 32	5:1
Fe-75 % $C_{60/70}$	1090	0,5 – 8	6:1
$C_{60/70}$ [20]	890	0,5 – 28	15:1
$C_{60/70}$ [20]	1090	0,25 – 3,5	15:1

Механосинтез систем $Fe-10C_{60/70}$ и $Fe-25C_{60/70}$ и $Fe-75C_{60/70}$ осуществлен при режимах работы мельницы с различной скоростью вращения водила $\nu_1 = 890$ об/мин и $\nu_2 = 1090$ об/мин. Несмотря на то, что сравнение фазового состава $Fe-75 C_{60/70}$ с таковым для $Fe-10 C_{60/70}$ и $Fe-25 C_{60/70}$ при определенных временах МС не совсем корректно, оценка промежуточных и конечных продуктов твердофазных реакций вполне справедлива (будет показано в обсуждении результатов).

¹ ВЭЖХ и ТГ анализы смеси фуллеритов $C_{60/70}$ выполнены Скоканом Е.В. на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

Съемки рентгеновских дифрактограмм выполнены на дифрактометрах ДРОН-6 и Bruker D8 Advance (CuK α -излучение). Съемка дифрактограмм проводилась в нефокусирующей геометрии параллельного пучка (BRUKER D8 ADVANCE) и с фокусировкой по методу Брэгга-Брентано (ДРОН-6). Исследования структурно-фазового состава порошков проведены с помощью пакета программ MISA-package. Морфология порошковых частиц изучена с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D. Изображения, полученные с помощью детектора вторичных электронов, которые обладают наибольшим латеральным разрешением (до 3,5 нм), имеют сильный топографический контраст. В сочетании с большой глубиной резкости, характерной для растровых электронных микроскопов, использование этого метода позволило исследовать форму, размер частиц и степень их агломерации. Электронно-микроскопические исследования исходного C_{60/70} проводились на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования морфологии исходного C_{60/70} и порошков Fe-25C_{60/70} после МС. Частицы фуллерита C_{60/70} имеют плоскую форму и размеры 100 – 200 мкм (рис. 1, а). В результате однородного перемешивания порошков железа и фуллерита при механическом сплавлении в течение 1 ч средний размер частиц Fe-25C_{60/70}, имеющих сферическую форму, достигает 0,5 – 2 мкм (рис. 1, б). Из рисунка видно, что они образуют агломераты размером до 20 – 40 мкм. После 16 ч размолла размер частиц составляет 0,1 – 0,5 мкм (рис. 1, в). Таким образом, получаемые композиты имеют высокую степень дисперсности.

Рис. 1. Микрофотографии порошков исходного фуллерита C_{60/70} (а) и механокомпозитов Fe-25%C_{60/70} после 1 (б) и 16 (в) ч МС

Рентгеновские дифрактограммы сравниваемых композитов Fe-C_{60/70} с содержанием 10, 25 и 75 ат.% фуллерита после МС в течение различных времен представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что на дифрактограммах порошков Fe-10C_{60/70} вплоть до 32 ч МС наблюдаются уширенные рефлексy α-Fe, положение которых не изменяется. При этом формирования карбидов не обнаружено. Образец Fe-25C_{60/70} на начальном этапе МС до 1 ч (дифрактограмма здесь не представлена) также характеризуется присутствием α-Fe. Однако с увеличением длительности МС на дифрактограммах Fe-25C_{60/70} появляются рефлексy, положение максимумов которых соответствует карбиду Fe₃C. Наблюдаемое уширение дифракционных линий α-Fe и уменьшение их интенсивности типично для механоактивированных систем и свидетельствует об увеличении уровня микроискажений и уменьшении размеров кристаллитов. Необходимо отметить, что как для Fe-10C_{60/70}, так и для Fe-25C_{60/70} зафиксировано увеличение интенсивности у основания рефлексy α-Fe. Последнее

свидетельствует о наличии в образцах аморфной фазы $\text{Am}(\text{Fe}-\text{C})$. Ее формирование для порошков $\text{Fe}-25\text{C}_{60/70}$ подтверждено нами ранее методом мессбауэровской спектроскопии [19].

Увеличение атомной доли $\text{C}_{60/70}$ в исходной смеси до 75 ат.% приводит к изменению фазового состава образцов (рис. 2, в). До 4 ч МС в композите присутствует $\alpha\text{-Fe}$. В отличие от вышеописанных систем согласно рентгенофазовому анализу в порошках $\text{Fe}-75\text{C}_{60/70}$ помимо цементита Fe_3C формируется высокоуглеродистый карбид Fe_7C_3 , не исключается присутствие FeC . Данные о количественном содержании фаз приведены ниже (см. рис. 4).

Рис. 2. Дифрактограммы порошков:
а) – $\text{Fe}-10\%\text{C}_{60/70}$; б) – $\text{Fe}-25\%\text{C}_{60/70}$ (890 об/мин); в) – $\text{Fe}-75\%\text{C}_{60/70}$ (1090 об/мин)

Анализ профиля дифракционных максимумов сравниваемых образцов позволил рассчитать их структурные характеристики. Параметр ОЦК решетки железа для $\text{Fe}-10\text{C}_{60/70}$, $\text{Fe}-25\text{C}_{60/70}$ и $\text{Fe}-75\text{C}_{60/70}$ при всех временах МС находится в пределах $2,8665 \text{ \AA}$, что свидетельствует об отсутствии формирования пересыщенного твердого раствора $\text{Fe}(\text{C})$. Согласно выполненным расчетам размеры блоков когерентного рассеяния уменьшаются с 50 нм до 8 – 15 нм.

Формирование карбидов при МС системы $\text{Fe}-\text{C}_{60/70}$ наблюдается вследствие деструкции молекул фуллеренов, когда происходит разрыв $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей. При содержании 10 и 25 ат.% рефлексы $\text{C}_{60/70}$ или аморфного углерода на дифрактограммах образцов не обнаружены (рис. 2). Последнее объясняется, во-первых, малым атомным фактором рассеяния для углерода, во-вторых, вероятно, практически полным его расходом в реакции твердофазного синтеза аморфной фазы $\text{Am}(\text{Fe}-\text{C})$, а также цементита в случае $\text{Fe}-25\text{C}_{60/70}$. С применением метода Рамановской (КР) спектроскопии, который позволяет проанализировать структурные изменения углерода, ранее нами показано, что в процессе МС композитов $\text{Fe}-25\text{C}_{60/70}$ происходит деструкция фуллеренов с образованием аморфного углерода [18]. В порошках после 2 ч МС углерод в свободном состоянии отсутствует.

Фрагменты дифрактограмм, иллюстрирующие изменение кристаллической структуры фуллерита в композитах при большем его содержании Fe-75C_{60/70}, приведены на рис. 3, а. Структурное состояние исходной смеси C_{60/70} (0 ч МС) характеризуется наличием преимущественно ГЦК-C₆₀ и кристаллосольвата C₆₀-C₇₀-C₆H₅CH₃ (*). Наиболее интенсивные линии соответствуют C₆₀ в связи с большей его долей в образце (см. п. Эксп. часть). Механосинтез приводит к значительному уширению дифракционных рефлексов C₆₀ и снижению их интенсивности, что свидетельствует об уменьшении размеров зерен фуллерита и накоплении микроискажений в кристалле вследствие высоких деформаций. Уже после 0,5 ч МС рефлексы фуллерита не разделимы. При увеличении длительности размола появление на их месте аморфного гало свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры C_{60/70} с образованием аморфной фуллеритоподобной фазы. Согласно данным КР-спектроскопии в образце Fe-75C_{60/70} до 8 ч МС присутствуют, как фуллерены, так и аморфный углерод [18]. После 8 ч несвязанный углерод находится в аморфном состоянии, что объясняет отсутствие каких-либо рефлексов в малоугловой области дифрактограмм (рис. 3, а). Параллельно разрушению C_{60/70} происходит разрушение кристаллосольвата C₆₀-C₇₀-C₆H₅CH₃ [20].

Рис. 3. Разупорядочение кристаллической структуры фуллерита C_{60/70}: а) – в составе механокомпозитов Fe-75%C_{60/70} (1090 об/мин); б), в) – при механоактивации без Fe (1090 и 890 об/мин соответственно), * – кристаллосольват C₆₀-C₇₀-C₆H₅CH₃, x – кратность увеличения интенсивности дифрактограмм по отношению к исходной дифрактограмме (0 ч)

Рис. 4. Изменение фазового состава порошков Fe-75%C_{60/70} в зависимости от времени МС

Количественная оценка образующихся при МС фаз для систем Fe-25C_{60/70} и Fe-75C_{60/70} затруднена уширением и перекрытием линий железа и карбидов, обусловленным их наноразмерностью и искаженной структурой. Выполненные расчеты для Fe-25C_{60/70} не дают адекватного описания экспериментальных дифрактограмм. Возникает ошибка в связи с разделением вкладов аморфной составляющей Am(Fe-C) и уширением линий, обусловленным наноструктурированием образцов. Кроме того в случае Fe-75C_{60/70} расчет осложнен учетом несвязанного углерода, который в зависимости от длительности МС представлен кристаллическим C_{60/70}, аморфной фуллеритоподобной фазой и аморфным углеродом. Поэтому количественный фазовый анализ для Fe-75C_{60/70} проведен без учета углерода и позволяет судить только о соотношении присутствующих в образцах железосодержащих фаз (рис. 4). Из рисунка видно, что в составе образца Fe-75C_{60/70} после 4 ч МС сохраняется ~ 53 вес.% α -Fe. Содержание карбидов Fe₃C и Fe₇C₃ достигает 39 и 8 вес.% соответственно. После 8 ч МС наилучшее описание экспериментальной дифрактограммы Fe-75C_{60/70} достигается при учете в расчетах метастабильного карбида FeC. Из анализа дифрактограмм видно (рис. 2), что полученное значение 60 вес.% FeC явно завышено. Близкое расположение рефлексов карбидов Fe₃C, Fe₇C₃ и FeC затрудняет оценку вклада каждого из них. Для однозначного установления фазового состава композитов с содержанием 75 ат.% C_{60/70} требуются более детальные исследования с применением метода Мессбауэровской спектроскопии.

Представляет интерес сравнение кинетики карбидообразования при МС Fe-C_{60/70} в зависимости от исходного количественного содержания фуллерита C_{60/70}. Композиты Fe-75C_{60/70} в отличие от Fe-25C_{60/70} получены при максимальной скорости вращения водила мельницы $v_2 = 1090$ об/мин (см. табл.). Несмотря на это при содержании 25 ат.% C_{60/70} твердофазные реакции протекают быстрее. Уже после 4 ч МС рефлекс α -Fe на соответствующих дифрактограммах для Fe-25C_{60/70} отсутствуют, в то время как в Fe-75C_{60/70} после 3 – 4 ч МС имеют достаточно высокую интенсивность (даже при меньшем содержании Fe), в том числе по сравнению с интенсивностью линий формирующихся карбидов (рис. 2). Наблюдаемые различия объясняются структурным состоянием C_{60/70} в составе образцов. Согласно представленным выше данным (рис. 3) и результатам, полученным методом КР-спектроскопии в работе [18], в композите Fe-25C_{60/70} деструкция фуллеренов наблюдается уже после 0,5 ч МС, а в порошках Fe-75C_{60/70} фуллерены частично сохраняются до 3 – 4 ч МС. При полной деструкции C_{60/70} после 8 ч железо в образце Fe-75C_{60/70} полностью находится в карбидной фазе (рис. 2 – 3). При механосинтезе с одинаковыми значениями v данные различия были бы более существенны.

Отдельно остановимся на анализе скорости деструкции фуллеренов при МС в присутствии железа. На рис. 3, б – в для сравнения приведены дифрактограммы фуллерита C_{60/70}, механоактивированного без Fe при различных скоростях вращения водила мельницы: б) – 1090 об/мин, в) – 890 об/мин [20]. Фуллерит C_{60/70} при размоле в течение 3 ч как без добавления Fe, так и в составе механокомпозитов Fe-75C_{60/70} (1090 об/мин) представлен аморфной фуллеритоподобной фазой. Дальнейший размол приводит к полной деструкции фуллеренов. При меньшем значении $v_2 = 890$ об/мин, согласно [20], фуллерены должны оставаться стабильными до 24 ч (рис. 3, в). Их полная деструкция с образованием аморфного углерода будет наблюдаться после 28 ч. Однако, как было показано выше, в составе Fe-25C_{60/70} при размоле со скоростью v_2 фуллерит разрушается существенно быстрее – уже после 0,5 ч МС. Следовательно, анализ результатов данной работы и представленных ранее [18, 20], позволяет заключить, что при содержании 75 ат.% железо выступает в качестве катализатора деструкции фуллеренов. При существенно меньшем его количестве 25 ат.% разупорядочение кристаллической структуры C_{60/70} даже при механосинтезе с большей скоростью вращения $v_1 = 1090$ об/мин проходит значительно медленнее.

Таким образом, структурно-фазовый состав механокомпозитов Fe-C_{60/70} определяется деформационной стабильностью фуллерита и его количественным содержанием в исходном образце. При МС Fe-C_{60/70} происходит наноструктурирование α -Fe, разупорядочение кристаллической структуры фуллерита C_{60/70} до аморфного углерода с последующим формированием карбидов, состав которых в каждой из трех сравниваемых систем различен. При 10 ат.% C_{60/70} формирование карбидов не наблюдается, наиболее вероятно образование Am(Fe-C). При 25 ат.% C_{60/70} конечными продуктами твердофазных реакций являются Am(Fe-C) и Fe₃C. При 75 ат.% C_{60/70} – Fe₃C, Fe₇C₃, метастабильный FeC и аморфный углерод. Кроме того, при МС порошков Fe-75 % C_{60/70} в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2С до 3 – 4 ч (скорость вращения валика 1090 об/мин) возможно получение композита железо-фуллерен. Фазовый состав формирующихся карбидов при используемых исходных концентрациях C_{60/70} соответствует таковому для механосинтезированной системы железо-графит [6, 7].

На основании полученных результатов можно утверждать, что наблюдаемое авторами [14, 16, 21] отсутствие формирования карбидов при МС порошков железа и фуллерита (при его деструкции) обусловлено малым исходным содержанием последнего (во всех указанных работах рассмотрено < 15 ат. % фуллеритов). В работе [16] проанализировано взаимодействие фуллеритов с металлами в зависимости от расположения последних в Периодической таблице химических элементов Д.И. Менделеева. В соответствие с полученными результатами авторы относят Fe к группе элементов, при МС с которыми происходит деструкция молекул фуллеренов без последующего формирования карбидов (наравне с не карбидообразующими металлами – Cu, Ag и др.). Как следует из результатов, рассмотренных в настоящей работе, данное заключение будет справедливо только при малом исходном содержании фуллерита < 25 ат%. Отметим, что в работе [16] МС осуществляли продолжительностью до 100 ч, что позволяет судить о маломощности используемой мельницы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дифракции показано, что:

1. В условиях высокоэнергетического механосинтеза порошков железо-фуллерит в зависимости от режимов размолла происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита C_{60/70} в составе получаемых композитов (при малых временах МС) с последующей (при увеличении продолжительности МС) полной деструкцией фуллеренов, в результате которой образуется аморфный углерод.

2. Железо при его содержании 75 ат.%, в отличие от 25 % выступает в качестве катализатора деструкции фуллеренов.

3. Вследствие деструкции фуллеренов механосинтез композитов Fe-C_{60/70} приводит к формированию карбидов, фазовый состав которых определяется количественным содержанием C_{60/70} в исходном образце:

При 10 ат.% C_{60/70} – образуется Am(Fe-C), формирование карбидов не наблюдается.

При 25 ат.% C_{60/70} – Am(Fe-C) + Fe₃C.

При 75 ат.% C_{60/70} – Fe₃C + Fe₇C₃ + FeC и аморфный углерод.

4. При МС порошков Fe-75 % C_{60/70} в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2С до 3 – 4 ч (скорость вращения валика 1090 об/мин) возможно получение композита железо-фуллерен.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka T., Nasu S., Ishihara K. N., Shingu P. H. Mechanical alloying of the high carbon Fe-C system // *Journal of the Less-Common Metals*, 1991, vol. 171, no. 2, pp. 237-247.
2. Nasu T., Nagaoka K., Itoh N., Suzuki K. Solid state amorphization of the Fe-C alloy by mechanical alloying // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, vol. 122, iss. 2, pp. 216-218.
3. Chen Y. Z., Herz A., Li Y. J., Borchers C., Choi P., Raabe D., Kirchheim R. Nanocrystalline Fe-C alloys produced by ball milling of iron and graphite // *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 9, pp. 3172-3185.
4. Al-Joubori A. A. and Suryanarayana C. Synthesis of Fe-C alloys by mechanical alloying // *Conference: Materials Science and Technology (MS&T) 2014, At Pittsburg, Pennsylvania, USA, 2014*, pp. 509-516.
5. Motozuka S., Tagaya M., Ikoma T., Yoshioka T., Xu Z., Morinaga M., Tanaka J. Mechanochemical fabrication of iron-graphite composites // *Journal of Composite Materials*, 2012, vol. 47, no. 10, pp. 1241-1246.
6. Yelsukov E. P., Dorofeev G. A. Mechanical alloying in binary Fe-M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems // *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 5071-5079.
7. Yelsukov E. P., Dorofeev G. A., Fomin V. M. Phase composition and structure of the Fe(100-x)C(x); x=5-25 at.% powders after mechanical alloying and annealing // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, vol. 15-16, pp. 445-450.
8. Ульянов А. И., Елсуков Е. П., Загайнов А. В., Арсентьева Н. Б., Дорофеев Г. А., Фомин В. М. Магнитные свойства механически сплавленных и отожженных порошков Fe(100-x)C(x) (x = 5; 15 ат. %) // *Дефектоскопия*. 2003. № 9. С. 44-59.
9. Wang G. M., Campbell S. J., Calka A., Kaczmarek W. A. Ball milling of Fe-C (20-75% Fe) // *NanoStructured Materials*, 1995, vol. 6, iss. 1-4, pp. 389-392.
10. Коньгин Г. Н., Stevulova N., Дорофеев Г. А., Елсуков Е. П. Влияние износа измельчающих тел на результаты механического сплавления смесей порошков Fe и Si(C) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 119-126. <http://www.sibran.ru/upload/iblock/b4f/b4f6e02b495f6665395ffaf153a82d5f.pdf>
11. 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} // *Физика металлов и металловедение*, 2014. Т. 115, № 6. С. 593-601. <https://doi.org/10.7868/S001532301406014X>
12. Борисова П. А., Агафонов С. С., Блантер М. С., Соменков В. А. Нейтронографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56, № 1. С. 194-197.
13. 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, vol. 28, iss. 3, pp. 964-972.
14. Robles H. F. C. Production and characterization of Fe-C graphite and Fe-C fullerene composites produced by different mechanical alloying techniques // *Metallurgical & Materials Engineering*, 2004, vol. 10, no. 2, pp. 107-118.
15. Prokhorov V. M., Bagramov R. H., Blank V. D., Pivovarov G. I. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal-nanocarbon composites (Declercq/ICU'07) // *Ultrasonics*, 2008, vol. 48, iss. 6-7, pp. 578-582.
16. Umemoto M., Liu Z. G., Masuyama K., Tsuchiya K. Ball milling of fullerene and mechanical alloying of fullerene-metal systems // *Materials Science Forum*, 1999, vol. 312-314, pp. 93-102.
17. Medvedev V. V., Popov M. Y., Mavrin B. N., Denisov V. N., Kirichenko A., Tat'yanin E. V., Ivanov L. A., Aksenkov V. V., Perfilov S. A., Lomakin R., Blank V. D. Cu-C₆₀ nanocomposite with suppressed recrystallization // *Applied Physics A*, 2011, vol. 105, pp. 45-48.
18. Ларионова Н. С., Никонова Р. М., Ладьянов В. И. Структура фуллерита в механокомпозитах железо-фуллерит // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61, № 11. С. 19-24.
19. Ларионова Н. С., Никонова Р. М., Ладьянов В. И. Структурно-фазовые превращения в механокомпозитах железо-фуллерит // *Сборник тезисов докладов Одиннадцатой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*. М., Троицк: Изд-во ТИСНУМ, 2018. С. 272.
20. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 682, pp. 61-69.
21. Глебов В. А., Попова О. И., Бакулина А. С., Чуканов А. П., Ягодкин Ю. Д., Щетинин И. В. Структурные превращения в сталях 12Х12М1БФР при высокоэнергетическом измельчении с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 12. С. 3-6.

INFLUENCE OF THE FULLERITE CONTENT ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF IRON-BASED MECHANOCOMPOSITES

Larionova N. S., Nikonova R. M., Lad'yanov V. I., Mokrushina M. I.

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

SUMMARY. The results of the comparative studies of the influence of fullerite content on the structural-phase composition of iron-based composites have been presented in the paper. The samples Fe-10% $C_{60/70}$, Fe-25% $C_{60/70}$ and Fe-75% $C_{60/70}$ were prepared by the mechanical alloying in a planetary ball mill in an inert medium. As-milled powders have been investigated by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The powder particle size decreased with increasing milling time. The prepared Fe-25% $C_{60/70}$ composites are finely dispersed powders consisting of spherically shaped particles with average sizes of 0.1-0.5 μm , which form agglomerates $\sim 20-40 \mu m$ in size. It was shown that intensive deformation resulted in the destruction of the crystalline structure of fullerite $C_{60/70}$, with the formation of an amorphous fullerite-like phase at the initial stage and an amorphous carbon at long periods of alloying. Destruction of the fullerenes during mechanical alloying of the Fe- $C_{60/70}$ samples resulted in the carbide formation. The carbides phase composition in the Fe-25% $C_{60/70}$ and Fe-75% $C_{60/70}$ composites depends on deformational stability of fullerenes and their initial content in the sample. No carbides were observed in the Fe-10% $C_{60/70}$ powders.

KEYWORDS: mechanosynthesis, iron, fullerite, carbon, metal matrix composites, iron carbides, structural-phase composition.

REFERENCES

1. Tanaka T., Nasu S., Ishihara K. N., Shingu P. H. Mechanical alloying of the high carbon Fe-C system. *Journal of the Less-Common Metals*, 1991, vol. 171, no. 2, pp. 237-247. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90147-V](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90147-V)
2. Nasu T., Nagaoka K., Itoh N., Suzuki K. Solid state amorphization of the Fe-C alloy by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, vol. 122, iss. 2, pp. 216-218. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)91070-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)91070-8)
3. Chen Y. Z., Herz A., Li Y. J., Borchers C., Choi P., Raabe D., Kirchheim R. Nanocrystalline Fe-C alloys produced by ball milling of iron and graphite. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 9, pp. 3172-3185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.006>
4. Al-Joubori A. A. and Suryanarayana C. Synthesis of Fe-C alloys by mechanical alloying. Conference: *Materials Science and Technology (MS&T) 2014*, At Pittsburg, Pennsylvania, USA, 2014, pp. 509-516. https://www.researchgate.net/publication/279884192_Synthesis_of_Fe-C_alloys_by_mechanical_alloying
5. Motozuka S., Tagaya M., Ikoma T., Yoshioka T., Xu Z., Morinaga M., Tanaka J. Mechanochemical fabrication of iron-graphite composites. *Journal of Composite Materials*, 2012, vol. 47, no. 10, pp. 1241-1246. <https://doi.org/10.1177/02F0021998312446502>
6. Yelsukov E. P., Dorofeev G. A. Mechanical alloying in binary Fe-M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn) systems. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 5071-5079. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039187.46158.f6>
7. Yelsukov E. P., Dorofeev G. A., Fomin V. M. Phase composition and structure of the Fe(100-x)C(x); x=5-25 at.% powders after mechanical alloying and annealing. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, vol. 15-16, pp. 445-450. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMN.15-16.445>
8. Ul'yanov A. I., Yelsukov E. P., Zagainov A. V., Arsent'eva N. B., Dorofeev G. A., Fomin V. M. Magnetic properties of mechanically alloyed and annealed powders Fe_{100-x}C_x (X = 5 and 15 at.%). *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2003, vol. 39, no. 9, pp. 683-696. <https://doi.org/10.1023/B:RUNT.0000019720.08268.17>
9. Wang G. M., Campbell S. J., Calka A., Kaczmarek W. A. Ball milling of Fe-C (20-75% Fe). *NanoStructured Materials*, 1995, vol. 6, iss. 1-4, pp. 389-392. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00078-X](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00078-X)
10. Konygin G. N., Stevulova N., Dorofeyev G. A., Yelsukov Ye. P. The Effect of Wear of Grinding Tools on the Results of Mechanical Alloying of Fe and Si(C). *Chemistry for Sustainable Development*, 2002, no. 1-2, pp. 73-80. <http://sibran.ru/upload/iblock/3a7/3a73df114ed19552fe090b73dd954cc4.pdf>
11. Volkov V. A., El'kin I. A., Zagainov A. V., Yelsukov E. P., Protasov A. V. Dynamic equilibria of phases in the processes of the mechanosynthesis of an alloy with composition Fe_{72.6}C_{24.5}O_{1.1}N_{1.8}. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 6, pp. 557-565. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14060143>
12. Borisova P. A., Agafonov S. S., Somenkov V. A., Blanter M. S. Neutron diffraction study of the interaction of iron with amorphous fullerite. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 1, pp. 199-202. <https://doi.org/10.1134/S1063783414010090>
13. 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, vol. 28, iss. 3, pp. 964-972. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.12.026>
14. Robles H. F. C. Production and characterization of Fe-C graphite and Fe-C fullerene composites produced by different mechanical alloying techniques. *Metallurgical & Materials Engineering*, 2004, vol. 10, no. 2, pp. 107-118. <http://www.metalurgija.org.rs/mjom/vol10/No%202/MEXICO.pdf>

15. Prokhorov V. M., Bagramov R. H., Blank V. D., Pivovarov G. I. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal-nanocarbon composites (Declercq/ICU'07). *Ultrasonics*, 2008, vol. 48, iss. 6-7, pp. 578-582. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2008.07.014>
16. Umemoto M., Liu Z. G., Masuyama K., Tsuchiya K. Ball milling of fullerene and mechanical alloying of fullerene-metal systems. *Materials Science Forum*, 1999, vol. 312-314, pp. 93-102. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.312-314.93>
17. Medvedev V. V., Popov M. Y., Mavrin B. N., Denisov V. N., Kirichenko A., Tat'yanin E. V., Ivanov L. A., Aksenkov V. V., Perfilov S. A., Lomakin R., Blank V. D. Cu-C₆₀ nanocomposite with suppressed recrystallization. *Applied Physics A*, 2011, vol. 105, pp. 45-48. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6544-4>
18. Larionova N. S., Nikonova R. M., Lad'yanov V. I. Struktura fullerita v mekhanokompozitakh zhelezo-fullerit [Structure of fullerite in mechanocomposites of iron-fullerite]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2018, vol. 61, № 11, pp. 19-24. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.12y>
19. Larionova N. S., Nikonova R. M., Lad'yanov V. I. Strukturno-fazovye prevrashcheniya v mekhanokompozitakh zhelezo-fullerit [Structural-phase transformations in mechanocomposites iron-fullerite]. *Sbornik tezisev dokladov Odinnadtsatoy Mezhdunarodnoy konferentsii «Uglerod: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tekhnologiya»* [Collection of theses of reports of the Eleventh International Conference «Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology»]. Moscow, Troitsk: TISNUM Publ., 2018, p. 272.
20. Nikonova R. M., Larionova N. S., Ladiyanov V. I., Aksenova V. V., Rud A. D., Kirian I. M. Changes of the structure of fullerite and graphite during their mechanical activation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 682, pp. 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.283>
21. Glebov V. A., Popova O. I., Bakulina A. S., Chukanov A. P., Yagodkin Yu. D., Shchetinin I. V. Structural transformations in steel 12Kh12M1BFR due to high-energy milling with additives of fullerenes and carbon nanotubes. *Metal Science and Heat Treatment*, 2009, vol. 51, no. 11-12, pp. 569-572. <https://doi.org/10.1007/s11041-010-9212-y>

Ларионова Настасья Сергеевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник,
Научный центр металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН,
тел. 8(3412)217833, e-mail: larionova_n@udman.ru

Никонова Роза Музафаровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Научный центр металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН,
тел. 8(3412)216955, e-mail: rozamuz@udman.ru

Ладыанов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, руководитель Научного центра
металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)216577, e-mail: las@udman.ru

Мокрушина Марина Ивановна, младший научный сотрудник, Научный центр металлургической физики и
материаловедения УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(3412)218855, e-mail: giftbee@mail.ru