

Механическое сплавление композиций железо–титан–углерод (алмаз)

С.А. Ковалева,^{1,*} Т.Ю. Киселева,^{2,†} Т.Ф. Григорьева,³ В.И. Жорник,¹ Е.Т. Девяткина,³ С.В. Восмериков³¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси
Беларусь, 220072, Минск, ул. Академическая, д. 12²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

(Поступила в редакцию 02.10.2023; после доработки 18.10.2023; подписана в печать 23.10.2023)

Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии изучены особенности формирования структуры порошков систем Fe–Ti, Fe/Ti–алмаз и Fe–Ti–C при механическом сплавлении в условиях планетарной шаровой мельницы АГО-2 (энергонапряженность 7 Вт/г). Показано, что титан и железо с ограниченной взаимной растворимостью при высокоэнергетическом механическом воздействии с длительностью 20 мин взаимодействуют с образованием сплава наноструктурного железа и зернограничных фаз по типу твердых растворов Fe(Ti), Ti(Fe) и FeTi с общим содержанием 22–24 %. В составе Fe-20% Ti титан достигает рентгеноаморфного состояния, а при содержании титана выше 20 мас. % кристаллическая фаза α -Ti сохраняется в количестве 5–10 мас.%. При механической активации смеси Fe/Ti–алмаз образуются композиционные частицы размером в диапазоне 2–12 мкм с металломатричной структурой с размером частиц алмаза 0.3–1.5 мкм. Установлено, что титан ускоряет процесс зернограничного и объемного взаимодействия железа с алмазом и карбидом титана. В исследуемых составах порошков образуются твердый раствор на основе железа и соединения TiC, Fe₃C с общим их содержанием: Fe/40% Ti–алмаз до 62%; Fe/TiC до 34 %. В аналогичных условиях в смеси алмаз–железо зернограничные фазы твердого раствора не превышают 26%. Рентгенографически образование графита не фиксируется.

PACS: 61.18.Fs. УДК: 538.91, 539.8.

Ключевые слова: механическое сплавление, механокомпозиты, железо, титан, алмаз, мессбауэровская спектроскопия, зернограничные фазы.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.78.2360501](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.78.2360501)

ВВЕДЕНИЕ

Металломатричные композиты, содержащие в матрице металла (сплава) керамические частицы, считаются перспективными материалами, обладающими повышенными механическими и триботехническими свойствами [1]. Среди них композиты Fe–Ti–C уже более двух десятилетий активно используются в различных сферах промышленности благодаря сочетанию высокой износостойкости и ударной вязкости [2]. Карбид титана, вследствие высокой твердости, химической и термической стабильности, а также хорошей смачиваемости железной матрицей, может оказывать как армирующее, так и абразивное воздействие. Сочетание магнитных и абразивных свойств вызывает интерес к их применению в качестве рабочей среды для магнитно-абразивной обработки (МАО) [3]. Особый интерес вызывают ферроабразивные алмазосодержащие композиты, которые перспективны для прецизионного полирования ме-

тодом МАО [4]. Однако слабая адгезия на границе раздела алмаза и железа приводит к быстрому выкрашиванию зерна и потере работоспособности порошка. В этом случае введение титана как адгезионно-активного металла является перспективным для повышения стойкости порошков композита за счет химического взаимодействия с образованием карбида титана.

Композиты на основе железа, армированные частицами TiC, могут быть получены способами порошковой металлургии (ПМ) в составах Fe+TiC [5], литьем с использованием ферротитанов [1], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в системе Fe+Ti+C [6–9]. Размер частиц таких СВС-карбидов составляет 0.5–2 мкм [9]. Существующие технологии получения алмазосодержащих композитов имеют ограниченные возможности, что связано с высокими температурами спекания железа (выше 1200–1300 К) и высокой его каталитической активностью к алмазу, приводящими к графитизации алмаза [10] и образованию оксидов, карбидов железа [11] при нагреве.

Технология механического сплавления (МС) для получения порошков металломатричного композита является относительно простым методом, в ко-

* svetakov2021@gmail.com† Kiseleva.tyu@physics.msu.ru

тором реализуются условия деформационного синтеза. Метод является атермичным, что делает возможным его применение для сверхтвердых материалов, таких как алмаз. Тем не менее в таких смесях возможно прохождение механостимулированных взаимодействий, а время синтеза и структура композитов значительно зависят от морфологии исходных компонент, состава смеси и энергонапряженности мельницы.

Так, по данным [12] в системе Ti–C (сажа) механостимулированные реакции реализуются уже при малой длительности МС (4 мин в АГО-2, энергонапряженность 7 Вт/г) с образованием Ti₄₄C₅₆ ($a = 0.4326$ нм) по механизму горения с участием жидкого титана, температура плавления которого составляет 1668°C.

В системе Fe–Ti–C возможно взаимодействие с образованием карбидов как титана, так и железа. При получении композитов методом литья расплава Fe–Ti–C карбид титана образуется в результате взаимодиффузии титана и углерода при 1600°C, а структура порошка определяется скоростью охлаждения и превращением аустенитных областей в перлитные или мартенситные [13].

При механосплавлении Fe и Ti в жидких органических средах (как источника углерода) формируются нанокompозитные порошки с более сложным фазовым составом: твердый раствор на основе ОЦК-Fe, карбид TiC, аморфная фаза на основе Fe–C [14].

Одновременная механическая активация в шаровой планетарной мельнице Pulverizette-7 (энергонапряженность 1.5–2 Вт/г) смеси Fe–15 ат.% Ti–15 ат.% графит приводит к образованию ОЦК твердого раствора на основе α -Fe ($a = 0.2883$ нм), аморфной фазы на основе карбидов TiC и Fe₃C и кристаллического карбида TiC в количестве до 38 ат.% после 16 ч обработки [15]. Рост параметра решетки железа и достижение титаном рентгеноаморфного состояния происходит только после 4 ч МС. Авторы [16] отмечают, что постепенный синтез TiC, несмотря на высокую энтальпию его образования (–92 кДж/моль), связан с механизмом интердиффузии компонентов в железо. Последующий отжиг приводит к распаду твердого раствора с образованием нанокompозита Fe+TiC+Fe₃C. Для устранения карбида Fe₃C, являющегося нежелательной примесью, необходим тщательный подбор стартового состава смеси Fe–Ti–C и условий отжига. В работе [17] показано, что реакция между C и Ti протекает в одну стадию. В процессе нагрева углерод диффундирует в матрицу железа и его содержание в железе может превышать 2.11%, что приводит к образованию как эвтектической, так и эвтектоидной структуры в конечном композите.

При использовании порошков сплава ферротитана с высоким (72%) содержанием титана в смеси с сажей появление карбида титана фиксируется также постепенно, но раньше: уже после 1.5 ч МС в планетарной шаровой мельнице Retsch (PM400),

с формированием продукта, содержащего Ti–C, до 85 об.% через 5 ч [18].

В ранее проведенных исследованиях [19, 20] механического сплавления в двухкомпонентных смесях железо–алмаз была показана возможность получения алмазосодержащих порошков с металломатричным строением. В планетарной шаровой мельнице АГО-2 композиты Fe/алмаз формировались после 5 мин МС, а оптимальное время обработки, при котором частицы алмаза достигали размеров 0.5–3.0 мкм, составило 10 мин. Увеличение длительности МС до 20 мин приводило к уменьшению размеров алмазов и появлению тетрагональной фазы твердого раствора на основе железа, что ухудшало эксплуатационные характеристики рабочей магнитно-абразивной среды. Образование фазы графита рентгенографически не зарегистрировано.

В этой связи представляет интерес использование механокompозитов Fe/Ti при механическом сплавлении с алмазом. Актуальным остается вопрос о зернограничных взаимодействиях в системе Fe–Ti–C (алмаз). С этой целью в настоящей работе рассмотрено локальное строение фаз железа, полученных механическим сплавлением в составах Fe+TiC, Fe+алмаз и Fe/Ti+алмаз в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице с энергонапряженностью 7 Вт/г.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использованы порошки титана марки ПТОМ (размер частиц 40–100 мкм, примеси < 1%), железа ПЖВ2.160.26 ГОСТ 9849-86 с размером частиц 45–160 мкм, микропорошок алмаза синтетического марки АСМ ГОСТ 9206-80 (ЗАИ ПО «Кристалл», г. Гомель) фракции 40–50 мкм, карбид титана с размером частиц ~ 500 нм, полученный в результате механической обработки стехиометрической смеси Ti+C в течение 4 мин [12].

Высокоэнергетическая механическая обработка проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона (диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин, энергонапряженность 7 Вт/г [21]).

На первом этапе получены порошки механокompозитов Fe/Ti с содержанием 20, 30 и 40 мас.% Ti с длительностью МС 4 и 20 мин. Для получения алмазосодержащих композитов составляли смеси порошков, содержащих 14 мас. % алмаза. В составе Fe–Ti–C содержание карбида составило 40 мас.%.

Рентгенодифракционные измерения выполнены на дифрактометре D8 Advance (Германия) с использованием излучения CuK α . Фазовый анализ проведен с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L и микронапряжений ϵ) проведены методом «дубль-Фойгт» (double Voigt) [22].

Исследование микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU с микроанализатором Ina Energy 350.

Мёссбауэровские спектры снимали при комнатной температуре на установке MS1104 Em в геометрии на прохождение с использованием радиоактивного источника $Co^{57}(Rh)$ активностью 50 мкИ. Диапазон скоростей относительного движения источника и поглотителя составлял [12, -12] мм/с. Калибровку спектрометра осуществляли относительно стандартного поглотителя α -Fe. Анализ спектров осуществляли как с использованием модельной расшивки с помощью программы Univem MS, так и путем восстановления функции распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SPecRelax. Такой анализ спектров проводят, когда не удается описать экспериментальный мёссбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров. В основе метода лежит обобщенный метод регуляризации в итеративном варианте.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно фазовой диаграмме состояния системы Fe-Ti-C [13], образование первичных частиц TiC происходит при достижении температуры 1600°C. В процессе охлаждения кристалл TiC растет, а состав жидкости движется к точке зарождения феррита. При температуре тройной перитектики 1320°C расплав реагирует с ферритом, который частично или полностью переходит в аустенит ($L+\alpha=\gamma+TiC$). Это превращение продолжается до точки тройной эвтектики при 1140°C, при которой завершается кристаллизация ($L=Fe_3C+\gamma+TiC$).

МС Fe-Ti. Согласно равновесной диаграмме состояния [23], в системе образуются два интерметаллических соединения: $TiFe_2$ и $TiFe$. Предельная растворимость в α -Fe не превышает 9.8 ат.%Ti ($a = 0.2892$ нм), но формирование метастабильной фазы пересыщенного твердого раствора $FeTi_{20}$ с параметром $a_{Fe} = 0.2975$ нм возможно [24]. Максимальная растворимость железа достигает 22 ат.% в β -Ti, а в α -Ti при эвтектоидной температуре составляет 0.44 % (ат.). Фаза β -Ti(Fe) является нестабильной, и при температуре ниже 590°C проходит эвтектоидная реакция β -Ti \leftrightarrow TiFe + α -Ti.

При механическом сплавлении смеси Fe-20%Ti с длительностью $t = 20$ мин титан становится полностью рентгеноаморфным. Параметр решетки α -Fe при этом увеличивается незначительно с 2.866 до 2.870(8) Å [25]. Увеличение a_{Fe} может быть обусловлено как формированием твердого раствора железа с содержанием в объеме зерна не более 2.3 ат.%Ti, так и его дефектной структурой. Можно предположить, что распределение Ti может носить зернограничный характер как твердого раствора, так и сегрегаций. Формируемые порошки имеют би-

модальное распределение частиц по размеру с максимумами 4 мкм и 13 мкм [26].

С увеличением содержания от 20 до 40 мас.%Ti после 4 мин МС содержание титана остается на исходном уровне (табл. 1). После 20 мин МС, наряду с аморфной фазой титана, на что указывает гало в диапазоне углов $2\theta = 37 - 42^\circ$, фиксируется наличие и кристаллической фазы, содержание которой повышается от 5 до 10 мас.% для 30 и 40 % Ti соответственно.

Размер кристаллитов α -Fe снижается с 14 нм до 8 нм, а параметр решетки незначительно увеличивается до $a_{Fe} = 2.872$ Å. С увеличением длительности МС наблюдаются структурные изменения фазы α -Ti, проявляющиеся преимущественной ориентацией вдоль [002], параметр решетки a_{Ti} уменьшается, а c_{Ti} увеличивается (табл. 1). Значительное искажение решетки α -Ti происходит при 20 мин МС, что может быть связано с растворением Fe в решетке титана, что и приводит к появлению второй преимущественной ориентации вдоль [010]. Размер кристаллитов L_{Ti} уменьшается до 17 и 20 нм (табл. 1).

По данным мёссбауэровского анализа, основной компонентой спектров при механическом сплавлении как Fe-20%Ti, так и Fe-40%Ti является секстет с параметрами α -Fe ($H_{эфф} = 330$ кЭ) (рис. 1).

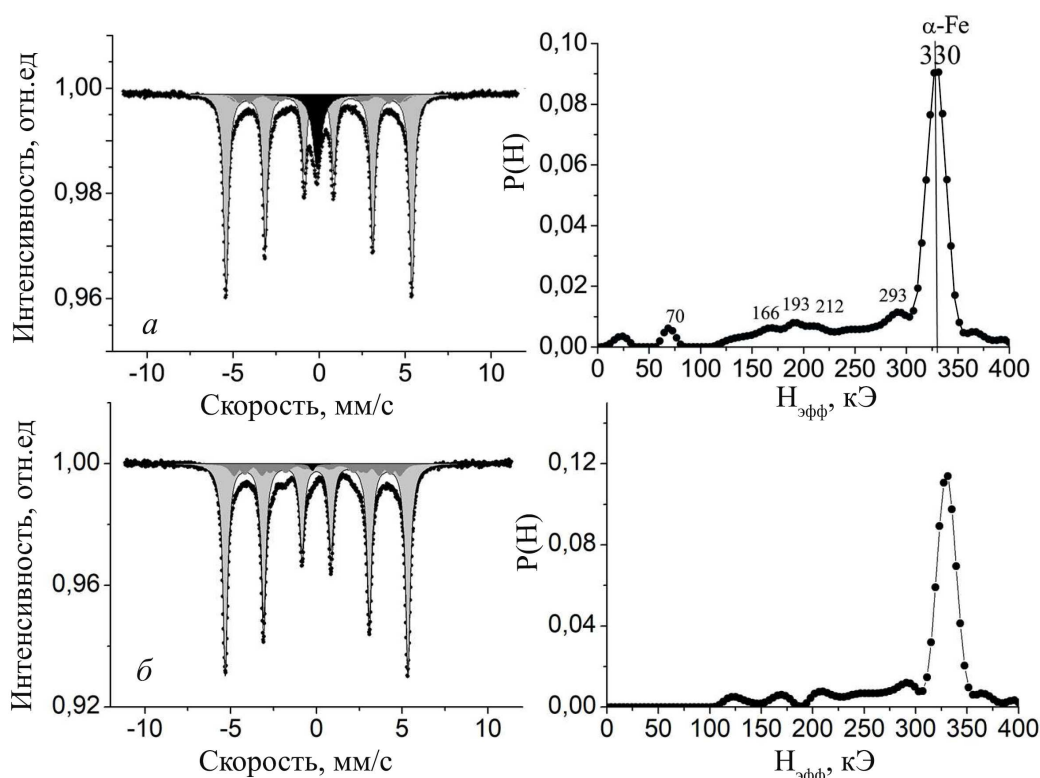
Спектры также содержат набор сверхтонких магнитных полей со значениями от 70 до 293 кЭ. Такое распределение сверхтонких полей характерно для неупорядоченных границ зерен и интерфейсных состояний атомов железа. Однако соответствующих изомерных сдвигов в отрицательную область при изменении $H_{эфф}$, характерных для образования объемного твердого раствора по типу α -Fe(Ti) [27], не обнаружено. Согласно данным табл. 2, можно предположить, что формирования объемного твердого раствора не происходит, но формируется поверхностный или зернограничный слой разупорядоченного твердого раствора Fe(Ti), который может содержать локально упорядоченные области (ассоциаты) по типу интерметаллида FeTi, количество которых определяется концентрацией титана и снижается при ее увеличении.

В мёссбауэровских спектрах смесей также наблюдаются парамагнитные парциальные компоненты с параметрами, соответствующими фазе TiFe. В зависимости от концентрации Ti для этой фазы может быть либо суперпозиция дублета и синглета, либо только синглет [28].

Таким образом, общая растворимость титана в железе может достигать 20 мас.% за счет измельчения структуры до наноуровня кристаллитов 8-14 нм и зернограничного взаимодействия без образования объемного твердого раствора. Структура композиционной частицы Fe/20%Ti может быть представлена как наноразмерная фаза железа и зернограничный твердый раствор титана в железе с локально упорядоченными кластерами по типу FeTi. При повышении содержания до 40 мас.%Ti его растворимость с образованием зернограничного

Таблица 1. XRD параметры фаз после МС составов Fe-xTi

Исходные данные		Ti мас. % композит	Ti				Fe	
t, мин	xTi, мас. %		a, Å	c, Å	L, нм	PrOrient	a, Å	L, нм
0	-	-	2.9506	4.6859	86	-	2.8664	63
4	30	33	2.9502	4.6807	30	0.75	2.8726	9
8	30	31	2.9489	4.6811	25	0.85	2.8731	8
20	30	5	2.9325	4.6823	17	0.84; 0.21	2.8682	8
4	40	42	2.9504	4.6815	31	0.74	2.8732	9
8	40	41	2.9499	4.6834	24	0.87	2.8740	8
20	40	10	2.9400	4.6856	20	0.85; 0.18	2.8721	8


 Рис. 1. Мёссбауэровские спектры и соответствующие функции $P(H)$ механоактивированных смесей Fe-40%Ti (a) и Fe-20%Ti (б) после 20 мин МС

твёрдого раствора при МС снижается, что связано со снижением его способности к диспергированию с сохранением включений кристаллической фазы.

МА Fe/TiC. Механическое сплавление железа и механосинтезированного карбида титана в течение 2 мин приводит к формированию композита Fe/TiC. Профиль линий железа и карбида значительно уширены, что затрудняет достоверную оценку фазового состава. Появление дополнительного рефлекса на $2\theta = 50.4^\circ$, наряду с возможным наложением линий в диапазоне $40\text{--}45^\circ$, позволяет предположить наличие *оцк*-фазы твёрдого раствора железа $\text{Fe}_{15.1}$ (PDF #52-0512) или карбида железа Fe_7C_3 (PDF #17-0333). Параметр решетки железа увеличивается незначительно (до $a_{\text{Fe}} = 0.2874 \text{ \AA}$),

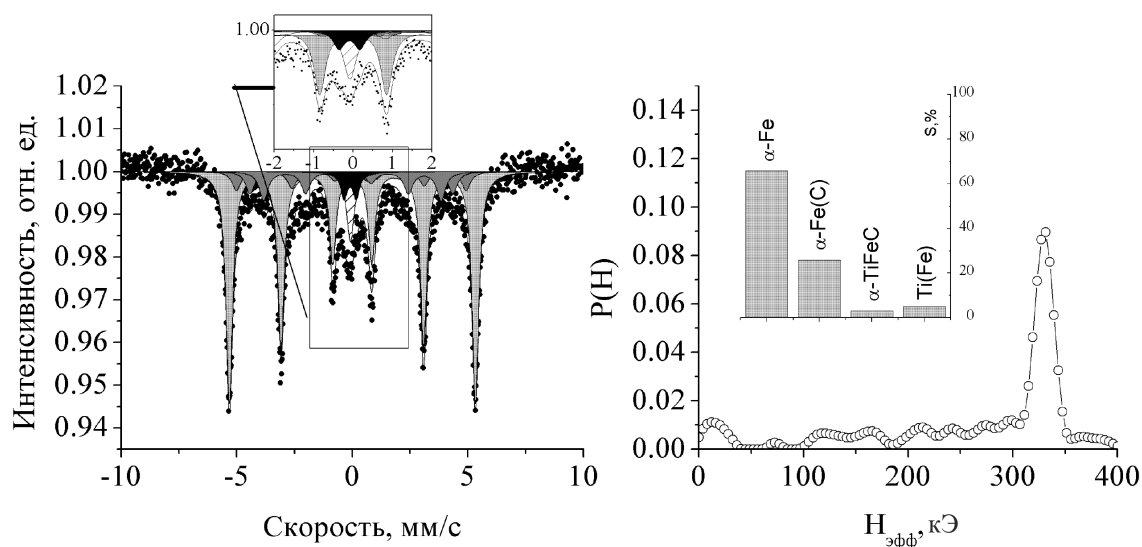
средний размер кристаллитов железа снижается от 63 нм до $L_{\text{Fe}} \sim 29 \text{ нм}$, но повышение уровня микронапряжений 1.768 может свидетельствовать о значительной концентрации дислокаций несоответствия. Происходит уменьшение параметра a карбида титана с 4.326 до 4.296 Å, что может быть связано с его обеднением углеродом (концентрация углерода снижается с 0.92 до 0.6). Размер кристаллитов снижается от 43 нм до 4.6 нм.

Мёссбауэровский спектр механокомпозита Fe/TiC является суперпозицией спектров от различных локальных структур железа: кристаллических фаз, межфазных/межзеренных границ (рис. 2). Эффекты разупорядочения и нестехиометрии проявляются в уширении линий и появлении

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров образцов Fe-20 мас.%Ti и Fe-40 мас.%Ti после 20 мин МС

Образец	$H_{эфф}$, кЭ* ± 2	δ , мм/с ± 0.003	Δ , мм/с ± 0.003	G , мм/с ± 0.003	S , % ± 1	Фаза
Fe20%Ti	330	0.004	0.001	0.33	74	α -Fe
	300	0.061	-0.0563	0.50	15	α -Fe(Ti)
	284	0.037	-0.043	0.60		Зерногран.
	248	0.062	-0.094	0.60		области
		-0.312	0.38	0.50		TiFe
		-0.108		0.60	11	TiFe
Fe40%Ti	331	0.006	0.002	0.35	78	α -Fe
	300	0.061	-0.056	0.60	8	α -Fe(Ti)
	265	0.104	-0.079	0.60	7	Зерногран.
	211	0.211	0.049	0.58	7	области
		-0.236		0.54	1	TiFe

* $H_{эфф}$ — сверхтонкое поле на ядре, δ — изомерный сдвиг,
 Δ — квадрупольное расщепление, G — ширина линии,
 S — относительная площадь подспектра


 Рис. 2. Мёсбауэровский спектр композита Fe/TiC с компонентами модельной расшифровки и функция распределения сверхтонких полей $P(H)$ с фазовым составом композита

распределений сверхтонких магнитных полей. В спектре выделяется магнитно-расщепленная часть с наличием распределения сверхтонких магнитных полей и центральная немагнитная уширенная компонента. Восстановление функции распределения сверхтонких полей $P(H)$, проведенное для разделения вкладов различного локального упорядочения или окружения атомов железа в магнитных частицах, показало, что основной пик на $P(H)$ при $H_{эфф} = 330$ кЭ и несколько более слабых (309, 273, 238 кЭ, вплоть до 100 кЭ) соответствуют *оцк*-фазе α -Fe (66%) и неупорядоченным состояниям ($\sim 26\%$) на межзеренных границах или дефектных поверхностях частиц железа (табл. 3). Анализ спектра выявляет две составляющие, немагнитные при комнатной темпе-

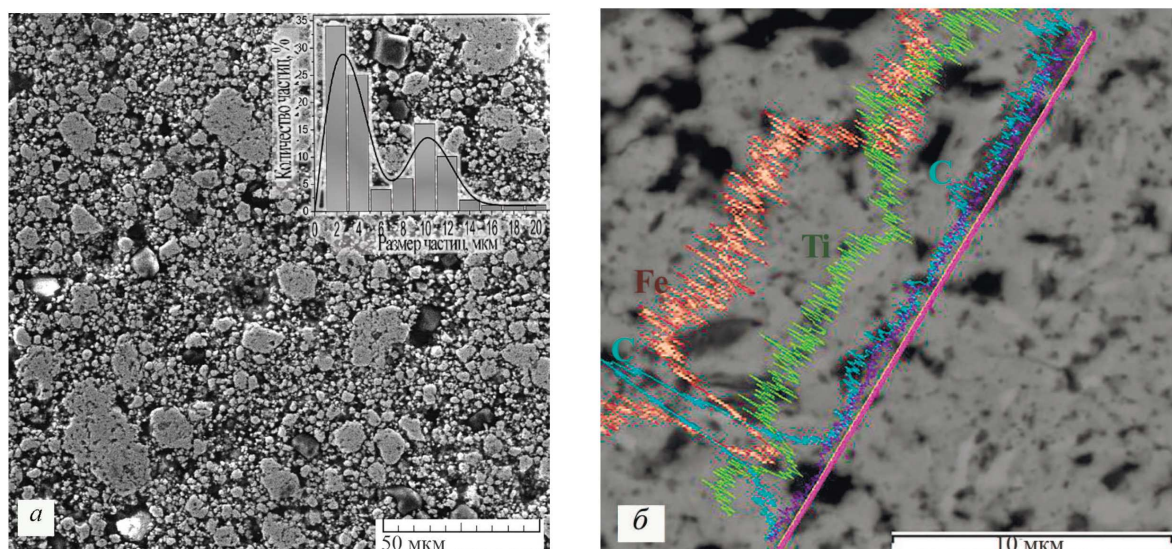
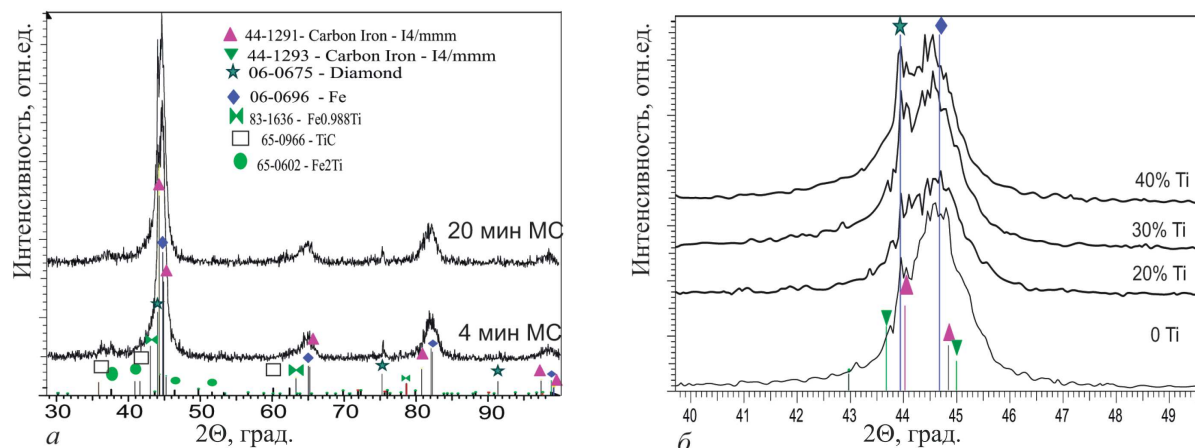
ратуре (эта часть спектра представлена на врезке): 1) дублет с параметрами, близкими к α -TiFeC, определяемыми в работе [29] (табл. 1), и 2) синглет, который может соответствовать твердому раствору Ti(Fe) [30].

Таким образом, уже при 2 мин МС TiC взаимодействует с α -Fe, что сопровождается его обеднением углеродом с образованием композиционной структуры фазы α -Fe и зернограничной фазы неупорядоченного твердого раствора Fe(C,Ti).

Алмазосодержащие композиты Fe/Ti. При совместном МС чистого железа и алмаза формируются композиционные частицы с металломатричной структурой [19]. В порошках с Fe/Ti также образуются композиты с металломатричной структурой с бимодальным распределением частиц по

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров композитов Fe/TiC после 2 мин МС

$H_{эфф}$, кЭ ± 2	δ , мм/с ± 0.003	Δ , мм/с ± 0.003	G , мм/с ± 0.003	S , % ± 1	Фаза
331	0.004	0.001	0.35	66	α -Fe
309	0.093	-0.270	0.45	7	Fe(C, Ti)/ неупорядоченные границы зерен и интерфейсы
273	0.100	0.020	0.45	8	
238	0.110	-0.200	0.45	11	
	-0.090	0.530	0.35	3	α -TiFeC
	-0.080		0.40	5	Ti(Fe)

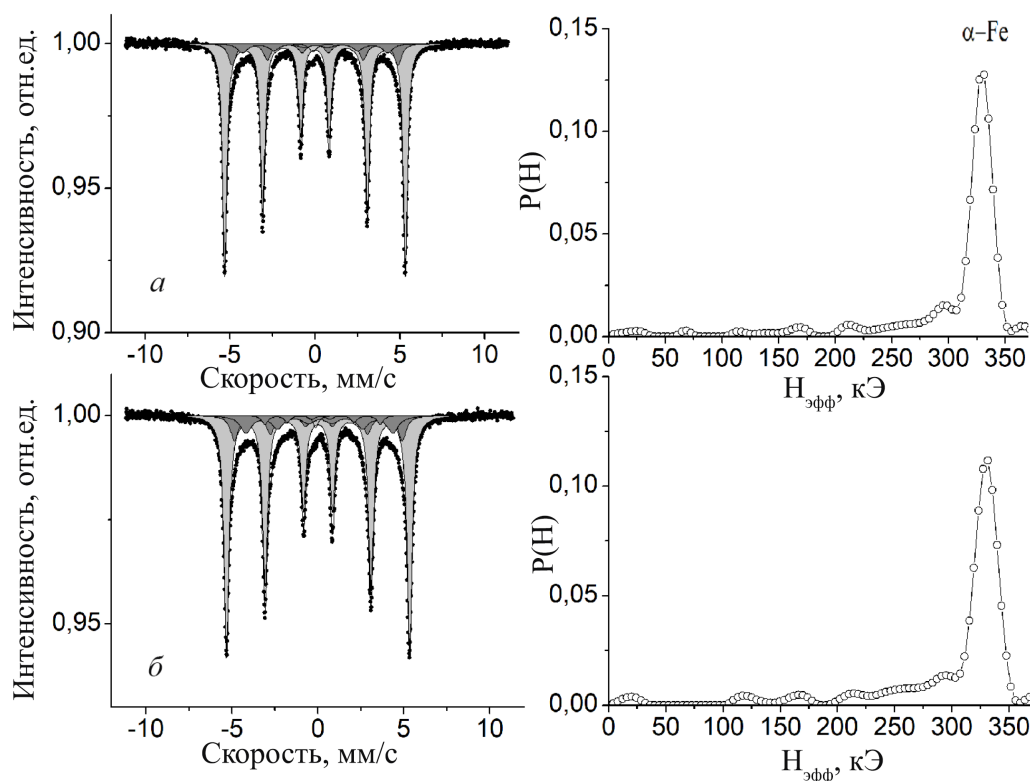

 Рис. 3. СЭМ-изображение шлифов порошков механического сплавления Fe/40%Ti-алмаз после 10 мин МС: *a* — общий вид частиц порошка, *б* — с EDX-распределением вдоль линии (красный — железо, зеленый — титан, голубой — углерод)

 Рис. 4. Дифрактограммы порошков состава Fe/ x Ti-алмаз после 10 мин МС: *a* — Fe/40%Ti после 4 мин и 20 мин МС; *б* — для Fe/ x Ti ($x=20, 30$ и 40 мас.%) после 20 мин МС

размеру в диапазонах 2–4 и 10–12 мкм (рис. 3*a*). Размер алмазов $d_{алм}$ снижается с 50–60 мкм до 0.3–1.5 мкм, а титан в количестве 40 мас.% равномерно распределяется по всему объему (рис. 3*б*). На дифрактограммах (рис. 4) наблюдается уши-

рение и асимметрия рефлексов α -Fe со сдвигом в область малых углов, чего нет при МС смеси железо-алмаз [20]. Наличие такого сдвига связано с увеличением параметра решетки α -Fe (табл. 4).

Таблица 4. Микроструктурные параметры фаз порошков механокомпозитов Fe/Ti/алмаз после механического сплавления в АГО-2

Состав	$a_{\text{Fe}}, \text{Å}$	$L_{\text{Fe}}, \text{нм}$	$e, \%$
Fe/алмаз	2.866	20	1.481
Fe/20%Ti/алмаз	2.874	13	2.093
Fe/30%Ti/алмаз	2.888	11	1.613
Fe/40%Ti/алмаз	2.881	10	1.466


 Рис. 5. Мёссбауэровские спектры и соответствующие функции $P(H)$ смеси Fe/алмаз после МС в течение 5 (а) и 20 мин (б)

Для механокомпозитов с содержанием 30–40 мас.%Ti это может свидетельствовать об образовании твердых растворов на основе железа, содержащих до 3.5–9 ат.%Ti. Размер кристаллитов железа ($L_{\text{Fe}} = 10 - 13 \text{ нм}$) в продукте МС мало отличается от их размеров в исходном Fe/Ti. Рентгенографически идентифицируется мартенсит, и возможно образование интерметаллидной фазы FeTi. В смесях алмаза с порошками Fe/ x Ti после 4 мин МС наблюдается фаза TiC, а после 20 мин МС эта фаза не регистрируется, что может быть связано с зернограничным распределением титана. Таким образом, фазовый состав смеси после МС представлен основными фазами алмаза, железа и твердого раствора на основе железа. С увеличением концентрации Ti в смеси доля твердого раствора увеличивается.

По данным мёссбауэровской спектроскопии, основной компонентой спектров железо–алмаз является секстет, соответствующий фазе $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 5).

Компоненты со значениями сверхтонких полей 303, 266, 208 кЭ соответствуют атомам железа в углеродном окружении, при этом количество этих компонент при увеличении времени активации увеличивается при сохранении самих значений $H_{\text{эфф}}$. Для кристаллических карбидных фаз в системе Fe–C характерны значения параметров мёссбауэровских спектров: $\alpha\text{-Fe(C)}$ (мартенсит):

$H_{\text{эфф}}^1 = 342 \text{ кЭ}$, $H_{\text{эфф}}^2 = 334 \text{ кЭ}$, $H_{\text{эфф}}^3 = 265 \text{ кЭ}$ [31]; цементит Fe_3C : $H_{\text{эфф}}^1 = 208 - 210 \text{ кЭ}$ [32]; Fe_2C : $H_{\text{эфф}}^1 = 230 \text{ кЭ}$, $H_{\text{эфф}}^2 = 174 \text{ кЭ}$ [33]; $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$: $H_{\text{эфф}}^1 = 222 \text{ кЭ}$, $H_{\text{эфф}}^2 = 194 \text{ кЭ}$, $H_{\text{эфф}}^3 = 184 \text{ кЭ}$, $H_{\text{эфф}}^4 = 110 \text{ кЭ}$ [34]. В случае механокомпозитов Fe/алмаз имеется наличие локальных состояний атомов железа, в ближайшем окружении которого находится углерод.

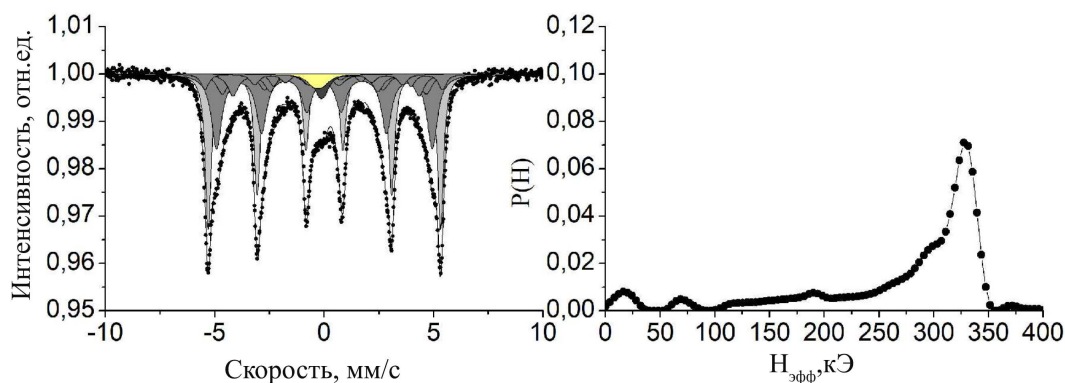
Такая форма спектра характерна для неупорядоченных состояний железа на поверхности частиц и в межзеренных границах. Количество неупоря-

Таблица 5. Параметры мёссбауэровского спектра образца Fe/алмаз 20 мин МС

$H_{эфф}, \text{кЭ} \pm 2$	$\delta, \text{мм/с} \pm 0.003$	$\Delta, \text{мм/с} \pm 0.003$	$G, \text{мм/с} \pm 0.003$	$S, \% \pm 1$	Фаза
331	0.007	0.001	0.36	73	α -Fe
303	0.044	-0.038	0.53	12	Fe(C)
266	0.105	-0.038	0.77	12	Fe(C)
208	0.213	0.109	0.40	3	Fe(C)
	-0.136		0.37	1	γ -Fe(C)

Таблица 6. Параметры мёссбауэровского спектра механокомпозита Fe/40%Ti/алмаз после 10 мин МС

$H_{эфф}, \text{кЭ} \pm 2$	$\delta, \text{мм/с} \pm 0.003$	$\Delta, \text{мм/с} \pm 0.003$	$G, \text{мм/с} \pm 0.003$	$S, \% \pm 1$	Фаза
337	0.01	0.02	0.45	5	Fe(C)
330	0.01	0.00	0.33	38	α -Fe
306	-0.001	0.020	0.57	31	Fe(C)
289	-0.007	0.026	0.60	9	Fe(C)
264	0.039	0.089	0.58	9	Fe(C)
210	0.200	0.000	0.50	4	Fe ₃ C
	-0.12	0.24	0.60	3	β -Ti(Fe)
	-0.28	0.40	0.60	2	Fe ₂ Ti


 Рис. 6. Мёссбауэровский спектр композита Fe/40%Ti/алмаз после 10 мин МС и соответствующая функция $P(H)$

доченного углеродсодержащего железа с увеличением длительности МА с 5 до 20 мин увеличивается с 19 до 27%. В спектре также содержатся следы фазы γ -Fe(C) — 1% (табл. 5). Применение механокомпозита Fe/Ti приводит к ускорению взаимодействия с алмазом. В мёссбауэровском спектре Fe/40%Ti/алмаз после 10 мин МС содержание компоненты чистого железа (330 кЭ) снижается до 38% (табл. 6). Анизотропный профиль спектра с магнитным сверхтонким расщеплением характерен для образования твердых растворов на основе α -Fe (рис. 6). Положительный изомерный сдвиг компонент магнитного сверхтонкого расщепления говорит в пользу образования мартенситной фазы α -Fe(C) [35].

Стоит особо отметить, что рентгенографически образование графита при МС алмаза не наблюдается. Наличие углеродсодержащих фаз железа может быть обусловлено формированием при МС на поверхности алмаза слоя со сложной струк-

турой, содержащего неалмазные формы углерода с sp^2 -гибридизацией, в то время как алмаз приобретает структуру ядро-оболочка, способствуя ускорению диффузионных процессов на границах раздела с железом [36].

Таким образом, при механическом сплавлении составов системы Fe-Ti-C титан повышает реакционную способность сплава в 2 раза и приводит к формированию карбидов железа и титана, твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом высокоэнергетической механической обработки растворимость титана в железе может быть повышена до 20 мас. % относительно значений равновесной диаграммы состояния (8.6 мас.%Ti) за счет измельчения структуры до наноразмера кристаллитов 8–14 нм

и зернограничного взаимодействия. Структура композиционной частицы Fe/20%Ti представлена как наноразмерная фаза железа и зернограничный твердый раствор титана в железе с включением локально упорядоченных кластеров со структурой FeTi с общим содержанием последних 22–26%. При повышении содержания титана до 40 % его растворимость с образованием зернограничного твердого раствора при МС снижается, что связано со снижением его способности к диспергированию с сохранением включений кристаллической фазы титана до 10 мас. %.

2. Карбид титана взаимодействует с железом при 2 мин МС с его обеднением углеродом и образованием композиционной структуры железа и зернограничной фазы неупорядоченного твердого раствора Fe(C,Ti) в количестве 34 %.
3. При механическом сплавлении составов Fe/Ti–алмаз титан повышает реакционную способность механокомпозита в 2 раза относительно Fe/алмаз и приводит к растворению углерода и титана в железе с формированием

фаз объемного и зернограничного твердых растворов и карбидов железа, титана с общим содержанием до 67%. Фаза графита при МС алмаза не наблюдается.

4. После 10 мин МС смесей Fe/Ti–алмаз образуются композиционные порошки железо/алмаз с металломатричной структурой с распределением по размеру в диапазонах 2–4 и 10–12 мкм и размером алмаза 0.3–1.5 мкм.
5. Для получения ферроабразивных порошков композитов Fe/алмаз в исследованном диапазоне концентраций титана целесообразно использовать механосинтезированные сплавы Fe/20%Ti, поскольку механическая активация приводит к повышению каталитической активности титана к алмазу и при более высоком его содержании приводит к растворению алмаза.

Авторы благодарят Программу Развития МГУ за техническую поддержку оборудования. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Т23КИТГ-001) и Минобрнауки России (рег. № 121032500062-4).

- [1] Rajabi A, Ghazali M.J., Daud A.R. // *Jurnal Tribologi*. **4**, 1. (2015).
- [2] Woo K.D., Kim B.R., Kwon E.P. et al. // *Ceramics International*. **36**, N 1. 351. (2010).
- [3] Акулович Л.М., Сергеев Л.Е., Покровский А.И., Сенчугов Е.В. // Ферроабразивные порошки для магнитно-абразивной обработки металлических поверхностей. Минск, 2015.
- [4] Heng L., Kim Y., Mun S. // *High Speed Mach.* N 3. 32. (2017).
- [5] Slokar Benič L., Šubič J., Erman Ž. // *Arch. Metall. Mater.* **65**, N 2, 539. (2020).
- [6] Zhong L., Xu Y., Hojamberdiev M. et al. // *Mater. Des.* **32**, N 7. 3790. (2011).
- [7] Li B., Liu Y., Cao H. et al. // *Mater. Lett.* **63**, N 23. 2010 (2009).
- [8] Zhang X., Lu W., Zhang D. et al. // *Scr. Mater.* **41**, N 1. 39. (1999).
- [9] Талако Т.Л., Леуко А.И., Реутенок Ю.А. и др. // Респ. межведом. сб. научн. трудов. Порошковая металлургия. **39**, № 2. 120. (2016).
- [10] Naidich Ju.V. // *Progress in Surface and Membrane Science*. **14**. 353. (1981).
- [11] Hanada K., Yamaguchi H., Zhou H. // *Diamond & Related Materials*. N 17. 1434. (2008).
- [12] Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V. et al. // *J. Mater. Sci.* **53**, N 19. 13584. (2018).
- [13] Wang X.H., Song S.L., Zou Z.D., Qu S.Y. // *Materials Science and Engineering: A*. **441**, N 1, 60. (2006).
- [14] Ломаева С.Ф., Маратжанова, А.Н., Волков В.А. и др. // Химическая физика и мезоскопия. **12**, № 1. 120 (2010).
- [15] Повстугар И.В., Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П. // Химическая физика и мезоскопия. **10**, № 3. 342. (2008).
- [16] El-Eskandarany M.S. // *Metallurg. Mater. Trans. A*. **27** 2374. (1996).
- [17] Zhu H., Dong K., Wang H. et al. // *Powder Technology*. **246**. 456. (2013).
- [18] Jam A.R., Razavi M., Nikzad L. // *Science and Engineering of Composite Materials*. **24**, N 5. 739. (2016).
- [19] Kovaleva S.A., Šepelák V., Grigoreva T.F. et al. // *Journal of Materials Science*. **53**, N 19. 13560. (2018).
- [20] Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Жорник В.И. и др. // *Известия РАН. Сер. Физ.* **82**, № 7. 937. (2018).
- [21] Борунова А.Б. и др. // Обработка дисперсных материалов и сред: сб. науч. тр. № 9. 158. (1999).
- [22] Balzar B. // *Microstructure Analysis from Diffraction*. International Union of Crystallography. 1999.
- [23] *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992.
- [24] Sumiyama K., Hashimoto Y., Nakamura Y. // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. **24**, N 2. 61. (1983).
- [25] Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Киселёва Т.Ю. и др. // *Расплавы*. № 3. 269. (2016).
- [26] Vityaz P., Kovaliova S., Zhornik V. et al. // *Powders*. **2**, N 2. 403. (2023).
- [27] Novakova A., Agladze O. et al. // *Nanostructured Materials*. **10**, N 3. 365. (1998).
- [28] Chien S.H., Lieu C.L. // *Phys. Rev. B*. **31**, N 12. 8238. (1985).
- [29] Follstaedt D., Knapp J., Picraux S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* **37**. 330. (1980).
- [30] Follstaedt D., Yost F., Pope L. et al. // *Appl. Phys. Lett.* **43**. 358. (1983).
- [31] Ino H., Moriya T., Fujita F.E. et al. // *J. Phys. Soc.*

- Japan. **25**, N 1. 88. (1968).
 [32] *Shinjo T., Itoh F, Takaki H. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 19. 1252. (1964).*
 [33] *Le Caër G., Simon A., Lorenzo A., Géninet J. M. // Phys. Stat. Sol. (a). 6. K97 (1971).*
 [34] *Bernas H., Campbell I.A., Fruchart R. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 28. 17. (1967).*
 [35] *Foct J., Senateur J., Dubois J.M., Le Caër G. // Journal de Physique Colloques. 40, N C2. 647. (1979).*
 [36] *Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П. и др. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. № 4. 55. (2019).*

Mechanical alloying of iron–titanium–carbon (diamond) compositions

S.A. Kovaliova^{1,a}, T.Yu. Kiseleva^{2,b}, T.F. Grigoreva³, V.I. Zhornik¹, E.T. Devyatkina³, S.V. Vosmerikov³

¹*Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk 220072, Republic of Belarus*

²*Department of solid state physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Novosibirsk, 630090, Russia*

E-mail: ^asvetakov2021@gmail.com, ^bKiseleva.tyu@physics.msu.ru

X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and Mössbauer spectroscopy have been applied to the study of Fe-*x*Ti (*x*=20–40 wt.%), Fe/*x*Ti-diamond and Fe–Ti–C powders structure formation under the conditions of an AGO-2 planetary ball mill. It has been shown that metals with high melting points and limited solubility under high-energy mechanical action for 20 min interact to form an alloy of nanostructured iron and grain-boundary phases similar to solid solutions of Fe(Ti), Ti(Fe) and FeTi with a total content of 22–24 %. In the Fe-20wt.%Ti composition, titanium reaches an X-ray amorphous state, and when the titanium content is above 20 wt.% α -Ti crystalline phase remains in an amount of 5–10 wt.%. When the Fe/*x*Ti-diamond mixture is mechanically activated, composite particles with a metal matrix structure with a diamond size of 0.3–1.5 μ m are formed. It has been established titanium accelerates the process of grain-boundary and volumetric interaction of iron with diamond and titanium carbide. In the powder compositions under study, a solid solution is formed based on iron and TiC, Fe₃C compounds with their total content: Fe/40 wt.%Ti-diamond up to 62%; Fe/TiC up to 34%. Under similar conditions in a diamond-iron mixture, the grain-boundary phases of the solid solution do not exceed 26%. The formation of graphite has not detected by X-ray diffraction.

PACS: 61.18.Fs.

Keywords: mechanical alloying, mechanocomposites, iron, titanium, diamond, Mössbauer spectroscopy, grain boundary phases.

Received 02 October 2023.

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2023. 78, No. 6. Pp. 828–838.*

Сведения об авторах

1. Ковалёва Светлана Анатольевна — канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник; тел.: (375) 355-92-12, e-mail: svetakov2021@gmail.com.
2. Киселёва Татьяна Юрьевна — доктор физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-12-26, e-mail: Kiseleva.tyu@physics.msu.ru.
3. Григорьева Татьяна Федоровна — доктор хим. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (383) 233-24-10, доб. 1546, e-mail: grig@solid.nsc.ru.
4. Жорник Виктор Иванович — доктор техн. наук, профессор, нач. отделения, (375) 379-25-18, e-mail: zhornik@inmash.bas-net.by.
5. Десяткина Евгения Тимофеевна — науч. сотрудник; тел.: (383) 233-24-10, доб. 1546, e-mail: devyatkina@solid.nsc.ru.
6. Восмериков Сергей Владимирович — науч. сотрудник; тел.: (383) 233-24-10, доб. 1534, e-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru.