

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

УДК 621.763

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СВОЙСТВА ОБРАБАТЫВАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Косолапов Д.В.^{*}, Курбаткина Е.И.^{**}, Шавнев А.А.^{***}

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ,
ВИАМ, ул. Радио, 17, Москва, 105005, Россия*

^{} e-mail: d.kosolapov87@gmail.com*

*^{**} e-mail: elena.kurbatkina@mail.ru*

*^{***} e-mail: as151@mail.ru*

Рассмотрен один из методов порошковой металлургии — механическое легирование (МЛ), используемый для получения композиционных материалов. Проанализировано влияние технологических режимов на процесс МЛ. Приведены основные виды используемых мельниц, рассмотрено влияние формы контейнеров, мелющих тел, скорости, соотношения массы шаров к массе материала и температуры на процесс МЛ. Показано влияние технологических режимов обработки на особенности механического перемешивания, твердофазных реакций, аморфизации и фазовых превращений. Помимо влияния непосредственно технологических режимов и инструмента, предназначенного для МЛ, рассмотрено влияние на фракционный, химический и фазовый состав композиционных гранул примесей, способных как ускорять процесс образования пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз, так и препятствовать диффузии, образовывать аморфные оксиды и фазы с обрабатываемыми материалами.

Ключевые слова: порошковая металлургия, механическое легирование, композиционные материалы, твердофазное взаимодействие.

Введение

Металлические композиционные материалы относятся к перспективным материалам для высокотехнологичных областей промышленности. Наиболее эффективными методами получения таких материалов являются методы порошковой металлургии, в частности механическое легирование [1-6].

Метод механического легирования — твердофазный процесс (т.е. протекающий без плавления) деформационного воздействия на порошковую шихту, которое заключается в чередовании процессов сварки и разрушения отдельных частиц. Во время процесса МЛ происходит не только изменение фракционного состава, но и изменение структуры и свойств обрабатываемой смеси [7]. Данный

метод позволяет получать широкий спектр метастабильных структур и материалов с улучшенными свойствами. Например, методом МЛ получают аморфные фазы [8–10], квазикристаллы [11, 12], пересыщенные твердые растворы [8], магнитные и сверхпроводящие материалы, наноккомпозиты, интерметаллидные соединения, катализаторы, функциональные керамические материалы и др.

На сложный и хаотический процесс МЛ воздействует большое число независимых и взаимосвязанных факторов. Режим обработки может значительно варьироваться путем изменения типа механоактиватора, режима загрузки мелющих тел и обрабатываемого материала, скорости и т.д. Режим обработки, в свою очередь, влияет на такие свойства ком-

1. Мельницы ударного действия (дезинтегратор, дисмембратор, ударно-центробежная мельница, струйная мельница, импульсный пневмоизмельчитель).

2. Мельницы истирающего действия (валковые, роликовые мельницы).

3. Мельницы ударно-истирающего действия (шаровая, бисерная, вибрационная мельницы, атриттор, аппарат вихревого слоя, планетарная мельница).

В табл. 1 [20] представлены основные характеристики некоторых шаровых мельниц, используемых для МЛ.

Выбор типа мельницы зависит от задачи процесса и свойств обрабатываемого материала. Харак-

Таблица 1

Основные характеристики шаровых мельниц

Вид мельниц	Атриттор	Вибромельница	Планетарная мельница	Валковая мельница
Скорость вращения шаров, м/с	4,5-5	≤3,9	0,24-11,24	< 5
Кинетическая энергия ($\cdot 10^{-3}$ Дж)	< 10	~ 120	0,4-884	0-190
Частота соударений, Гц	> 1000	15-200	4,5-100	0-2,4
Мощность, Вт/(г·шар)	< 0,001	0,005-0,24	0-1,604	0-0,1

позиционных гранул, как фракционный состав, степень измельчения структурных составляющих и их морфология, а также стехиометрический состав конечного продукта [13 – 16]. Таким образом, для получения композиционного материала с заданными свойствами необходимо изучать и контролировать технологические режимы механического легирования.

Статья подготовлена в рамках реализации комплексного научного направления 12.1 Металлические композиционные материалы (МКМ), армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

Виды шаровых мельниц

МЛ представляет собой высокоэнергетический процесс, при котором происходит изменение структуры и свойств обрабатываемых материалов. Общей особенностью всех установок для МЛ является шаровая загрузка, а процесс осуществляется за счет ударно-истирающего воздействия мелющих тел на материал [18].

Существует большое разнообразие шаровых мельниц, используемых для процесса МЛ. В.И. Молчановым и соавторами [19] была предложена классификация мельниц по типу воздействия на материал:

теристики шаровых мельниц для измельчения или механического смешивания порошков сильно отличаются от характеристик шаровых мельниц, предназначенных для достижения механически активированной реакции, или шаровых мельниц, используемых для изменения структуры и фазового состава исходных порошковых смесей.

Влияние материала контейнера, мелющих тел и других примесей на процесс механического легирования

Несмотря на очевидные преимущества использования механического легирования для получения современных композиционных материалов, существует ряд проблем, связанных с загрязнением обрабатываемых порошковых смесей во время технологического процесса. Примеси могут быть классифицированы следующим образом [20].

— *Органические примеси.* Нередко являются составной частью поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в процессе МЛ. ПАВ играют важную роль при обработке пластичных материалов, поскольку при интенсивной пластической деформации они агломерируют и налипают на внутренние рабочие поверхности, что, в свою очередь, затрудняет процесс получения однородных композиционных материалов (КМ) заданного химического состава. ПАВ играют роль ингибиторов, которые препятствуют агломерации и налипанию,

и интенсифицируют процесс МЛ. В настоящее время используются как жидкие ПАВ (в количестве 1—5 % от массы обрабатываемых порошков) — спирт, этанол и др., так и твердые — шавелевая и борная кислоты, оксид алюминия. Большинство применяемых ПАВ разлагаются и реагируют с частицами в процессе МЛ с образованием карбидов, нитридов и др. соединений, которые влияют на свойства конечного продукта. Загрязнение органическими примесями может происходить и в результате использования не полностью высушенных после мытья рабочих емкостей и мелющих тел. Эта проблема решается предварительной сушкой шаров при температуре 120—150 °С. Также необходимо отметить, что хранение исходных и обработанных порошков и гранул должно осуществляться в вакуумных эксикаторах с использованием силикагеля [20].

— *Газовые примеси.* Механическое легирование в атмосфере воздуха или с использованием негерметичных емкостей приводит к образованию значительного количества оксидов, нитридов, гидридов и др. соединений металлов с газами в материале при обработке. Образующиеся соединения впоследствии практически не разлагаются и не удаляются из полученных при обработке КМ. Для того чтобы свести к минимуму содержание газовых примесей, процесс МЛ должен проводиться в атмосфере инертного газа (аргона или гелия). Следует отметить, что некоторые материалы, например титан, цирконий и гафний, чувствительны к примесям азота, поэтому азот не рекомендуется использовать в качестве инертного газа.

— *Твердые примеси.* Причиной загрязнения материала в процессе МЛ часто является истирание мелющих тел или внутренних рабочих поверхностей. Степень загрязнения зависит от многих параметров: время помола, скорость помола, разница в прочности и твердости между материалом и мелющим инструментом. Например, в [21] в материале Ni-50%Al, полученном в вибрационной мельнице со стальным контейнером и мелющими телами, было обнаружено железо в количестве 1 ат.%, а в материале Ti-50%Re, полученном при тех же условиях, содержание железа составило 40 ат.%. Чтобы минимизировать влияние этих примесей на свойства материала, необходимо иметь в виду, что при обработке твердого материала (Nb, Ta, W и др.) нецелесообразно использовать инструмент из относительно мягкой нержавеющей стали. Обрабатываемый твердый порошок будет действовать как абразивный материал и истирать рабочие поверхности. Например, при обработке порошков вольфрама в планетарной мельнице со стальными барабанами и шарами в течение 50 часов в готовой смеси

может находиться до 33 ат. % железа, хрома и никеля [22]. В [23] было обнаружено, что железо может растворяться в кристаллической решетке обрабатываемого материала или образовывать с ним интерметаллидные соединения, в зависимости от характера взаимодействия железа с конкретным обрабатываемым материалом. Поэтому в большинстве случаев примеси железа крайне нежелательны.

При обработке твердых порошковых смесей рекомендуется использовать мелющий инструмент из того же или из подобного материала. Например, при получении композиционного материала WC / Co лучше использовать шары из карбида вольфрама. Также для каждой системы обрабатываемых материалов лучше использовать свой инструмент; или, если необходимо, при переходе от одной системы к другой качественно очистить все рабочие поверхности емкости, в которой проводилось МЛ и заменить рабочие тела (шары) на новые.

Чтобы избежать загрязнения КМ кварцевым песком и пылью, необходимо поддерживать лабораторные и производственные помещения в надлежащем чистом состоянии и изолировать их от попадания пыли с улицы. Кроме того, неиспользуемый инструмент для МЛ необходимо хранить в вакуумных эксикаторах с силикагелем, что также является дополнительной защитой инструмента от коррозии.

Тип используемой шаровой мельницы также имеет значение. Известно [24], что композиционные материалы, полученные с использованием валковой шаровой мельницы, более загрязнены твердыми примесями чем полученные в стержневой шаровой мельнице.

Влияние формы контейнеров и мелющих тел на процесс механического легирования

Одним из факторов, влияющих на процесс обработки порошков в шаровой мельнице, являются геометрические параметры контейнеров, в которых происходит процесс обработки. Например, в работах Haringa [25] при получении композиционных гранул Si-20%Ge в мельнице SPEX 8000 mixer/mill использовались барабаны с прямыми (№1) и скругленными (№2) внутренними углами. Порошки после процесса обработки в мельнице исследовались методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлена дифрактограмма линии 111 образцов после обработки в течение 3—6 часов.

Было установлено, что образец, который обрабатывался в течение 3 часов в барабане №1, имеет более проработанную структуру, чем образец с аналогичными режимами МЛ после обработки в барабане №2. При увеличении времени до 6 часов в

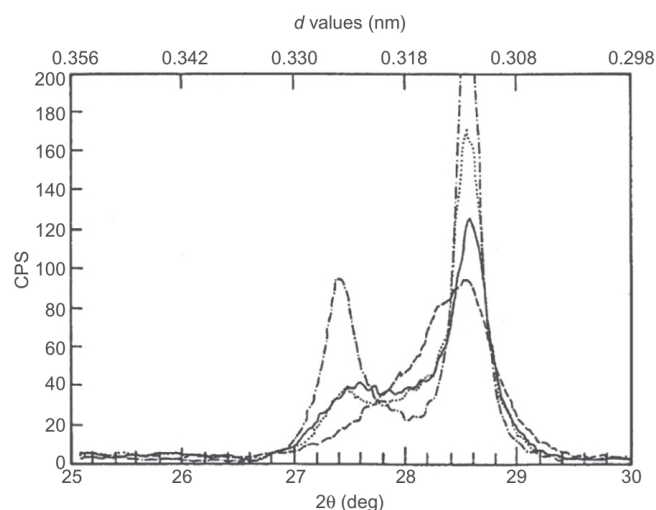


Рис. 1. Дифрактограмма линии 111 образцов Si-20%Ge после обработки в течение: --- — 3 часа; ... — 6 часов в барабанах со скругленными (№2) внутренними углами; — — 3 часа; - - - — 6 часов в барабанах с прямыми (№1) внутренними углами [25]

барабане №1 образуется однородная аморфная фаза. Исследование образцов после обработки по аналогичному режиму в барабане №2 показало, что в смеси присутствуют необработанные частицы Ge.

Измельчающие тела значительно влияют на производительность процесса МЛ и фракционный состав конечного продукта. Выбор формы, размера и материала измельчающих тел зависит от нескольких факторов. В общем мелющие тела должны соответствовать двум основным требованиям — иметь развитую площадь поверхности, чтобы обеспечить контакт с обрабатываемым материалом, и иметь достаточный вес, чтобы обладать достаточной энергией для измельчения обрабатываемых частиц.

Чтобы подобрать мелющие тела для процесса МЛ, необходимо учитывать следующие факторы.

— *Твердость*. Твердость обрабатываемого материала является одним из основных факторов, влияющих на выбор материала измельчающих тел. Чем тверже материал шаров, тем эффективнее процесс МЛ. Использование мелющих тел из твердых материалов, таких, как закаленная сталь, карбид вольфрама, агат и оксид циркония, позволяет сократить время МЛ, необходимое для получения гомогенного материала. В табл. 2 [20] приведены характеристики материалов, используемых для изготовления мелющих тел.

— *Удельный вес*. Удельный вес мелющих тел также имеет большое влияние на процесс МЛ. Известно, что [20] шары с высокой плотностью и большим диаметром интенсифицируют процесс МЛ. Плотность мелющих тел должна быть выше плотности обрабатываемых материалов.

— *Хрупкость*. Хрупкость еще один важный фактор, который определяет выбор мелющих тел для обработки порошков. Чем больше хрупкость материала, тем лучше материал измельчается. Практически все керамические соединения, в том числе оксиды и карбиды металлов, являются хрупкими соединениями. Материалы, из которых предпочтительно изготовление шаров для обработки хрупких материалов, представлены в табл. 2. Вязкие, пластичные материалы сложнее обрабатываются в шаровых мельницах из-за их склонности к агломерации и налипанию.

— *Размер мелющих тел*. Эффективность МЛ во многом определяется рабочей поверхностью мелющих тел, поскольку зависит от количества точек контакта между шарами и частицами. Шары боль-

Таблица 2

Характеристики материалов, используемых для изготовления мелющих тел

Материал	Твердость по Виккерсу, ГПа	Плотность, г/см ³	Стойкость к истиранию	Область применения
Агат, SiO ₂	12,6	2,65	Хорошая	Мягкие материалы, материалы средней твердости
Корунд, Al ₂ O ₃	20	3,8	Удовлетворительная	Материалы средней твердости, волокнистые материалы
Нитрид кремния, Si ₃ N ₄	17,5	3,25	Очень хорошая	Абразивные материалы
Оксид циркония, ZrO ₂	12,5	5,9	Очень хорошая	Абразивные и волокнистые материалы
Нержавеющая сталь	2,4	7,8	Удовлетворительная	Материалы средней твердости и хрупкие материалы
Закаленная сталь	3,29-3,99	7,9	Хорошая	Твердые, хрупкие материалы
Карбид вольфрама	15	14,9	Очень хорошая	Твердые, абразивные материалы

шого диаметра обладают большой кинетической энергией и за счет этого обеспечивают лучшую деформацию частиц, в том числе крупных и твердых. Однако с уменьшением диаметра шаров возрастает их количество (при сохранении общей массы загрузки), растет и число контактов между шарами, частицами и рабочим пространством мельницы. Так, в [26] при обработке порошков Ti и Al шарами диаметром 15 мм образовывался твердый раствор Al в Ti; при использовании шаров с диаметром 20 или 25 мм, даже после длительной обработки, образовывалась только смесь фаз на основе Ti в Al. В некоторых случаях при использовании шаров большого диаметра аморфизации обрабатываемого материала вообще не происходило.

Считается, что использование шаров разного диаметра повышает эффективность процесса МЛ [27]. В [28, 29] применяли загрузку с шарами разного диаметра, при этом происходило уменьшение слоя обрабатываемого материала на поверхности контейнера и мелющих тел [29]. В работах Suryanarayana [7, 32] это связывается с увеличением тангенциальных напряжений при соударениях мелющих тел. В процессе МЛ шары движутся послойно и оставляют канавки на стенках контейнера, однако при использовании шаров разного диаметра таких канавок не обнаруживается [29], что говорит о большей хаотичности деформации по сравнению с шаровой загрузкой с одинаковым диаметром.

— *Форма мелющих тел.* Мелющие тела могут быть не только в виде шаров, но и цилиндров, стержней. В общем принцип воздействия шаров и цилиндров на обрабатываемую смесь схож. Шары имеют большую площадь поверхности на единицу массы и наиболее широко применяются для МЛ. Однако мелющие тела цилиндрической формы имеют ряд преимуществ, которые оправдывают их применение:

1. Под действием центробежных сил стержни, в отличие от шаров, не могут «застывать», скатываться каскадом и плавно перекачиваться по стенкам емкости, что позволяет использовать для процесса МЛ мельницы с низкой скоростью вращения барабана.

2. Объемное заполнение пространства стержнями более плотное (пустоты между телами меньше), это обеспечивает лучший контакт обрабатываемых материалов с поверхностью мелющего тела и увеличение доли истирающего, а не ударного воздействия.

Компанией Dooring Int. была разработана форма цилиндрических тел (Cylpebs), которая в настоящее время применяется на некоторых производствах

[30]. Эти мелющие тела имеют диаметр, равный их высоте (рис. 2).

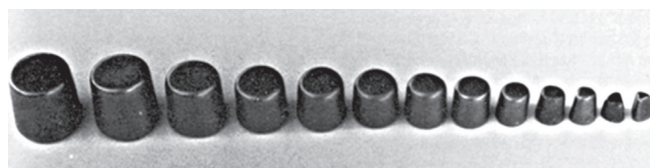


Рис. 2. Цилиндрические мелющие тела (Cylpebs) [28]

По сравнению со стальными шарами их объемная плотность выше на 9 %, площадь поверхности — на 14,5 %, за счет чего достигается лучший (на 25 %) контакт поверхности мелющих тел с обрабатываемым материалом [30], однако воздействию прежде всего подвергаются крупные частицы материала (рис. 3).

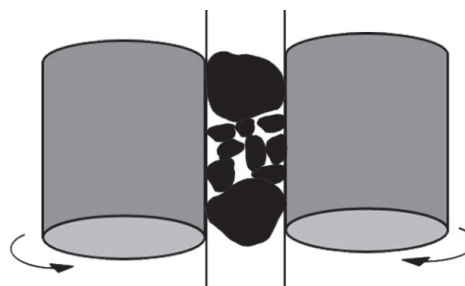


Рис. 3. Схема обработки частиц материала во время процесса МЛ с использованием цилиндрических тел [20]

Следует отметить, что рабочий объем мельницы не должен быть полностью заполнен материалом и мелющими шарами — необходимо место для передвижения содержимого контейнера. Это связано с тем, что сила отдельных соударений в процессе обработки зависит от скорости мелющих тел, которая определяется свободным пространством внутри контейнера. При этом уменьшение числа шаров приводит к уменьшению числа соударений, а предельное заполнение контейнера шарами не позволяет мелющим телам развивать высокие скорости. Исследования в данной области [31] показали, что наиболее эффективно процесс МЛ проходит, когда незаполненным остается около 50 % объема емкости.

Скорость процесса механического легирования

Скорость процесса МЛ определяется числом вращений контейнера и частиц в нем за единицу времени. Скорость МЛ является одним из наиболее важных параметров, влияющих на процесс перемешивания, измельчения частиц и зерен обрабатываемого материала, на процесс химических ре-

акций и фазовых превращений, происходящих в твердой фазе. Известно, что чем больше скорость вращения мельницы, тем больше сообщаемая мелющим телам и частицам кинетическая энергия и тем интенсивнее идет процесс МЛ. Однако очень большие скорости вызывают ряд осложнений — высокую степень истирания мелющих тел и сильный разогрев как барабана мельницы, так и обрабатываемого материала [32].

В шаровых мельницах с горизонтальным расположением барабана движение шаров происходит следующим образом: сначала шары удерживаются у стенки барабана за счет силы трения, затем, доходя до определенной точки, они начинают падать под собственной тяжестью (рис. 4).

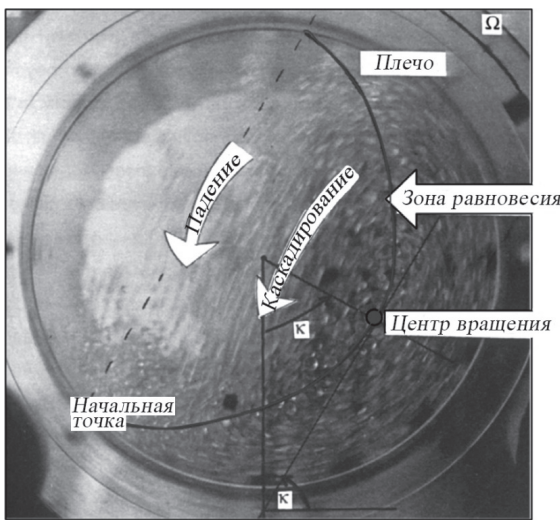


Рис. 4. Движение шаров в мельнице с горизонтальным расположением барабана

Важно определить скорость вращения барабана, при которой шары будут попадать в начальную точку (рис. 4), а не на внутреннюю стенку. При слишком медленной скорости вращения шары имеют тенденцию скатываться каскадом к начальной точке, это приводит к истиранию рабочих тел, рабочей поверхности барабана и уменьшению фракции полученных композиционных гранул. С ростом скорости вращения шары, описывая параболическую траекторию, падают в начальную точку, что приводит к измельчению частиц обрабатываемого материала путем соударения, снижению износа рабочих поверхностей и увеличению размера гранул.

Критическая скорость вращения барабана мельницы N_c (об/мин) может быть описана уравнением [33]

$$N_c = \frac{42,3}{\sqrt{D-d}}, \quad (1)$$

где D — диаметр барабана; d — диаметр шаров.

При вращении барабана мельницы с критической скоростью мелющие тела под воздействием центробежной силы будут оставаться в своем положении, не падая по параболической траектории в начальную точку. Это, в свою очередь, снижает эффективность процесса МЛ.

Для планетарных шаровых мельниц была предложена [34] модель для вычисления скорости столкновения и кинетической энергии мелющих тел:

$$\|\vec{V}_c\|^2 = (R\Omega)^2 + (r-r_b)^2 w^2 \left(1 + \frac{2w}{\Omega}\right); \quad (2)$$

$$E_k = \frac{1}{2} m \|\vec{V}_c\|^2, \quad (3)$$

где R — расстояние между центром диска (рис. 5) и центром барабана; r — радиус барабана; r_b — радиус шаров; Ω — скорость вращения диска; w — скорость вращения барабана; m — масса шаров.

Также было установлено [35], что при соотношении скорости вращения барабана к скорости вращения диска $r = 2,4$ (рис. 6,а) шары в барабане скатываются по каскаду, при $r = 2,6$ (рис. 6,б) — начинают ударяться друг о друга и о стенки барабана, при $r = 2,8$ (рис. 6,с) процесс перерастает в перекатывание шаров вдоль стенок барабана, что значительно снижает эффективность МЛ.

Важность такого параметра, как скорость МЛ подтверждается и экспериментальными исследованиями. Например, в [36] было установлено, что получение интерметаллидных соединений V_2C и VC во время МЛ смесей порошков $V-30\% C$ и $V-50\% C$ возможно только при использовании высокоэнергичных шаровых мельниц с высокой кинетической энергией мелющих тел.

Авторами [37] изучены фазовые превращения в системе $Al-50\% Zr$ при МЛ в планетарной мельнице (Fritsch P5). Установлено, что при скорости вращения 360 об/мин после 12 часов МЛ образуется фаза $ГЦК-AlZr$. При увеличении времени МЛ эта фаза пропадает и появляется только после 24 часов, а после превращается в орторомбическую $Zr-Al$. При скорости 90—270 об/мин циклические фазовые превращения отсутствуют. Циклическое образование фаз во время МЛ наблюдается не только в системе $Al-Zr$, но и в других металлических системах [38, 39].

Установлено [40], что реакции в системе $Hf-N$ зависят от скорости МЛ в колебательной шаровой мельнице (Retsch MM2). При частоте колебаний 25—29 Гц в результате реакции гафния с атмосферой азота образуется фаза HfN . При снижении ча-

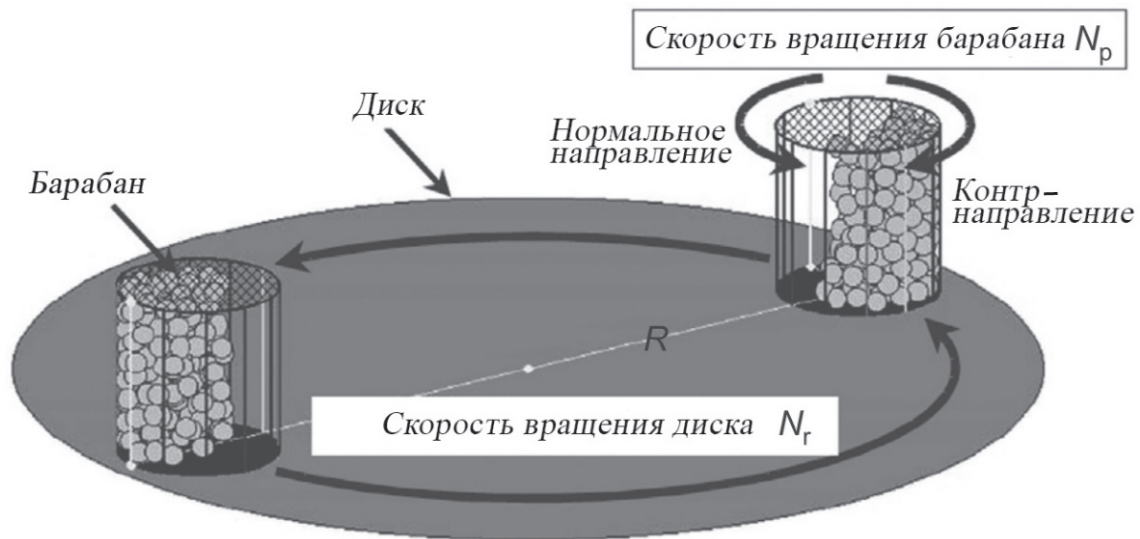


Рис. 5. Схематическое изображение планетарной мельницы [34]

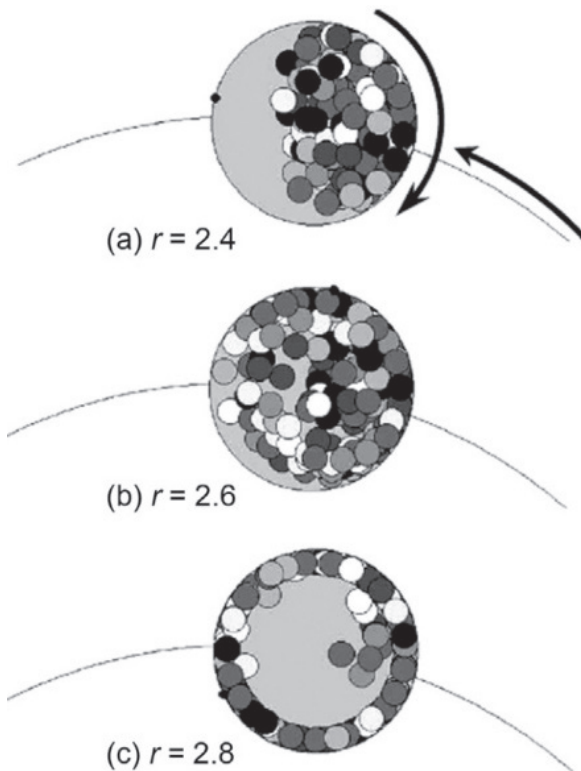


Рис.6. Схема движения шаров в барабане при различных соотношениях скорости вращения барабана и скорости вращения диска [20]

стоты колебаний до 21 Гц продукты реакции представляют собой ГПУ-Nf и кубический NfN.

В [41] исследовался процесс МЛ в планетарной мельнице образцов состава Fe-7%С-6%Mn. Исследования показали, что скорость МЛ влияет на растворимость атомов углерода в α -Fe — при 120 об/мин концентрация С составляет 1,3%, а при 80 и 100 об/мин — в несколько раз ниже. При этом измерение твердости скомпактированных с помощью горячего изостатического прессования (ГИП) об-

разцов показало, что образцы после МЛ со скоростью 100 об/мин имеют твердость 498 НВ, а при 120 об/мин — 1070 НВ, что напрямую связано с растворением атомов С в твердом растворе.

Время механического легирования

Одним из преимуществ метода МЛ является возможность контролировать ход механического перемешивания, твердофазной реакции, аморфизации, фазовых превращений и других процессов, которые происходят в шаровой мельнице при обработке исходных материалов в течение различного времени. Как правило, выбирается такая продолжительность обработки, при которой достигается исходная цель процесса МЛ, например, равномерное распределение армирующего компонента в матрице или образование интерметаллидного соединения [9]. Также время МЛ зависит от режима обработки — в высокоэнергетических мельницах твердофазные реакции, фазовые превращения и уменьшение размера частиц проходят за более короткое время по сравнению с низкоэнергетическими шаровыми мельницами. Следует отметить, что увеличение продолжительности МЛ повышает расход энергоресурсов, усиливает загрязнение обрабатываемого материала и может приводить к образованию нежелательных фаз [42].

Влияние газовой атмосферы на процесс механического легирования

Под атмосферой понимается среда в барабане или другой емкости, в которой происходит процесс МЛ. Обычно для процесса МЛ используется воздух, вакуум или среда инертного газа, например аргона или гелия.

Известно, что обработка материалов в атмосфере воздуха ускоряет процесс образования пересыщенных твердых растворов [21] и аморфных фаз [43] по сравнению с обработкой в инертной атмосфере. В некоторых работах отмечается, что адсорбирующийся на поверхности кислород препятствует диффузии из-за образующихся оксидных плен [44]. Также при обработке в атмосфере воздуха могут образовываться аморфные оксиды, которые не различаются методом РФА, но значительно влияют на свойства МЛ гранул. Так, например, в [45] сравнивался процесс МЛ смеси порошков Ni-40%Nb в атмосфере воздуха и гелия. Исследования показали, что в результате процесса МЛ образуется аморфная фаза NiNb, однако температура кристаллизации аморфной вазы, образовавшейся при МЛ в воздушной атмосфере, ниже, чем, фазы образовавшейся при МЛ в атмосфере гелия. Было установлено, что именно кислород негативно влияет на термостабильность аморфной фазы системы Ni-40%Nb.

Из-за большой площади поверхности порошки для МЛ обладают высокой реакционной способностью не только с кислородом, но и с другими газами, например с азотом [46] и водородом [47].

Атмосфера обработки влияет на фракционный состав композиционных гранул. Установлено [48], что порошок Ti, обработанный в атмосфере водорода, имеет средний размер частиц 0,5 мкм, а тот же порошок, обработанный в вакууме, — 50 мкм. Аналогичные результаты были получены в [49] при получении бариевого феррита. Атмосфера обработки также влияет на структуру гранул (микронапряжения, размер ОКР, период решетки). В [50] при изучении структуры порошка чистого железа установлено, что в атмосфере азота период решетки растет быстрее, чем в вакууме.

Использование поверхностно активных веществ

Как уже отмечалось, ПАВ выступают в роли ингибиторов, препятствующих агломерации порошков, тем самым интенсифицируя процесс обработки. Изменение свойств обрабатываемого материала обусловлено снижением поверхностной энергии и уменьшением работы, необходимой для увеличения поверхности. В исследованиях Shaw [28] показано, что добавление стеариновой кислоты и метанола эффективно предотвращает агломерацию и налипание порошков состава Al-3%Fe-2%Ti-2%Cr. Однако ПАВ замедляют скорость измельчения зерен алюминиевого твердого раствора и снижают степень микродеформаций кристаллической решетки, поскольку затрудняют растворение в нем атомов Fe, Ti, Cr.

Кроме того, недостатком большинства ПАВ является то, что они разлагаются в процессе МЛ с образованием водорода, кислорода и углерода, которые могут взаимодействовать с обрабатываемым материалом. Например, для алюминия наиболее вредной примесью является водород, так как при нагреве материала он приводит к возникновению пористости.

Соотношение массы шаров к массе материала

Как правило, соотношение массы шаров к массе материала ($W_b:W_p$) выбирается в диапазоне от 10:1 до 20:1. Увеличение W_b повышает скорость фазо- и структурообразования в процессе МЛ, что связано с увеличением числа соударений на единицу массы обрабатываемого материала.

В [51] проведено исследование процесса МЛ порошковой смеси состава Al-50%Ta в течение 400 часов при соотношении $W_b:W_p$ — 12:1, 36:1, 54:1, 108:1 и 324:1. Установлено, что при отношении массы шаров к массе материала 12:1 кинетической энергии недостаточно для образования аморфной фазы (рис. 7). При соотношении от 36:1 до 108:1 происходит образование аморфной фазы AlTa, при увеличении соотношения до 324:1, помимо образования аморфной фазы, образуются соединения AlTa, AlTa₂ и AlTaFe.

Влияние температуры на процесс механического легирования

Температура МЛ является важным параметром, оказывающим значительное влияние на фазовые и структурные превращения в процессе обработки.

Обычно данный параметр варьируют путем помещения рабочих контейнеров в жидкий азот или за счет дополнительного внешнего нагрева. В ходе экспериментов установлено, что высокая температура приводит к ускорению диффузии, динамического возврата и рекристаллизации обрабатываемого материала. Так, с повышением температуры МЛ повышается отрицательное значение свободной энергии Гиббса фазового перехода смеси порошков элементов А и В (рис. 8, точка 1) в аморфную фазу АВ (рис. 8, точка 2) и перехода аморфной фазы в интерметаллид АВ (рис. 8, точка 3) [20].

В [52] было проведено исследование процесса МЛ порошковой смеси Ta-30 % Cu при температурах 37 и 200 °С в течение 100 часов. Установлено, что МЛ при 200 °С приводит к образованию аморфной фазы с более низким содержанием ОЦК-Ta, что говорит об улучшении диффузии в паре Ta-Cu с повышением температуры.

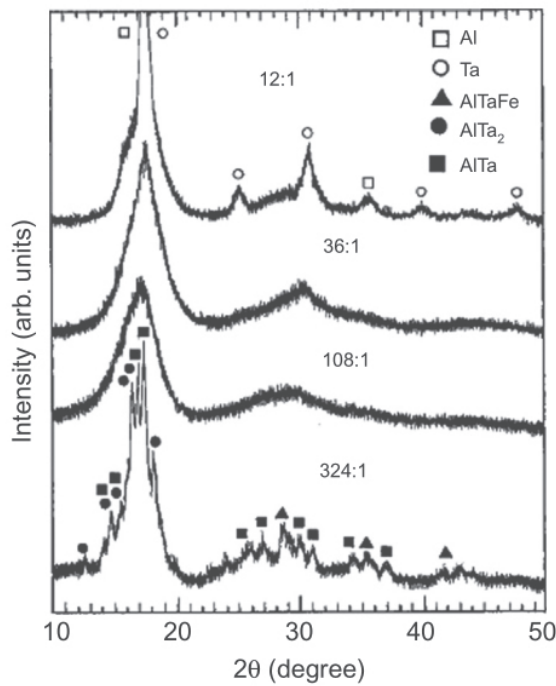


Рис. 7. Дифрактограмма порошковой смеси Al-50%Ta после МЛ в течение 400 час при различных соотношениях $W_b:W_p$ [51]

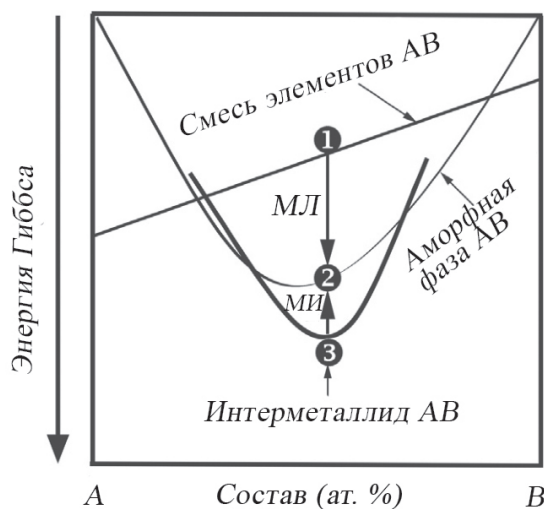


Рис. 8. Диаграмма фазовых превращений во время процесса механического легирования [20]

Низкая температура способствует формированию нанокристаллического состояния и метастабильных фаз. Следует отметить, что обработка при криогенных температурах (cryomilling) является отдельной технологической модификацией МЛ, она позволяет более эффективно диспергировать структуру и гранулы обрабатываемого материала по сравнению с обычным МЛ [53]. При этом значительное снижение интенсивности процесса сваривания при таких температурах [54] позволяет эффективно обрабатывать пластичные материалы [55].

Выводы

Для получения заданных физико-механических характеристик композиционного материала необходимо выбирать режимы МЛ. Во многом режимы зависят от устройства, используемого для МЛ. В высокоэнергетических мельницах механическое перемешивание, твердофазные реакции, аморфизация, фазовые превращения и другие процессы проходят за более короткое время по сравнению с низкоэнергетическими шаровыми мельницами. Помимо этого, на интенсивность процесса МЛ влияет форма контейнеров, мелющих тел, скорость, соотношение массы шаров к массе материала, температура. Однако не всегда между данными параметрами и интенсивностью МЛ сохраняется линейная зависимость. Например, при увеличении скорости вращения барабанов планетарной мельницы до критического значения процесс перерастает в перекатывание шаров вдоль стенок барабана под действием центробежной силы, что значительно снижает эффективность МЛ. Кроме того, помимо влияния непосредственно технологических режимов и инструмента, используемого при МЛ, необходимо учитывать влияние примесей, которые неизбежно попадают в исходные порошковые смеси во время технологического процесса обработки. Примеси воздействуют на фракционный, химический и фазовый состав композиционных гранул, могут как ускорять процесс образования пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз, так и препятствовать диффузии, образовывать аморфные оксиды и фазы с обрабатываемыми материалами. Поэтому во избежание появления примесей в обрабатываемых материалах рекомендуется тщательно выбирать и хранить инструмент, проводить обработку в инертной атмосфере без использования ПАВ.

Рассмотренные основные факторы, влияющие на процесс МЛ, позволяют не только выбрать режим обработки исходных шихтовых материалов, но и прогнозировать полученные результаты.

Библиографический список

1. Campbell S.J., Kaczmarek W.A. Mössbauer Spectroscopy. Applied to Materials and Magnetism / Edited by Gary J. Long and Fernande Grandjean. — New York: Plenum Press, 1996. Vol. 2, pp. 273-330.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы — основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10-15.
3. Каблов Е.Н. Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок // Крылья Родины. 2010. №4. С. 31-33.

4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высоконагруженных деталей газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. №SP2. С. 13-19.
5. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // Труды ВИАМ. 2013. №3. URL: http://www.viam-works.ru/ru/articles?art_id=15 (дата обращения 17.08.2016).
6. История авиационного материаловедения. ВИАМ — 80 лет: годы и люди / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. — М.: ВИАМ. 2012. — 520 с.
7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001. Vol. 46, pp. 1-184.
8. Neamtu B.V., Chicinas H.F., Marinca T.F., Isnard O., Chicinas I. Preparation and characterisation of Co-Fe-Ni-M-Si-B (M = Zr, Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 673, pp. 80-85.
9. Lin C.K., Lee P.Y., Kao S.W., Chen G.S., Louh R.F., Hwu Y. Solid State Amorphization of Fe₅₀Nb₅₀ Powders During Mechanical Alloying // Materials Science Forum. 1999. Vol. 312-314, pp. 55-60.
10. Nagarajan R., Ranganathan S. A study of the glass-forming range in the ternary Ti---Ni---Al system by mechanical alloying // Materials Science and Engineering: A. 1994. Vol. 179/180, pp. 168-172.
11. Takeushi T., Koyano T., Utsumi M., Fukunaga T., Kaneko K., Mizutani U. Effects of ambient temperature and acceleration on various mechanical alloying products: MgAlZn quasicrystals, NiZr amorphous alloys and amorphous Se // Materials Science and Engineering: A. 1994. Vol. 179/180, pp. 224-228.
12. Asahi N., Maki T., Matsumoto S., Sawai T. Quasicrystallization Characteristics of Mechanically Alloyed Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ Powder // Materials Science and Engineering: A. 1994. Vol. 179/180, pp. 841-844.
13. Hightower A., Fultz B., Bowman Jr.R.C. Mechanical alloying of Fe and Mg // Journal of Alloys Compounds. 1997. Vol. 252, pp. 238—244.
14. Тихомиров А.В. Моделирование и оптимизация процесса получения механически легированных композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2008. 25 с.
15. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al-SiC // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 373-380.
16. Каблов Е.Н., Чибиркин В.В., Вдовин С.М. Изготовление, свойства и применение теплоотводящих оснований из ММК Al-SiC в силовой электронике и преобразовательной технике // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 20-23.
17. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3-33.
18. El-Eskandarany M.S. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, first ed. — William Andrew Publishing, Norwich, New York, USA. 2001. — 260 p.
19. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жинов Е.Н. Активация минералов при измельчении. — М.: Недра, 1988. — 208 с.
20. El-Eskandarany M.S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, 2nd Edition. — Elsevier Science & Technology Books, Oxford, UK, 2015. — 348 p.
21. Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. The crystallization kinetics of amorphous alloys // Thermochemica Acta. 1996. Vol. 280-281, pp. 303-317.
22. Suryanarayana C. Mechanical alloying, ASM Handbook. — ASM International Publishers, 1998, vol. 7, pp. 80-90.
23. Cabrera A.F., Rodríguez Torres C.E., Mendoza Zélis P., Fernández Van Raap M., Socolovsky L.M., Pasquevich G., Sánchez F.H. Magnetic study of Fe₆₅Ni₂₀Nb₆B₉ nanocomposite alloys // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2004. Vol. 354. Issue 1-4, pp. 129-132.
24. El-Eskandarany M.S., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Cyclic phase transformations of mechanically alloyed Co₇₅Ti₂₅ powders // Acta Materialia. 2002. Vol. 50, pp. 1113-1123.
25. Lewis T.L., Cook B.A., Haringa J.L., Russell A.M. Al₂MgO₄, Fe₃O₄, and FeB impurities in AlMgB₁₄ // Materials Science and Engineering: A. 2003. Vol. 351, pp. 117-122.
26. Lai M.O., Lu L. Mechanical alloying. — Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998. 276 p.
27. Khorami H.A., Keyanpour-Rad M., Vaezi M.R. Synthesis of SnO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning method and study of its ethanol sensing properties // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257, pp. 7988-7992.
28. Gavrillov D., Vinogradov O., Shaw W. Simulation of mechanical alloying in a shaker ball mill with variable size particle // Proceedings of the 10th International Conference on Composite Materials (ICCM-10). 1995. Vol. III. Woodhead Publishing, pp. 299-307.
29. Takacs L., Pardavi-Horvath M. Magnetic nanocomposites by reaction milling // Scripta Metallurgica et Materialia. 1995. Vol. 33. Issues 10-11, pp. 1731-1740.
30. Shi F. Comparison of grinding media-Cylpebs versus balls // Minerals Engineering. 2004. Vol. 17. Issues 11/12, pp. 1259-1268.
31. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. — Marcel Dekker, Inc., New York, 2004. — 466 p.
32. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling // Progress in Materials Science. 2001. Vol. 46, pp. 1-184.
33. Wills B.A. and Napier-Munn T. Will's mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Elsevier Science & Technology Books, Oxford, U.K. 7 edition. 2006. 444 p.
34. Abdellaoui M., Gaffet E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment

- // Acta Metallurgica et Materialia. 1995. Vol. 43, Issue 3, pp. 1087-1098.
35. *Yavari A.R., Desré P.J.* Amorphization by mechanical alloying and by solid-state reaction: Similarities and differences // Materials Science and Engineering: A. 1991. Vol. 134, Issue 3, pp. 1315-1322.
 36. *Calka A., Kaczmarek W.A.* The effect of milling condition on the formation of nanostructures: Synthesis of vanadium carbides // Scripta Metallurgica et Materialia. 1992. Vol. 26, pp. 249-253.
 37. *El-Eskandarany M.S., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K.* Mechanically induced cyclic crystalline/amorphous transformations of ball milled $\text{Co}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy // Scripta Materialia, 1997. Vol. 36. No. 2, pp. 1001-1009.
 38. *El-Eskandarany M. S., Al-Hazza A.* Mechanically induced self-propagating reaction and consequent consolidation for the production of fully dense nanocrystalline $\text{Ti}_{55}\text{C}_{45}$ bulk material // Materials Characterization, 2014. Vol. 97, pp. 92-100.
 39. *El-Eskandarany M. S., Shaban E., Al-Halaili B.* Nanocrystalline α - γ - β cyclic phase transformation in reacted ball milled MgH_2 powders // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39 (24), pp. 12727-12740.
 40. *Bab M.A., Mendoza-Zelis L., Damonte L.C.* Nanocrystalline HfN produced by mechanical milling: Kinetic aspects // Acta Materialia. 2001. Vol. 49, pp. 4205-4213.
 41. *Rochman N.T., Kuramoto S., Fujimoto R., Sueyoshi H.* Effect of milling speed on an Fe-C-Mn system alloy prepared by mechanical alloying // Journal of Materials Processing Technology. 2003. Vol. 138, pp. 41-46.
 42. *Suryanarayana C.* Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders? // Intermetallics. 1995. Vol. 3, pp.153-160.
 43. *Skakov Yu. A., Djakonova N.P., Edneral N.V., Koknaeva M.R., Semina V.K.* Some peculiarities of the atomic structure of metallic phases formed during liquid quenching and solid state reactions // Materials Science and Engineering: A. 1991. Vol. 133, pp. 560-564.
 44. *Magini M., Colella C., Guo W., Dikonimos Markis T., Turtu S.* Effect of Oxygen Impurities in Mechanical Alloying of Pd-Si // Materials Science Forum, 1995. Vol. 179-181, pp. 325-331.
 45. *Koch C.C., Cavin O.B., McKamey C.G., Scarbrough J.O.* Preparation of "amorphous" $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying // Applied Physics Letters. 1983. Vol. 43. No. 11, pp. 1017-1021.
 46. *El-Eskandarany M.S., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K.* Reactive Ball Mill for Solid State Synthesis of Metal Nitrides Powders // Materials Science Forum. 1992. Vol. 88, pp. 801-808.
 47. *El-Eskandarany M.S., Ahmed H.A., Sumiyama K., Suzuki K.* Mechanically assisted solid state hydrogenation for formation of nanocrystalline NiTiH_3 alloy powders // Journal of Alloys Compounds. 1995. Vol. 218 (1), pp. 36-40.
 48. *Chen U., Williams J.S.* Investigation of Gas-Solid Reactions Realised by Ball Milling // Materials Science Forum. 1996. Vol. 225/227, pp. 545-552.
 49. *Kaczmarek W.A.* Effects of Gas Surface Layer during Mechanical Processing of Complex Magnetic Oxide on Structure, Morphology, Thermal and magnetic Properties // Materials Science Forum. 1995. Vol. 179/181, pp. 313-320.
 50. *Campbell S.J., Jayasuriya K.D., Calka A., Jing J. A.* Mossbauer study of ball-milled Co-Fe-Si-B: I: dry milling // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1993. Vol. 76. Issue 1-4, pp. 81-84.
 51. *El-Eskandarany M.S., Aoki K., Itoh H., Suzuki K., Less J.* Effect of ball-to-powder weight ratio on the amorphization reaction of $\text{Al}_{50}\text{Ta}_{50}$ by ball milling // Journal of the Less Common Metals. 1991. Vol. 169, pp. 235-244.
 52. *Lee C.H., Fukunage T., Mizutani U.* Temperature dependence of mechanical alloying and grinding in NiZr, CuTa and FeB alloy systems // Materials Science and Engineering: A. 1991. Vol. 134, pp. 1334-1339.
 53. *Koch C.C., Pathak D., Yamada K.* Mechanical alloying for structural applications. — ASM International, Materials Park, OH, 1993, pp. 205-212.
 54. *Huang B.-L., Perez R.J., Crawford P.J., Nutt S.R., Laverina E.J.* The synthesis of nanocrystalline $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ by cryogenic high-energy ball milling of metglas // Nanostructured Materials. 1996. Vol. 7, pp. 57-65.
 55. *Богданов В.Р., Сулим Г.Т.* Моделирование роста пластических деформаций при ударе на основе численного решения задачи плоского напряженного состояния // Вестник Московского авиационного института. 2013. Т. 20. № 3. С. 111-113.

MECHANICAL ALLOYING PROCESS SPECIFICS AND FACTORS AFFECTING THE PROCESSED MATERIAL PROPERTIES

Kosolapov D.V.* , Kurbatkina E.I.** , Shavnev A.A.***

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Research Center of Russian Federation, VIAM, 17, Radio str., Moscow, 105005, Russia

* e-mail: d.kosolapov87@gmail.com

** e-mail: elena.kurbatkina@mail.ru

*** e-mail: as151@mail.ru

Abstract

This article describes one of the powder metallurgy methods, namely mechanical alloying (MA), used for composite materials production. MA is a solid-phase process of deformation impact on the powder material. MA changes the structure and properties of the processed materials. The authors analyzed the effect of technological modes on the process of mechanical alloying. They described, in particular, the main types of ball mills, employed for MA process carrying out. The authors examined the effect of the impurities on fractional, chemical and phase composition of composite granules, which can both accelerate supersaturated solid solutions and amorphous phases building-up process, and prevent diffusion to form amorphous oxides and phases with work material. The authors demonstrated in the paper that the shape of the container and grinding bodies could also affect the MA process and its results, as well as MA effectiveness and fractional composition in particular. Shape, size and material of the grinding bodies selection depends on several factors. Generally speaking, the grinding bodies should correspond to two basic requirements, namely, they should possess developed superficial area to provide contact with the processed material, and have enough weight to possess enough energy for processed particles grinding. The grinding media can be not only in the form of a globe, but also cylindrical et. On the Al-50% Ta system example the authors envisaged the effect of globes weight to the weight of a material ratio on the MA process.

The authors demonstrated also that the MA rate is one of the most important parameters affecting the process of the processed material grains mixing and grinding, chemical reactions process and phase transformations occurring in solid phase. It is well known, that the greater the mill rotation speed, the greater the kinetic energy transferred to the bodies and particles, and, hence, the intensity of the process increased. However, excessively high rates might cause a number of complications, such as grinding bodies' high degree abrading and overheating either of a drum mill,

of processed material. The authors also studied the issue of temperature effect on phase and structural transformations during technological process. They noted, that high temperature contributes to phase transitions and chemical interaction, while lower temperature works towards nanocrystalline state and metastable phases forming, as well as allows process plastic materials effectively.

Thus, the materials presented in the paper help not only to select the initial charge materials processing mode, but also predict the obtained results.

Keywords: powder metallurgy, mechanical alloying, composite materials, solid-phase interaction.

References

1. Campbell S.J., Kaczmarek W.A. *Mössbauer Spectroscopy. Applied to Materials and Magnetism*. Edited by Gary J. Long and Fernande Grandjean. New York, Plenum Press, 1996, vol. 2, pp. 273-330.
2. Kablov E.N. *Metally Evrazii*, 2012, no. 3, p. 10–15.
3. Kablov E.N. *Kryl'ya Rodiny*, 2010, no. 4, p. 31–33.
4. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Bazyleva O.A. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana*, 2011, no. SP2, pp. 13–19.
5. Kablov E.N., Gerasimov V.V., Visik E.M., Demonis I.M. *Trudy VIAM*, 2013, no. 3, available at: http://www.viam-works.ru/ru/articles?art_id=15 (accessed 17.08.2016).
6. Kablov E.N. *Istoriya aviatsionnogo materialovedeniya. VIAM – 80 let: gody i lyudi*, Moscow, VIAM, 2012, 520 p.
7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, issues 1-2, pp. 1-184.
8. Neamțu B.V., Chicinaș H.F., Marinca T.F., Isnard O., Chicinaș I. Preparation and characterisation of Co–Fe–Ni–M–Si–B (M = Zr, Ti) amorphous powders by wet mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 673, pp. 80-85.
9. Lin C.K., Lee P.Y., Kao S.W., Chen G.S., Louh R.F., Hwu Y. Solid State Amorphization of Fe₅₀Nb₅₀ Powders During Mechanical Alloying. *Materials Science Forum*, 1999, vol. 312-314, pp. 55-60.
10. Nagarajan R., Ranganathan S. A study of the glass-forming range in the ternary Ti-Ni-Al system by

- mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 1994, vol. 179/180, pp. 168-172.
11. Takeushi T., Koyano T., Utsumi M., Fukunaga T., Kaneko K., Mizutani U. Effects of ambient temperature and acceleration on various mechanical alloying products: MgAlZn quasicrystals, NiZr amorphous alloys and amorphous Se. *Materials Science and Engineering A*, 1994, vol. 179/180, pp. 224-228.
 12. Asahi N., Maki T., Matsumoto S., Sawai T. Quasicrystallization Characteristics of Mechanically Alloyed Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ Powder. *Materials Science and Engineering: A*, 1994, vol. 182, pp. 841-844.
 13. Hightower A., Fultz B., Bowman Jr.R.C. Mechanical alloying of Fe and Mg. *Journal of Alloys Compounds*, 1997, vol. 252, pp. 238 – 244.
 14. Tikhomirov A.V. *Modelirovanie i optimizatsiya protsessa polucheniya mekhanicheskii legirovannykh kompozitsionnykh materialov na osnove alyuminievykh splavov* (Modeling and optimization of mechanically alloyed composite materials based on aluminum alloys), Doctor's thesis, Moscow, 2008, 25 p.
 15. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Grashchenkov D.V., Shavnev A.A., Nyafkin A.N. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2012, no. 5, pp. 373–380.
 16. Kablov E.N., Chibirkin V.V., Vdovin S.M. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2012, no. 2, pp. 20–23.
 17. Kablov E.N. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1, pp. 3–33.
 18. El-Eskandarany M.S. *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, first ed. William Andrew Publishing, Norwich, New York, USA, 2001, 260 p.
 19. Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhinov E.N. *Aktivatsiya mineralov pri izmel'chenii* (Activation of minerals by grinding), Moscow, Nedra, 1988, 208 p.
 20. El-Eskandarany M.S. *Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*, Elsevier Science & Technology Books, Oxford, UK, 2015, 348 p.
 21. Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. The crystallization kinetics of amorphous alloys. *Thermochimica Acta*, 1996, vol. 280–281, pp. 303-317.
 22. Suryanarayana C. *Mechanical alloying, ASM Handbook*, ASM International Publishers, 1998, vol. 7, pp. 80-90.
 23. Cabrera A.F., Rodríguez Torres C.E., Mendoza Zélis P., Fernández Van Raap M., Socolovsky L.M., Pasquevich G., Sánchez F.H. Magnetic study of Fe₆₅Ni₂₀Nb₆B₉ nanocomposite alloys. *Physica B: Physica of Condensed Matter*, 2004, vol. 354, issues 1-4, pp. 129-132.
 24. El-Eskandarany M.S., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Cyclic phase transformations of mechanically alloyed Co₇₅Ti₂₅ powders. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 1113-1123.
 25. Lewis T.L., Cook B.A., Harringa J.L., Russell A.M. Al₂MgO₄, Fe₃O₄, and FeB impurities in AlMgB₁₄. *Materials Science and Engineering A*, 2003, vol. 351, pp. 117-122.
 26. Lai M.O., Lu L. *Mechanical alloying*, Boston, MA, Kluwer Academic Publishers, 1998, 276 p.
 27. Khorami H. A., Keyanpour-Rad M., Vaezi M. R. Synthesis of SnO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning method and study of its ethanol sensing properties. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257 (18), pp. 7988-7992.
 28. Gavrilov D., Vinogradov O., Shaw W. Simulation of mechanical alloying in a shaker ball mill with variable size particle. *Proceedings of the 10th International Conference on Composite Materials (ICCM-10)*, 1995, vol. III "Woodhead Publishing", pp. 299–307.
 29. Takacs L., Pardavi-Horvath M. Magnetic nanocomposites by reaction milling. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 33, issues 10-11, pp. 1731-1740.
 30. Shi F. Comparison of grinding media—Cylpebs versus balls. *Minerals Engineering*, 2004, vol. 17, issues 11-12, pp. 1259-1268.
 31. Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004, 466 p.
 32. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 2001, vol. 46, pp. 1-184.
 33. Wills B.A. and Napier-Munn T. *Will's mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Elsevier Science & Technology Books, Oxford, UK. 7 edition, 2006, 456 p.
 34. Abdellaoui M., Gaffet E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 43, issue 3, pp. 1087-1098.
 35. Yavari A.R., Desre P.J. Amorphization by mechanical alloying and by solid-state reaction: Similarities and differences. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, vol. 134, pp. 1315-1322.
 36. Calka A., Kaczmarek W.A. The effect of milling condition on the formation of nanostructures: Synthesis of vanadium carbides. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, vol. 26, pp. 249-253.
 37. El-Eskandarany M.S., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Mechanically induced cyclic crystalline/amorphous transformations of ball milled Co₅₀Ti₅₀ alloy. *Scripta Materialia*, 1997, vol. 36, pp. 1001-1009.
 38. El-Eskandarany M. Sherif, Al-Hazza A. Mechanically induced self-propagating reaction and consequent consolidation for the production of fully dense nanocrystalline Ti₅₅C₄₅ bulk material. *Materials Characterization*, 2014, vol. 97, pp. 92-100.
 39. El-Eskandarany M. S., Shaban E., Al-Halaili B. Nanocrystalline α - γ - β cyclic phase transformation in reacted ball milled MgH₂ powders. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39 (24), pp. 12727-12740.
 40. Bab M.A., Mendoza-Zelis L., Damonte L.C. Nanocrystalline HfN produced by mechanical milling: Kinetic aspects. *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, pp. 4205-4213.
 41. Rochman N.T., Kuramoto S., Fujimoto R., Sueyoshi H. Effect of milling speed on an Fe–C–Mn system alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 138, pp. 41-46.

42. Suryanarayana C. Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders? *Intermetallics*, 1995, vol. 3, issue 2, pp.153-160.
43. Skakov Yu. A., Djakonova N.P., Edneral N.V., Koknaeva M.R., Semina V.K. Some peculiarities of the atomic structure of metallic phases formed during liquid quenching and solid state reactions. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, vol. 133, pp. 560-564.
44. Magini M., Colella C., Guo W., Dikonimos Markis T., Turtu S. Effect of Oxygen Impurities in Mechanical Alloying of Pd-Si. *Materials Science Forum*, 1995, vol. 179-181, pp. 325-331.
45. Koch C.C., Cavin O.B., McKamey C.G., Scarbrough J.O. Preparation of "amorphous" Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 1983, vol. 43, no. 11, pp. 1017-1021.
46. El-Eskandarany M.S., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Reactive Ball Mill for Solid State Synthesis of Metal Nitrides Powders. *Materials Science Forum*, 1992, vol. 88, pp. 801-807.
47. El-Eskandarany M.S., Ahmed H.A., Sumiyama K., Suzuki K. Mechanically assisted solid state hydrogenation for formation of nanocrystalline NiTiH₃ alloy powders. *Journal of Alloys Compounds*, 1995, vol. 218(1), pp. 36-43.
48. Chen U., Williams J.S. Investigation of Gas-Solid Reactions Realised by Ball Milling. *Materials Science Forum*, 1996, vol. 225/227, pp. 545-552.
49. Kaczmarek W.A. Effects of Gas Surface Layer during Mechanical Processing of Complex Magnetic Oxide on Structure, Morphology, Thermal and magnetic Properties. *Materials Science Forum*, 1995, vol. 179/181, pp. 313-320.
50. Campbell S.J., Jayasuriya K.D., Calka A., Jing J. A Mössbauer study of ball-milled Co-Fe-Si-B: I: dry milling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1993, vol. 76, pp. 81-84.
51. El-Eskandarany M.S., Aoki K., Itoh H., Suzuki K., Less J. Effect of ball-to-powder weight ratio on the amorphization reaction of Al₅₀Ta₅₀ by ball milling. *Journal of the Less Common Metals*, 1991, vol. 169, pp. 235-244.
52. Lee C.H., Fukunage T., Mizutani U. Temperature dependence of mechanical alloying and grinding in NiZr, CuTa and FeB alloy systems. *Materials Science and Engineering A*, 1991, vol. 134, pp. 1334-1339.
53. Koch C.C., Pathak D., Yamada K. *Mechanical alloying for structural applications*. ASM International, Materials Park, OH, 1993, pp. 205-212.
54. Huang B.-L., Perez R.J., Crawford P.J., Nutt S.R., Laverina E.J. The synthesis of nanocrystalline Fe₇₈B₁₃Si₉ by cryogenic high-energy ball milling of metglas. *Nanostructured Materials*, 1996, vol. 7, pp. 57-65.
55. Bogdanov V.R., Sulim G.T. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*, 2013, vol. 20, no. 3, pp. 111-113.