



МЕХАНИКА КОМПОЗИТОВ

УДК 621.762.2

С.А. КОВАЛЕВА

старший научный сотрудник¹

В.И. ЖОРНИК, д-р техн. наук, доц.

заведующий лабораторией наноструктурных и сверхтвердых материалов¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

В.В. ШКУРКО, канд. физ.-мат. наук, доц.

проректор по учебной работе²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

²Институт подготовки научных кадров НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 09.07.2019.

РОЛЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ФАЗЫ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Предложено феноменологическое описание формирования механокомпозитов, которое может быть принято в качестве модельных представлений для получения механокомпозитов из широкого ряда металлов с гранецентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) кубической решеткой, а также для прогнозирования структурного состояния и свойств спеченных композитов на их основе. Основные этапы формирования механокомпозита включают: 1) диспергирование материала и повышение его реакционной способности за счет дефектообразования; 2) фрагментация субмикроструктуры и формирование «жидкоподобной» зернограничной фазы; 3) деформационное и диффузионное насыщение граничной фазы сегрегациями с последующей кристаллизацией новых фаз по механизму появления и роста зародышей с формированием композитов наноструктурного строения. Формирующиеся на последней стадии механокомпозиты характеризуются повышенными прочностными свойствами и стабильностью структуры за счет дисперсного упрочнения интерметаллидами. Приведены результаты исследования эволюции структурно-фазового состояния композитов, формируемых в системах Cu—Sn и Fe—Ga при механохимическом синтезе. Рассматривается взаимосвязь процесса фазовыделения при синтезе механокомпозитов с особенностями структуры зернограничной фазы. Показано, что в процессе синтеза механокомпозита объемная доля зернограничной фазы формируется на уровне 20–50 об.%. Полученные термобарическим спеканием материалы на их основе сохраняют наноразмерность структуры и характеризуются высокими значениями микротвердости (для Cu—Sn ~3 ГПа, а для Fe—Ga ~7 ГПа). Формирование дисперсных включений в сплаве Cu—Sn при повышении температуры отжига позволяет снизить скорость падения микротвердости при нагреве и обеспечить ее значения на уровне 2,5 ГПа после отжига при 700°C.

Ключевые слова: механохимический синтез, механокомпозит, зернограничная фаза, дисперсное упрочнение

Введение. В последние годы существенно возрос интерес к получению композиционных материалов с нано- и микрокристаллической структурой. Такие композиты обладают повышенным уровнем прочностных характеристик, модуля упругости, вязкости разрушения, износостой-

кости и др. [1–3]. Одним из современных методов получения порошков наноструктурированных композитов является механохимический синтез (МХС) или механическое сплавление (МС), осуществляемые в высокоэнергетичных механореакторах типа планетарной шаровой мельницы [4].

Концепция процесса механосинтеза довольно проста: порошки различных веществ загружаются в барабан, в котором под влиянием интенсивных импульсных механических воздействий происходит измельчение исходных веществ до наноразмерного уровня и их перемешивание, а также активация процессов взаимодействия за счет генерации различного типа дефектов. В реализации метод является экологически чистым и технически сравнительно простым с возможностью осуществления размола и синтеза «в одном сосуде».

Процесс подобной деформационной обработки металлов сопровождается формированием неравновесных состояний и структур с высокими значениями удельной поверхности и концентрации различных типов дефектов. Получаемые таким способом порошки композиционных материалов в литературе получили название механокомпозитов [5]. Механокомпозиты можно рассматривать как морфологически метастабильные структуры с большой удельной площадью внутренних границ раздела и высокой концентрацией дефектов в приповерхностных слоях.

В настоящее время механохимически могут быть синтезированы все основные группы интерметаллических соединений в металлических системах (электронные соединения, фазы Лавеса) и твердые растворы в концентрационных границах равновесных диаграмм состояния, а также в пересыщенном состоянии. Предложены эмпирические критерии для условий появления различных метастабильных структур, определен ряд проблем в изучении процессов механоактивации и механосинтеза и намечены области их практического применения [6].

Одним из центральных вопросов исследования процессов структуро- и фазообразования механокомпозитов и механизмов массопереноса в условиях механосинтеза является изучение строения и свойств границ раздела и их влияния на свойства получаемых материалов. Подходы к описанию строения границ зерен до сих пор остаются дискуссионными. Остается актуальным вопрос прогнозирования механизмов стабилизации структуры механокомпозитов конкретных систем, а также реализации термической стабильности наноструктур и свойств (прочностных, микротвердости и др.), важных в практическом отношении.

Наиболее часто в работах по деформационному синтезу в многокомпонентных системах «физическую ширину границы зерна» определяют как «зернограничная фаза» (ЗГ) [7, 8], которая включает разупорядоченную область зерна и зернограничные сегрегации. В случае механокомпозита ее толщина может достигать 10 нм. Рассматривать межфазные поверхности как индивидуальную фазу в рамках термодинамической теории было предложено А.А. Жуховицким еще в 40-х годах

прошлого столетия [9]. Избыточная свободная энергия зернограничной фазы делает ее неустойчивой, поэтому именно эта фаза и претерпевает в первую очередь превращения. Ключевым моментом в возможности формирования новых фаз в композите является концентрационное перераспределение зернограничных сегрегаций. Устойчивость этой фазы по отношению ко всем другим возможным фазам в системе соседствующих зерен и будет определять конечный фазовый состав материала.

Целью данной работы является изучение эволюции строения механокомпозитов на основе меди и железа с легкоплавкими металлами (Sn, Ga) и особенностей концентрационного распределения зернограничных сегрегаций, а также исследование влияния последних на структурообразование и стабильность механических свойств спеченных материалов на основе механокомпозитов систем Cu—Sn и Fe—Ga.

Феноменологическое описание формирования наноструктуры и фазового состава порошков при механохимическом синтезе. В общем случае в условиях обработки в планетарной шаровой мельнице внешнее механическое воздействие представлено как сочетание трехосного сжатия и сдвиговой деформации на контактах между частицами твердого вещества. Уровень локальных давлений оценивается в пределах 1–2 ГПа [10]. Воздействие на вещество носит импульсный характер и характеризуется моментом нагружения и периодом релаксации поля напряжений. Продолжительность релаксации определяется свойствами обрабатываемого материала и сопровождается процессами перераспределения дефектов, диффузии, самодиффузии, выделения тепла.

Структурные изменения в металлических порошках в условиях ударно-сдвигового нагружения непосредственно связаны с вопросом эволюции дислокационной структуры. Наиболее содержательная концепция изменения структуры чистых металлов при измельчении предложена в работе [11], согласно которой металл проходит несколько стадий: накопление в теле зерна дефектов до высокой их плотности; взаимодействие дислокаций, их аннигиляция и рекомбинация, формирование ячеистой (субзеренной) структуры; превращение субграниц ячеек в большеугловые границы зерен. На последнем этапе формируется нанокристаллическое состояние, которое характеризуется совершенными кристаллитами размером в несколько нанометров и большеугловыми межзеренными границами. Дальнейшая деформация происходит за счет поворота нанозерен путем проскальзывания по границам по механизму сверхпластичности, после чего дислокационная активность затухает. Установленным фактом является существование предельных значений измельчения структуры деформационным способом. Для

различных металлов размер кристаллитов составляет 10–20 нм [6].

Особенностью деформационного формирования структуры механокомпозита является стадийность процесса с образованием промежуточных состояний и формированием многоуровневой иерархически организованной системы [12]. Регулирование степени взаимодействия частиц и их морфологии достигается путем изменения длительности механообработки. В обзоре [6] представлен ряд модельных представлений о механизмах механического сплавления для различных металлических систем. На основе анализа литературных данных можно выделить следующие стадии.

1. Ранняя стадия МС в системах типа А–В характеризуется преимущественно процессами измельчения частиц компонентов смеси и их перемешиванием с формированием адсорбированных слоев из частиц металла В на частицах металла А (рисунок 1 *a*). Процесс измельчения частиц сопровождается образованием и ростом плотности дислокаций. На данной стадии массоперенос че-

рез межфазную границу не происходит, а конгломерированные композиционные порошки характеризуются высокой степенью активирования за счет образования различного рода дефектов.

2. Формирование механокомпозита начинается с образования межфазных границ и взаимодействия атомов с перестановками типа $A \leftrightarrow B$ (образуется зернограничная фаза), что сопровождается фрагментацией зерна с образованием ячеистой субструктуры и ростом уровня микронапряжений исходных компонентов А и В. Как результат начала взаимодействий на границах, например, в металлических системах с легкоплавким металлом, образующих химические соединения, формируются промежуточные интерметаллические соединения A_xB_y с максимальным содержанием легкоплавкого металла (см. рисунок 1 *b*).

Дискуссионным вопросом является механизм перераспределения атомов. Перестановки типа $A \leftrightarrow B$ в границе могут быть связаны с диффузионными перескоками атомов, каждый из которых требует преодоления энергетического барьера ΔE (энергии активации диффузии) (например, мо-

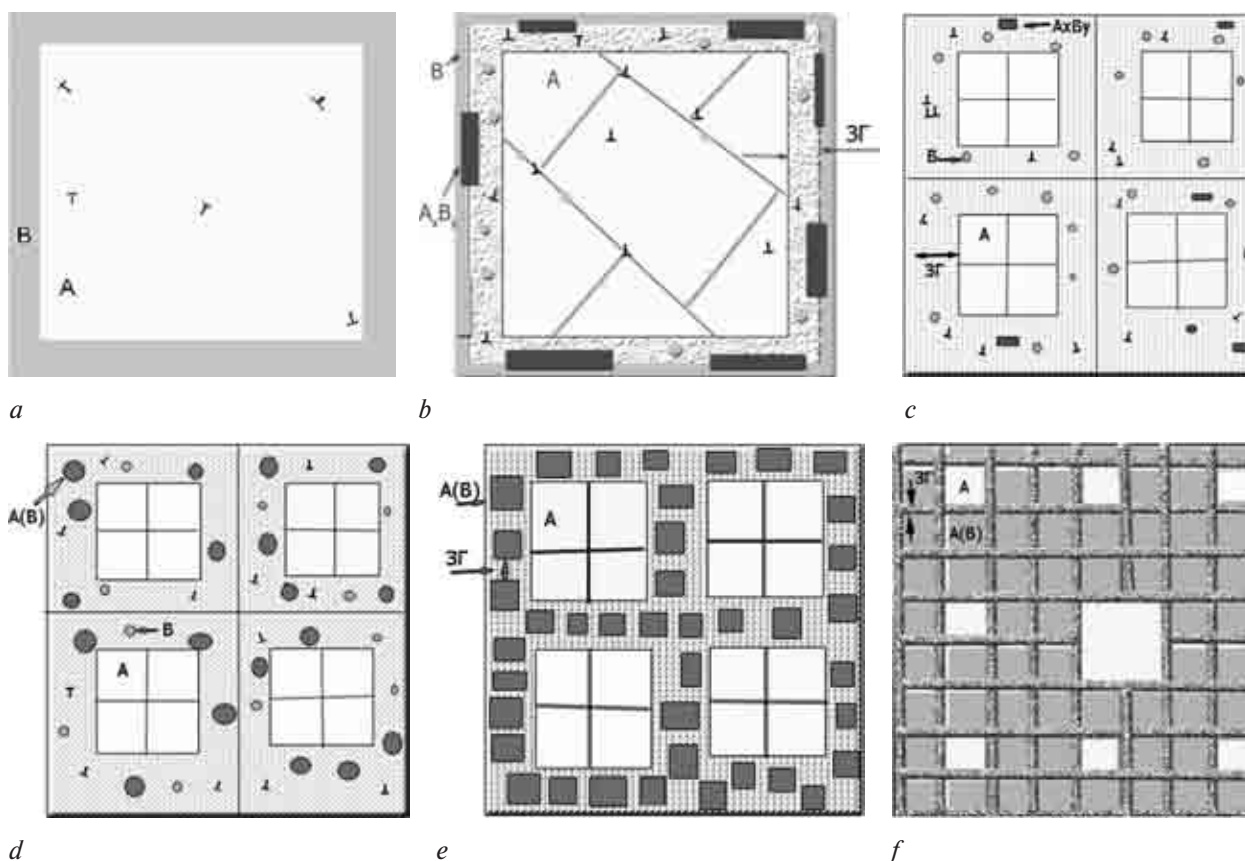


Рисунок 1 — Феноменологическая модель механического сплавления в бинарных металлических системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями: *a* — адсорбция металла В на поверхности поликристаллической частицы А; *b* — формирование контактных деформационных поверхностей, генерация дефектов формирования полигональной структуры и промежуточных интерметаллических соединений; *c* — фрагментация с образованием бездефектных блоков А, насыщенных кластерами или атомами В разупорядоченных ЗГ с высокой плотностью дефектов; *d* — зарождение зерен твердого раствора в ЗГ; *e* — перераспределение структуры ЗГ; *f* — конечное строение механокомпозита (⊥ — обозначение дислокаций)

Figure 1 — Phenomenological model of mechanical alloying in binary metal systems with limited solubility and chemical compounds: *a* — adsorption of metal В on surface of polycrystalline particle А; *b* — formation of contact deformation surfaces, generation of defects of formation of polygonal structure and intermediate intermetallic compounds; *c* — fragmentation with formation of defect-free blocks А, saturated with clusters or atoms В of disordered grain-boundary phases with high density of defects; *d* — nucleation of solid solution grains in grain-boundary phase; *e* — redistribution structure of grain-boundary phases; *f* — final structure of mechanocomposite (⊥ — identification for dislocations)

дели Е.П. Елсукова и Г.А. Дорофеева [13]) или деформационными перемещениями (модель С.Д. Калошкина [8]), которые явно не включают в себя диффузионные представления; и с этих позиций механическое сплавление металлов рассматривается как результат действия двух процессов: деформации и релаксации межфазных границ [14], что приводит к уширению ЗГ. Также обсуждаются и различные диффузионные механизмы (вакансионный, дислокационный, междоузельный). При этом предпочтение отдается вакансионному как обладающему наименьшей энергией активации ΔE . Оценка ΔE при различных ее механизмах показывает, что при прямом обмене эта величина значительно выше, чем при дислоцировании в междоузелье, а последняя больше, чем для вакансионного механизма. Например, для меди при прямом обмене ΔE составляет 16,7 кДж/моль, дислокационным — 9,63 кДж/моль, при образовании и диффузии вакансий — 2,68 кДж/моль [9].

С развитием фрагментированной структуры границ раздела является стоком для генерируемых решеточных дефектов. Их взаимодействие с границами зерен сопровождается образованием дислокаций ориентационного несоответствия. Именно с этими дефектами в работе [15] связывают изменение энергии границ и их диффузионной проницаемости. Распределенные в границах зерен дефекты создают близкодествующие и дальнедействующие поля внутренних напряжений, которые оказывают влияние на протекание дальнейшей внутризеренной деформации (см. рисунок 1 с).

Атомы металла В в условиях импульсной механической обработки проникают по границам зерен А, независимо от механических свойств, температуры плавления и растворимости с образованием насыщенных приграничных слоев. Уширенная граница может быть представлена сильно разупорядоченной структурой, близкой по характеристикам расположения атомов к структуре жидкости («жидкоподобная» структура). Возможность образования такой структуры подтверждается экспериментальными и теоретическими расчетами, например, при решении задач пластической деформации материала с блочным строением с помощью разбиения Вороного—Делоне [16]. Дальнейшая деформация способствует дополнительному «холодному плавлению» межфазных областей. При соответствующем концентрационном составе локальных областей ЗГ возможно образование промежуточного соединения согласно равновесной диаграмме состояния по механизму зарождения и роста.

В общем случае на данной стадии структура композита может быть представлена как двухкомпонентная: разупорядоченная «жидкоподобная» зернограничная фаза, насыщенная сегрегациями В, и зерно А с ячеистой структурой с практически чистыми блоками (см. рисунок 1 d) и расширенными малоугловыми границами, насыщенными атомами В.

На этапе активного превращения субграниц ячеек в большеугловые границы зерен должно происходить усиление процессов зернограничной диффузии. По оценке [15], при повышении энергии границы всего на 20 % коэффициент зернограничной диффузии при $T = 0,5 T_{пл}$ повышается в 150 раз. Процессы релаксации напряжений, связанные с миграцией, перераспределением и аннигиляцией разного рода дефектов, а также зернограничным проскальзыванием, носят, как правило, диффузионный характер. Энергия активации релаксации напряжений оказывается близка к энергии активации зернограничной самодиффузии, при этом ΔE зернограничной диффузии оказывается значительно меньше, чем объемной [15], что может приводить к концентрационному пересыщению атомов В в ЗГ над объемным.

3. Формирование новой фазы происходит при достижении наноструктурного состояния металла А с предельным размером кристаллита. При этом не требуется достижение температур его плавления [5, 6]. При механической активации существенное накопление энергии связывают именно с накоплением различных дефектов. Однако образование твердого раствора путем диффузии атомов В из ЗГ в решетку наноразмерного совершенного кристаллита имеет малую вероятность из-за отсутствия в нем дефектов. В зернограничной фазе накопление деформационных дефектов вызывает значительные внутренние напряжения, что может приводить к процессам самоорганизации дефектов и их ансамблей с образованием локальных упорядоченных кластеров (сегментов) [17], которые могут выступать как зародыш твердых растворов (см. рисунок 1 e).

Конфигурация атомов в зародыше будет определяться локальными концентрационными условиями для ближайшей по равновесной диаграмме фазе и сопровождаться перераспределением структуры ЗГ (см. рисунок 1 e). Возможно проведение динамической рекристаллизации с образованием локальных упорядоченных структур. Реализуемые процессы сопровождаются снижением уровня микронапряжений. Толщина зернограничной фазы уменьшается. При такой схеме структурообразования в продукте МС остается часть зерен металла А. На этой стадии композиты характеризуются метастабильным состоянием гетерогенных твердых растворов с локально упорядоченной и разупорядоченной структурой, неупорядоченной (аморфной) зернограничной фазой меньшей толщины с повышенным содержанием сегрегаций В, а также наличием нанокристаллических чистых металлов А (см. рисунок 1 f).

С точки зрения кинетики формирования фаз металлические системы можно разделить на два типа: вариант 1 — образование промежуточных АВ-соединений регистрируется одновременно с началом формирования ЗГ с последующим быстрым формированием твердого раствора А(В); вариант 2 — образование промежуточных АВ-соединений фиксируется после дополнительной активации ЗГ и формирование конечного продукта требует длительного периода синтеза. Ко второму варианту относятся преимущественно системы железа (Fe—Sn, Fe—Ti, Fe—Zr, Fe—Ga) и системы меди с тугоплавким металлом (Cu—Ti, Cu—Zr). В работе [13] для систем Fe—М (М = С, Si, Ge, Sn) полагают, что такое поведение систем данной группы связано с особенностями разрушения кристаллической решетки фазы М. Согласно данному предположению концентрационное накопление атомов М в зернограничной фазе будет определяться энергией ее разрушения. Однако, например, в системе Fe—Ga галлий обладает низкой энергией атомизации и низкой энтальпией плавления, однако его взаимодействие с железом происходит в 3 раза медленнее, чем с медью [18]. Описание структуры и свойств границ зерен металлов в рамках теории неравновесных границ предполагает зависимость коэффициента зернограничной самодиффузии от типа кристаллической решетки: для металлов с ГЦК-решеткой он значительно выше, чем для металлов с ОЦК-решеткой [15].

В соответствии с этапами структурообразования механокомпозита можно определить стадии, на которых возможно получение порошков различного вида: а) с высокой реакционной способностью, обусловленной измельчением структуры, ее перемешиванием и формированием высокой концентрации различных дефектов; б) деформационно-упрочненных частиц с ячеистой структурой металла А и жидкоподобной зернограничной фазой, которая будет способствовать снижению технологических параметров (например, температуры спекания до уровня $0,3 T_{пл}$) и обеспечивать формирование дисперсной структуры материала при дальнейшем спекании; в) упрочненных наноструктурированных композитов с высокой прочностью и термической стабильностью. На основе рассмотренной модели композиты могут быть представлены как состоящие из наноструктурированной матрицы твердого раствора с включениями чистого металла и тонкими слоями зернограничной фазы.

В данной работе на примере двух систем Cu—Sn и Fe—Ga с ГЦК- и ОЦК-решеткой рассмотрены этапы структурно-фазового формирования композитов и их влияние на структурное состояние и свойства спеченных материалов на их основе.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов для получения механокомпозитов системы Cu—Sn использована шихта, со-

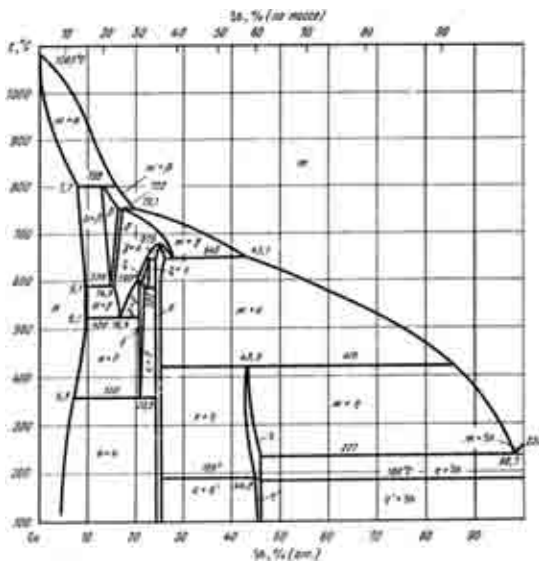
стоящая из порошков меди марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) и олова марки ПОЭ (ГОСТ 9723-73) granulацией 20–40 мкм с соотношением «медь — олово» по массе (80–88)% и (12–20)%. Для получения механокомпозитов системы Fe—Ga использованы карбонильное железо ПЖК и 20 масс.% галлия (ГОСТ 12797–77). Механосинтез проведен в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 в атмосфере аргона (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Энергонапряженность мельницы 7 Вт/г [19]. Доза введенной механической энергии определена как $D = I \cdot t$ кДж/г, где t — длительность обработки.

Рентгенодифракционные исследования полученных образцов выполнены на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) в конфигурации θ – 2θ с шагом 0,05° в CuK_α излучении (1,54051 Å) со временем накопления на точке 3 с. Рентгенофазовый анализ получаемых продуктов проведен с использованием базы данных PDF-2. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнены по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Паули (Pawley). Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов $\langle L \rangle$ и микронапряжений e проведены с использованием «дубль-Фойгт»-методологии (double Voigt) [20], в котором профили дифракции на размер кристаллитов $\langle L \rangle$ и микроискажений e обобщенно описываются функциями Фойгта. Для разделения вкладов в уширение пиков от $\langle L \rangle$ использована функция Лоренца, от микронапряжений e — функция Гаусса.

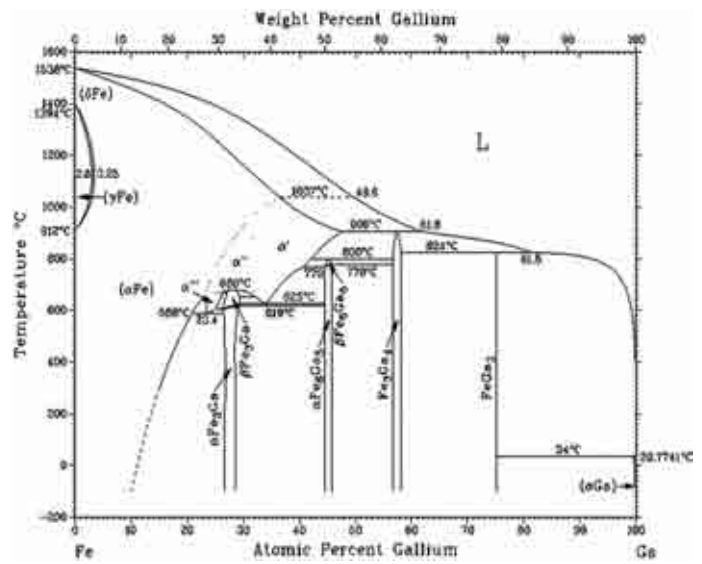
Компактирование порошков проведено методами электроконтактного (ЭКС) и термобарического (режим p , T -обработки) спеканий. Электроконтактное спекание порошковых образцов размером $\varnothing 10 \times 10$ мм осуществлялось с помощью установки ССМ-02 при плотности тока 10 кА/см² и давлении 10 МПа в течение 45 с. Длительность импульсов и пауз составляла 0,02 с. Термобарическое спекание — на прессовой установке ДО-138 Б в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» при давлении 2,4 ГПа и температурах 760 и 973 К для механокомпозитов систем Cu—Sn и Fe—Ga соответственно. Изотермическая выдержка — 20 с. Диаметр исследуемых цилиндрических образцов после спекания составил 10 мм, высота — 5 мм.

Экспериментальные результаты. Металлические системы Fe—Ga и Cu—Sn являются системами с ограниченной растворимостью компонентов с образованием промежуточных интерметаллических соединений (рисунок 2) [21].

Использование легкоплавких металлов в условиях высокоэнергетической механической обработки приводит к появлению расплава, что спо-



a



b

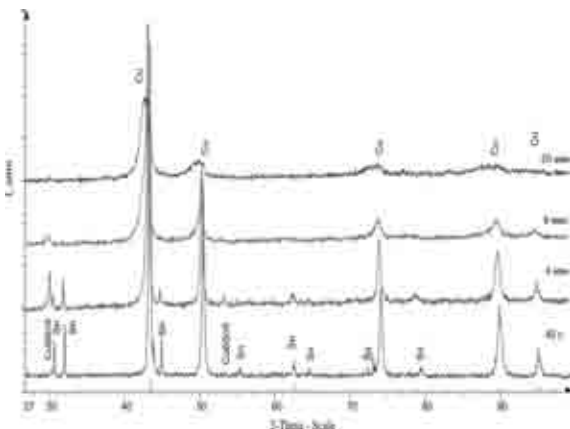
Рисунок 2 — Равновесные диаграммы состояния: *a* — Cu—Sn; *b* — Fe—Ga
 Figure 2 — Equilibrium state diagram: *a* — Cu—Sn; *b* — Fe—Ga

способствует быстрому формированию контактных поверхностей. Проведенные ранее исследования стадийности процесса структурообразования механокомпозигов в системах Fe—Ga [22] и Cu—Sn [23] показали, что формирование механокомпозигов проходит стадии образования промежуточных интерметаллических соединений с максимальным содержанием легкоплавкого компонента (FeGa_3 и Cu_6Sn_5) и формирования наноструктурного твердого раствора с размерами кристаллитов $L_{\text{Cu(Sn)}} = 16$ нм и $L_{\text{Fe(Ga)}} = 5$ нм (рисунок 3).

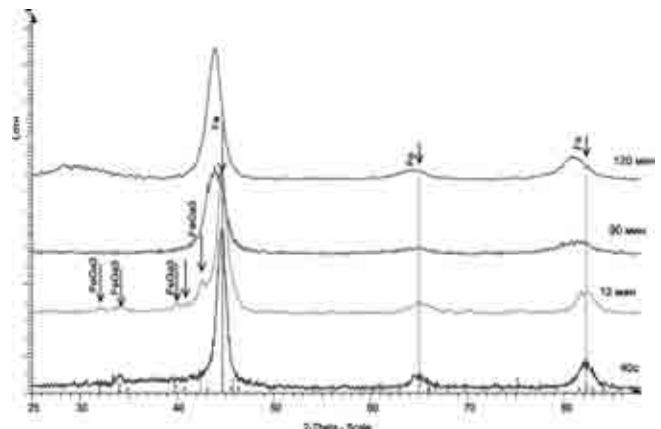
Деформационно-стимулированные взаимодействия в системе «медь — олово» с содержанием олова 20 масс.% (или $X_{\text{ицх Sn}} = 11,2$ ат.%) протекают достаточно быстро. Уже после 40 с механического воздействия ($D = 0,28$ кДж/г) происходит формирование зернограницных фаз, содержащих интерметаллид Cu_6Sn_5 . Содержание олова при этом

уменьшается до 6 масс.%. Образование твердого раствора происходит в интервале 10–20 мин механической обработки ($D = 4,2$ – $8,4$ Дж/г).

На первой стадии МС при $D = 0,5$ – 2 кДж/г реализуется преимущественно измельчение меди до $L_{\text{Cu}} = 60$ нм с невысоким уровнем микронапряжений (рисунок 4 *a*). На второй стадии $D = 2$ – 4 кДж/г дальнейшее измельчение кристаллитов сопровождается одновременно с образованием твердого раствора с содержанием олова $X_{\text{Sn}} = 5,4$ ат.% и резким увеличением уровня микронапряжений, обусловленным развитием дефектной структуры. На третьей стадии при $D = 4$ – 8 кДж/г уровень микронапряжений понижается, что характеризует формирование стабильной структуры. Содержание олова при этом в твердом растворе растет незначительно (до $X_{\text{Sn}} = 5,45$ ат.%) и предельной концентрации растворимости ($X_{\text{Sn}} = 8$ ат.%) не достигает.



a



b

Рисунок 3 — Дифрактограммы механосинтезированных порошков на основе меди и железа с легкоплавкими металлами при различной длительности МС: *a* — Cu-20 масс.% Sn; *b* — Fe-20 масс.% Ga
 Figure 3 — Diffractograms of mechanoalloyed powders based on copper and iron with fusible metals at different duration of mechanical alloying: *a* — Cu-20 wt.%Sn; *b* — Fe-20 wt.%Ga

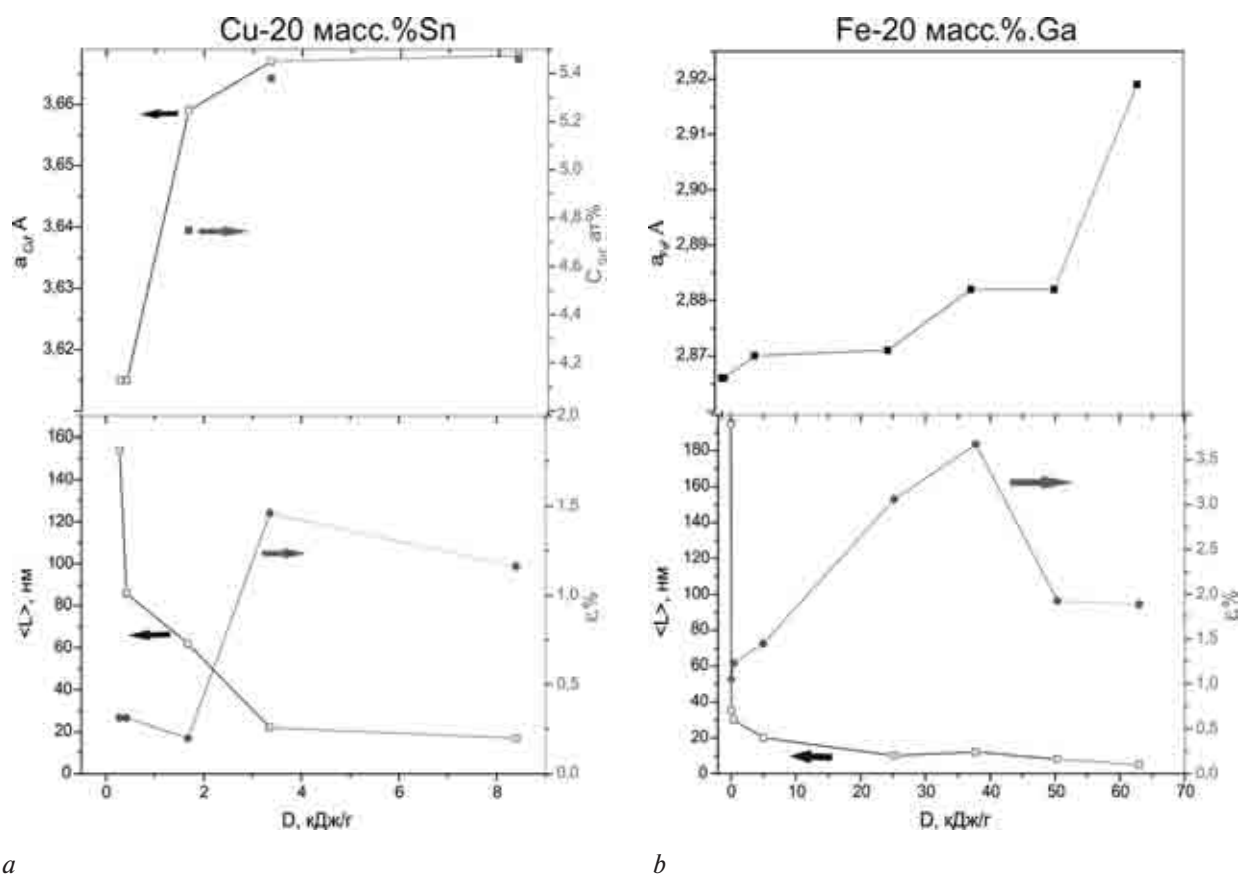


Рисунок 4 — Зависимости изменения параметров тонкой структуры механокомпозитов при МС:
 а — Cu-20 масс.% Sn; б — Fe-20 масс.% Ga

Figure 4 — Variation of parameters of fine structure of mechanocomposites with mechanical alloying: а — Cu-20 wt.% Sn; б — Fe-20 wt.% Ga

В конечном продукте рентгенографически регистрируется остаточное количество чистой меди в количестве ~26 масс.%.

Особенность тонкого распределения структурных составляющих в механокомпозитах представляет сложность в достоверной оценке диагностирования его точного строения. Так, рентгенографически конечный продукт синтеза смеси Cu-20%Sn имеет фазовый состав Cu и Cu(Sn). Однако оценка концентрационного содержания олова указывает на возможность присутствия других фаз.

С учетом данных количественного фазового состава и параметров структуры меди [16] можно оценить объемную долю межзеренных границ f_b в материале и концентрационное распределение олова по ее толщине (t) как [3]:

$$f_b = 1 - \left(\frac{L-t}{L} \right)^3; \quad (1)$$

$$X = f_b X_b + (1 - f_b) X_g, \quad (2)$$

где X_b , X_g — концентрации растворенного вещества в межзеренных границах и зерне, удовлетворяющие соотношению (2) для средней концентрации X .

Так, на первой стадии МС при общем содержании олова (исключая непрореагировавшее

количество) порядка $X_{Sn} = 7$ ат.%, $L_{Cu} = 154$ нм и $X_g = 0$ объемная доля границ в диапазоне $f_b = 0,1-0,2$ имеет толщину $t \sim 6-12$ нм с содержанием олова $X_b \sim 60-30$ ат.% (рисунок 5 а). Высокое содержание олова будет способствовать формированию интерметаллидов Cu_6Sn_5 и низкой температуры плавления ЗГ.

Оценка концентрационного распределения олова по толщине t на третьей стадии по формулам (1) и (2) при значениях $L = 16$ нм, $X_{Sn} = 0,109$, $X_g = 0,0545$ показывает, что объемная доля ЗГ составляет порядка 46 % при толщине ЗГ $t \sim 3$ нм с концентрацией олова до 17 ат.% (см. рисунок 5 б). В соответствии с равновесной диаграммой состояния (см. рисунок 2 а) это дает основание полагать наличие как сегрегаций олова, так и интерметаллической фазы ϵCu_3Sn , что должно способствовать формированию стабильной дисперсно-упрочненной структуры с низкой подвижностью границ зерен.

В отличие от системы Cu—Sn на первой стадии МС в системе Fe—Ga рефлексы галлия исчезают после 40 с МС (см. рисунок 3 б), а формирование интерметаллида фиксируется лишь к 12 мин ($D = 5$ кДж/г), при этом размер кристаллитов железа измельчается до предельных значений $L_{Fe} = 10$ нм (см. рисунок 4 б). По данным мессбауэровской спектроскопии на границах частиц Fe происхо-

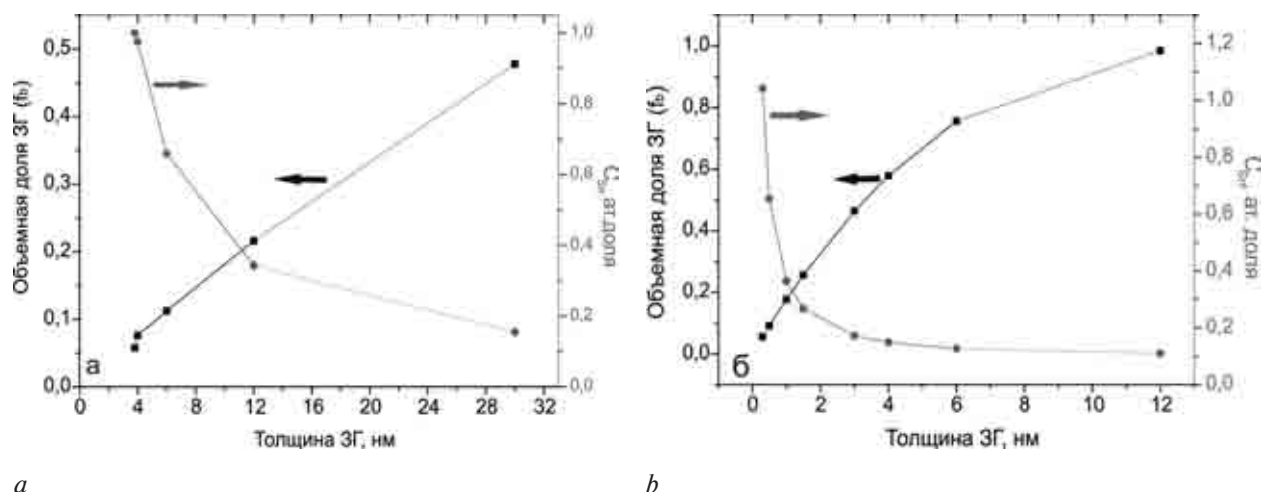


Рисунок 5 — Зависимость доли зернограничной фазы в материале Cu-20%Sn от ее толщины и распределение олова после МС с длительностью: а — 40 с ($D = 0,28$ кДж/г); б — 20 мин ($D = 8,4$ кДж/г)
 Figure 5 — Dependence of grain boundary phase fraction in Cu-20%Sn material on its thickness and tin distribution after mechanical alloying with duration: а — 40 s ($D = 0.28$ kJ/g); б — 20 min ($D = 8.4$ kJ/g)

дит формирование дефектного разупорядоченного слоя с образованием в нем локального окружения по типу твердого раствора Ga(Fe) [22]. Ширина ЗГ составляет порядка 5 нм (рисунок 6) и включает в себя локальные области (островки) с кристаллической структурой и аморфной.

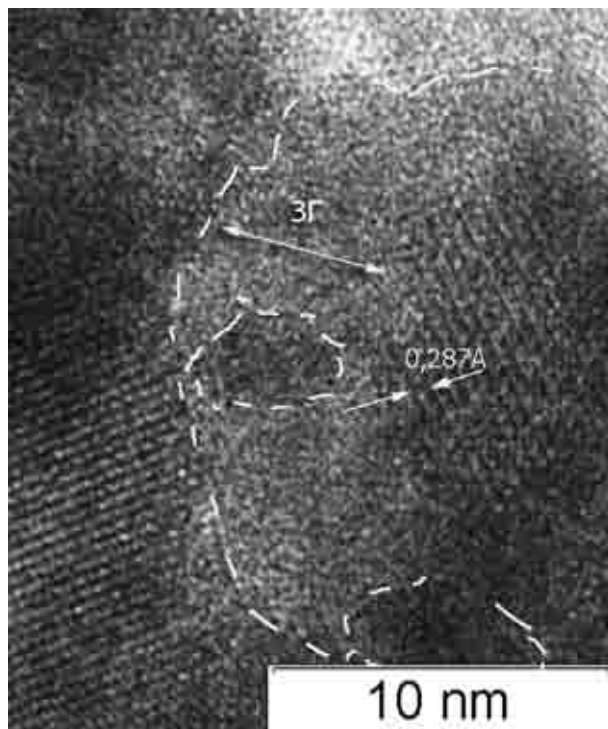


Рисунок 6 — Микрофотография высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии Fe-20%Ga после 12 мин МА (JEM-2010 (JEOL, Япония), ускоряющее напряжение 200 кВ (иллюстрация предоставлена проф. С.В. Цыбулей, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск)
 Figure 6 — Micrograph of high-resolution transmission electron microscopy Fe-20%Ga after 12 minutes of mechanical activation (JEM-2010 (JEOL, Japan), accelerating voltage of 200 kV (illustration is given by Professor S.V. Tsybulya, Boreskov Institute of Catalysis of Siberian branch of the RAS, Novosibirsk)

Рост уровня микронапряжений продолжается и при дозах введенной энергии $D = 5-25$ кДж/г и обусловлен генерацией дефектов (дислокаций) (см. рисунок 4 б). Формирование твердого раствора начинается только при $t \approx 60$ мин МА ($D = 25,2$ кДж/г) с некоторым увеличением параметра кристаллической решетки железа и сопровождается дальнейшим повышением уровня микронапряжений. Снижение микронапряжений происходит после дозы $D = 40$ кДж/г и сопровождается резким возрастанием диффузионных процессов с образованием пересыщенного твердого раствора ($a_{Fe} = 2,8907$ Å) с размером кристаллитов 5 нм (см. рисунок 4 б) и аморфной фазы. При этом наблюдается формирование неупорядоченного твердого раствора с локально упорядоченными областями по типу $D0_3$ (Fe_3Ga) и $L1_2$ [22]. Остаточное количество железа регистрируется на уровне 18 %. Можно предположить, что ускорение диффузионных процессов с образованием твердого раствора связано с достижением критических деформаций и сопровождается процессами динамической рекристаллизации зернограничной фазы.

По данным [22] на промежуточных стадиях формирования механокомпозита (12 мин МС) объемная доля ЗГ, определяемая методом мессбауэровской спектроскопии, составляет порядка 21–28 %, что соответствует формированию ЗГ толщиной 2–5 нм с концентрацией галлия порядка 59 ат.%, что делает вероятным формирование интерметаллидов Fe_3Ga_4 и Fe_6Ga_5 при последующей термической обработке механокомпозитов Fe—Ga (см. рисунок 2 б). Увеличение длительности МС до 150 мин ($D = 63$ кДж/г) приводит к уменьшению толщины ЗГ. Для таких порошков возможно дисперсионное упрочнение из пересыщенного твердого раствора.

Различия в скорости образования твердых растворов на основе меди и железа, предположи-

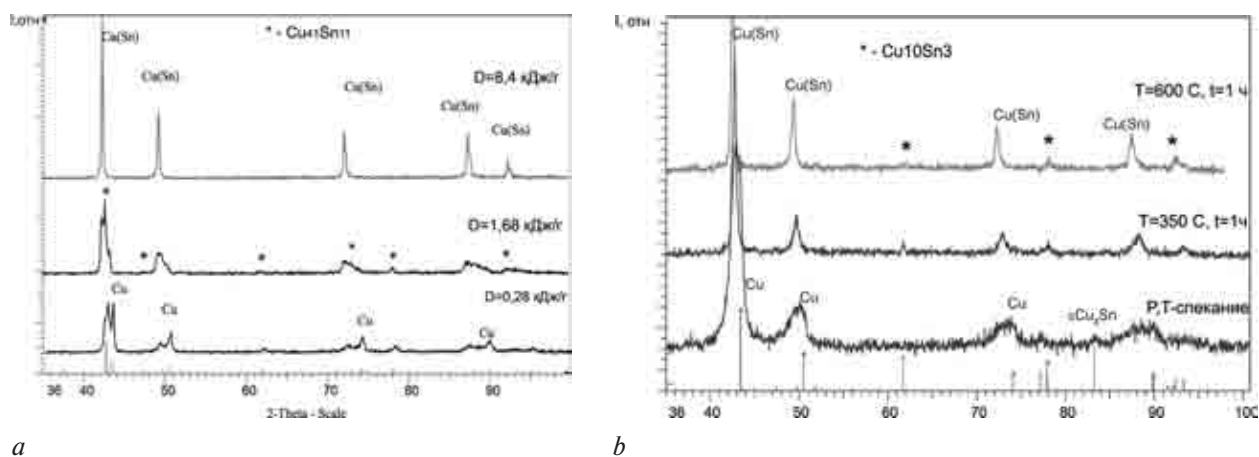


Рисунок 7 — Диффрактограммы сплавов на основе механокомпозигов состава Cu-20%Sn, получаемых: *a* — электроконтактным спеканием с различной длительностью синтеза прекурсоров; *b* — *p*, *T*-спеканием с последующим отжигом
 Figure 7 — Diffractograms of alloys based on mechanocomposites of Cu-20%Sn composition obtained with: *a* — electrocontact sintering with different duration of precursor synthesis; *b* — *pT* sintering followed by annealing

тельно, обусловлены прочностными свойствами материалов и типами генерируемых дефектов на различных стадиях МС. Так, в металлах с ГЦК-решеткой плотность дислокаций достаточно велика (10^{10} см^{-2}) и сформированная ячеистая дислокационная структура часто маскирует имеющуюся в кристалле фрагментацию. Металлы и сплавы с ОЦК-решеткой имеют наибольшее количество плоскостей скольжения и высокую энергию дефектов упаковки. Дислокации у них не расщеплены и легко перестраиваются из одной конфигурации в другую, т.е. коллективные эффекты в дислокационных ансамблях реализуются наиболее просто.

Структура и свойства спеченных материалов на основе механокомпозигов. Спекание механокомпозигов состава Cu-20%Sn электроконтактным (ЭКС) и термобарическим (*p*, *T*-спекание) способами, независимо от стадии синтеза, приводит к насыщению твердого раствора Cu(Sn) оловом до предельной концентрации 8 ат.%, что подтверждает предположение о существовании в ЗГ сегрегаций олова. При спекании промежуточных механокомпозигов происходит четкое разделение фаз твердого раствора и чистой меди с формированием интерметаллида $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (рисунок 7 *a*). В данном случае наличие ЗГ в порошках способствует значительному измельчению структуры вторичных зерен твердого раствора Cu(Sn) и эвтектоида по сравнению с неактивированными аналогичными по составу порошками бронзы при низких температурах спекания [24].

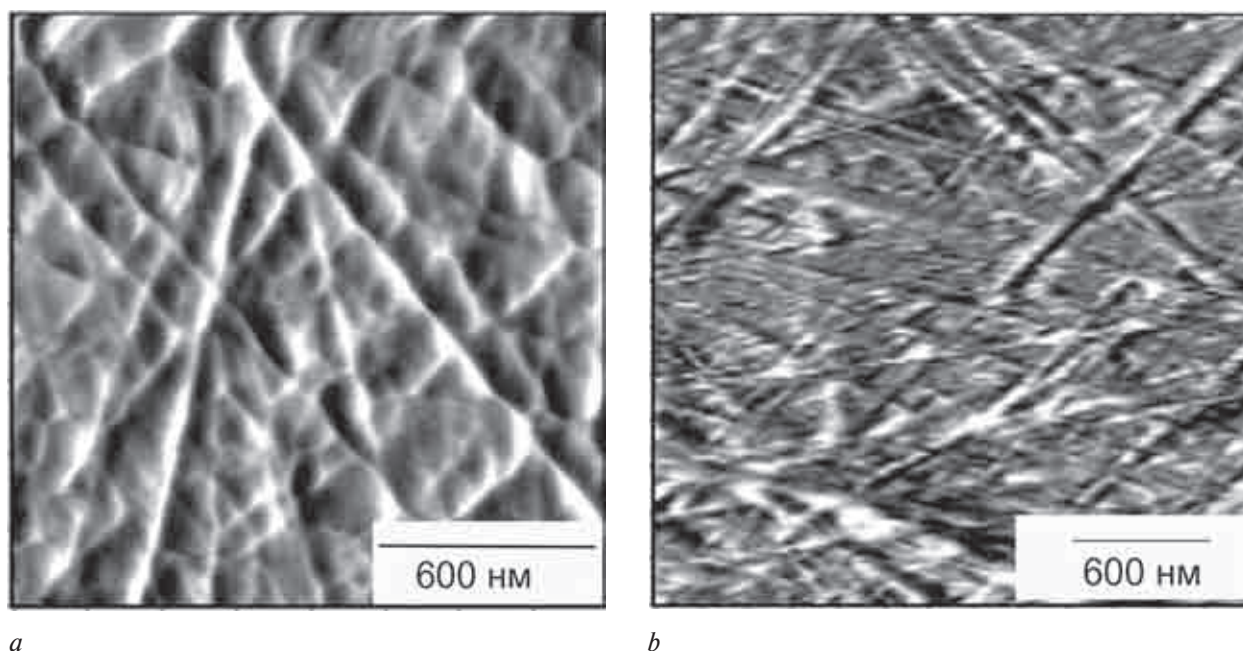
При спекании механокомпозигов размер кристаллитов твердого раствора в сплаве зависит от способа компактирования и составляет $L_{\text{ЭКС}} = 157 \text{ нм}$ и $L_{\text{PT}} = 16 \text{ нм}$. В обоих случаях формируется полигональная структура (рисунок 8).

Сплавы на основе механокомпозигов характеризуются повышенными значениями механических свойств (таблица). Микротвердость спла-

ва, полученного ЭКС, составляет $H_{\mu} = 2300 \text{ МПа}$, что в 1,6 раза выше, чем для сплавов, полученных методом РКУ [25]. Сохранение наноразмерной структуры сплава, полученного *p*, *T*-спеканием, позволяет повысить микротвердость до уровня $H_{\mu} = 3000 \text{ МПа}$. Высокие значения H_{μ} могут быть обусловлены как наноразмерной структурой сплава, так и присутствием интерметаллических включений в зернограничной фазе.

Наличие зернограничных сегрегаций также будет способствовать сохранению структуры сплавов на основе механокомпозигов при повышенных температурах вплоть до температуры плавления. На кривых измерения микротвердости сплавов с содержанием олова в пределах 12–20 масс.% Sn после отжига длительностью 1 ч характерно увеличение микротвердости при температуре отжига 250 °C в 1,2 раза, что обусловлено выделением дисперсных частиц интерметаллида $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (см. рисунок 7 *b*). Отсутствие зернограничных сегрегаций для сплава с концентрацией 12 масс.% Sn приводит к плавному снижению до уровня $H_{\mu} = 1500 \text{ МПа}$. В диапазоне концентраций олова $C_{\text{Sn}} = 15\text{--}20 \text{ масс.}\%$ увеличение C_{Sn} способствует более высоким значениям микротвердости (рисунок 9 *a*), однако при этом снижается температура плавления сплава. Оптимальным составом для механокомпозигов является 18 масс.% Sn, что позволяет при 800 °C сохранить микротвердость сплава на уровне $H_{\mu} = 2400 \text{ МПа}$, в то время как при содержании 20 масс.% Sn микротвердость снижается до уровня $H_{\mu} = 2000 \text{ МПа}$.

Плавное падение значений H_{μ} с ростом температуры отжига до 600 °C в 1,2 раза связано с отжигом дефектов, что снижает уровень регистрируемых микронапряжений с $e = 1,1\%$ до $e = 0,02\%$, постепенным ростом размера кристаллита от 16 нм до 30 нм и коагуляцией частиц интерметаллида. Однако применение механокомпозигов позволяет получать сплавы с более стабильной



a

b

Рисунок 8 — АСМ-изображение микроструктуры сплава Cu-20%Sn, полученного по различным технологиям:

a — электроконтактным спеканием; b — термобарическим спеканием

Figure 8 — AFM-image of microstructure of Cu-20%Sn alloy obtained by various technologies:

a — electrocontact sintering; b — thermobaric sintering

Таблица — Характеристика спеченных сплавов

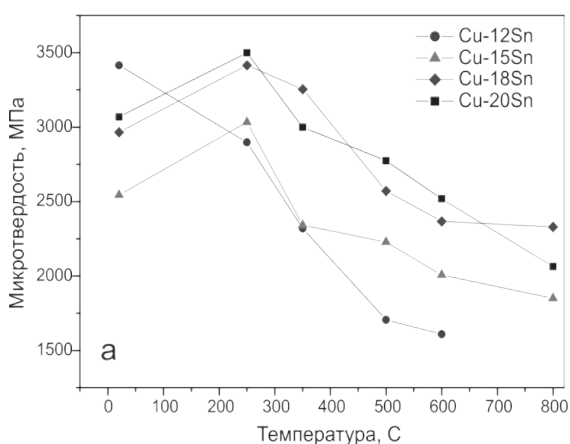
Table — Characteristics of sintered alloys

Фазовый состав механокомпозита	Способ компактирования	Продолжительность МА	Микротвердость H_{μ} , МПа
Cu+Sn+ η -Cu _{6,26} Sn ₅	ЭКС	40 с	1430–1450
Cu(Sn)+ Cu ₄₁ Sn ₁₁	ЭКС	4 мин	1460–1490
Cu(Sn)	ЭКС	20 мин	2320–2360
Cu(Sn)	p, T -спекание	20 мин	3000–3040

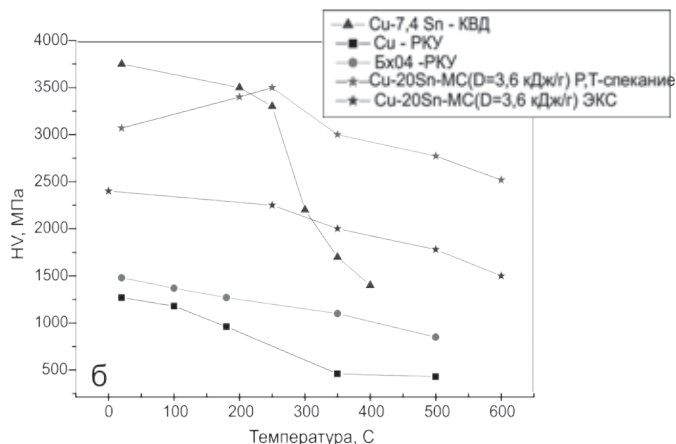
структурой по сравнению со сплавами того же состава, полученными традиционными способами [25] (см. рисунок 9 б), что делает их перспективными для работ при повышенных температурах.

Термобарическое спекание механокомпозитов Fe-20%Ga с разной длительностью МС в спла-

вах обеспечивает сохранение мелкозернистой структуры. Так, при спекании механокомпозитов после 2 мин МС с объемным содержанием ЗГ 24 % средний размер зерен железа составил 3–8 мкм, и при этом формируются дисперсные фазы интерметаллического соединения FeGa₃ с размером



a

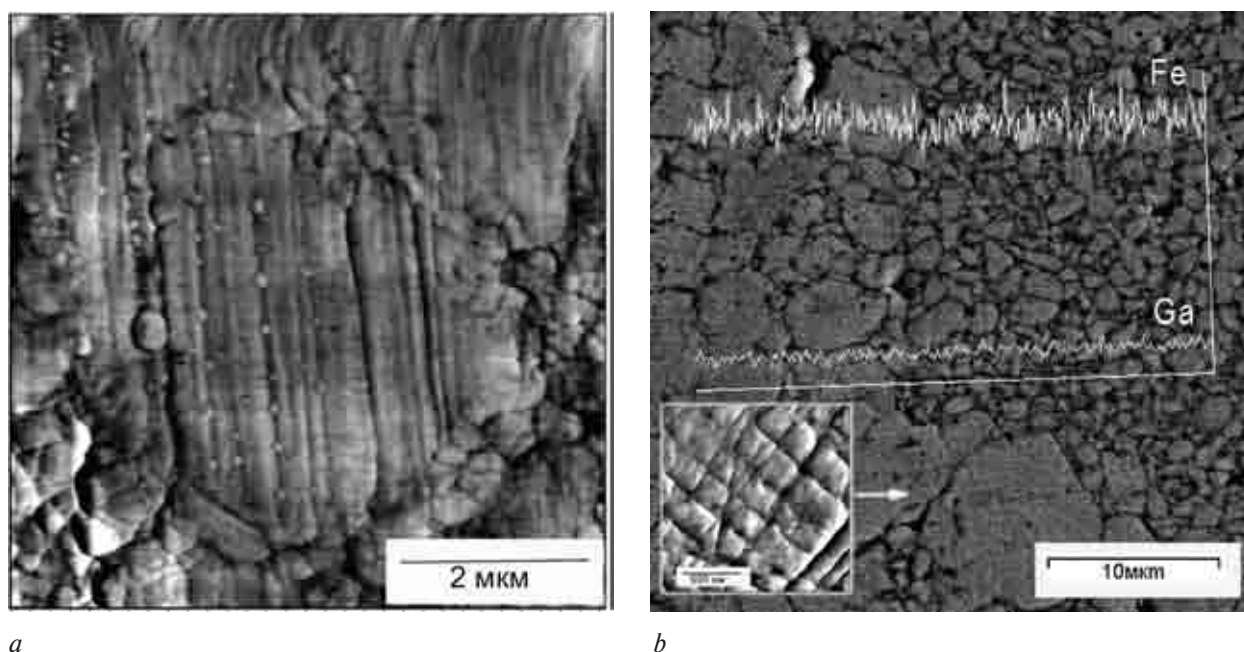


b

Рисунок 9 — Зависимость значений микротвердости от температуры отжига: a — сплавов Cu-xSn (x = 12–20 масс.%);

b — сравнение с данными [25]

Figure 9 — Dependence of microhardness values on annealing temperature of: a — alloys Cu-xSn (x = 12–20 wt.%); b — comparison with data [25]



a

b

Рисунок 10 — Микроструктура сплава на основе механокомпозигов Fe-20Ga с длительностью МС: *a* — 12 мин (АСМ-изображение); *b* — 150 мин (изображение сканирующей электронной микроскопии в обратно рассеянных электронах)
 Figure 10 — Alloy microstructure based on mechanocomposites Fe-20Ga with duration of mechanical alloying: *a* — 12 min (AFM-image); *b* — 150 min (image of scanning electron microscopy in back-scattering electrons)

~500 нм. Микротвердость такого сплава составляет $H_{\mu} = 3000$ МПа. При спекании порошков с длительностью 12 мин МС размер зерна в сплаве снижается до 1–6 мкм с образованием промежуточных интерметаллидных соединений Fe_3Ga_4 и Fe_6Ga_5 , в зернах α -Fe формируется полигональная структура. Наличие сегрегаций в малоугловых границах железа в механокомпозите подтверждается образованием интерметаллических включений в зерне (рисунок 10 *a*).

Микротвердость при этом увеличивается до $H_{\mu} = 7000$ МПа. При спекании механокомпозитов после 150 мин МС формируется бимодальная структура с размером зерен в диапазоне 1–3 мкм и 8–13 мкм, что указывает на прохождение аномальной собирательной рекристаллизации. Крупные зерна сохраняют картину полигональной субструктуры (см. рисунок 10 *b*). Микротвердость сплава достигает $H_{\mu} = 7800$ ГПа. Значительное увеличение твердости обусловлено как сохранением нанокристаллической структуры сплава, так и формированием его твердого раствора с упорядоченной структурой по типу Fe_3Ga [22].

Заключение. Предложено феноменологическое описание формирования механокомпозитов, которое может быть принято в качестве модельных представлений для получения механокомпозитов широкого ряда металлов с ГЦК- и ОЦК-решеткой, а также для прогнозирования структурного состояния и свойств спеченных композитов на их основе. Основные этапы формирования механокомпозита включают: 1) диспергирование материала и повышение его реакционной способности за счет дефектообразования; 2) фрагментация суб-

микроструктуры и формирование «жидкоподобной» зернограничной фазы; 3) деформационное и диффузионное насыщение граничной фазы сегрегациями с последующей кристаллизацией новых фаз по механизму появления и роста зародышей с формированием композитов наноструктурного строения. Формирующиеся на последней стадии механокомпозиты характеризуются повышенными прочностными свойствами и стабильностью структуры за счет дисперсного упрочнения интерметаллидами. При этом в зависимости от превалирования той или иной стадии процесса возможно формирование механокомпозитов с различными структурой и свойствами: 1) с высокой реакционной способностью, обусловленной измельчением структуры, ее перемешиванием и формированием высокой концентрации различных дефектов; 2) деформационно-упрочненных частиц с ячеистой структурой металла А и жидкоподобной зернограничной фазой, которая будет способствовать снижению технологических параметров последующего компактирования (например, температуры спекания до уровня $0,3T_{пл}$) и обеспечивать формирование дисперсной структуры материала при дальнейшем спекании; 3) упрочненных наноструктурированных композитов с высокой прочностью и термической стабильностью.

Анализ эволюции структурно-фазового состояния композитов, формируемых в системах Cu—Sn и Fe—Ga при механохимическом синтезе в планетарной шаровой мельнице показал, что в процессе синтеза объемная доля зернограничной фазы формируется на уровне 20–50 об.%. Уве-

личение длительности МС приводит к сужению толщины зернограничной фазы. Наблюдаемые различия в кинетике образования продуктов механосинтеза в системах на основе железа и меди могут объясняться как различием эволюции дислокационной структуры в ОЦК- и ГЦК-решетках при пластической деформации, так и предполагаемым отличием структуры формирующихся неравновесных границ, что оказывает влияние на их диффузионную проницаемость и коэффициент зернограничной самодиффузии. ГЦК-структуры характеризуются более высокими значениями этих параметров, чем ОЦК, что способствует более быстрому образованию продуктов механосинтеза. Использование механокомпозиатов позволяет получать композиционные материалы с нано- и микрокристаллической структурой, что обеспечивает повышенные свойства (микротвердость Cu—Sn ~ 3 ГПа и Fe—Ga ~ 7 ГПа.) Формирование дисперсных включений в сплаве при повышении температуры отжига позволяют снизить скорость падение микротвердости, например для механокомпозиата Cu—Sn после отжига при 700 °С сохранилось на уровне 2,5 ГПа.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке гранта БРФФИ №Т18Р-187.

Список литературы

1. Чувильдеев, В.Н. Физика новых материалов / В.Н. Чувильдеев [и др.]. — Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2010. — 105 с.
2. Ловшенко, Ф.Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф.Г. Ловшенко, Г.Ф. Ловшенко. — Могилев: Бел.-Рос. ун-т, 2013. — 215 с.
3. Andrievski, R.A. Review of thermal stability of nanomaterials / R.A. Andrievski // J. Mater. Sci. — 2014. — Vol. 49. — С. 1449–1460.
4. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 302 с.
5. Механокомпозиаты-прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / под ред. О.И. Ломовского. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — 424 с. — (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 26).
6. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов; отв. ред. Е.Г. Аввакумов. — Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2008. — 309 с.
7. Об обнаружении «зернограничной фазы» в субмикрокристаллическом железе мессбауэровским методом / В.А. Шабашов [и др.] // Физика металлов и металловедение. — 1998. — Т. 85. — Вып. 3. — С. 100–112.
8. Kaloshkin, S.D. Thermodynamic approach to the description of the steady — state phase composition of alloys obtained by mechanical alloying techniques / S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, V.V. Tcherdyntsev // J. Metast. Nanocryst. Mater. — 2003. — Vol. 15–16. — Pp. 209–214.
9. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. — М.: Металлургия, 1974. — 280 с.
10. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — № 75 (3). — С. 203–216.
11. Fecht, H.J. Nanostructure formation by mechanical attrition / H.J. Fecht // NanoStruct. Mater. — 1995. — Vol. 6. — Pp. 33–42.
12. Панин, В.Е. Нелинейные волновые процессы в деформируемом твердом теле как многоуровневой иерархически организованной системе / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, А.В. Панин // Успехи физических наук. — 2012. — Т. 182, № 12. — С. 1351–1357.
13. Елсуков, Е.П. Механическое сплавление бинарных систем Fe-M (M = C, Si, Ge, Sn): кинетика, термодинамика и механизм атомного перемешивания / Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев // Химия в интересах устойчивого развития. — 2002. — Т. 10, № 1–2. — С. 59–68.
14. Kaloshkin, S.D. Phase transformations and hyperfine interaction in mechanically alloyed Fe-Cu solid solution / S.D. Kaloshkin [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 1996. — Vol. 235–238. — Pp. 565–570.
15. Чувильдеев, В.Н. Теория неравновесных границ зерен в металлах и ее приложения для описания нано и микрокристаллических материалов / В.Н. Чувильдеев // Вестн. НГУ им. Н.И. Лобачевского. — 2010. — Вып. № 5(2). — С. 124–131.
16. Gainutdinov, I.I. The structure features of the complex oxides plastic flow — the AB₂O₃ model system / I.I. Gainutdinov, Yu.T. Pavlukhin // Journal of Alloys and Compounds. — 1997. — Vol. 260. — Pp. 208–210.
17. Носков, Ф.М. Структурная самоорганизация в областях локализации пластической деформации в сплавах с мартенситными превращениями (системы Fe-Mn, Ni-Ti) / Ф.М. Носков. — Красноярск: Сибир. федер. ун-т, 2017. — 248 с.
18. Получение композиционных порошков с металлической матрицей методом механохимического синтеза / П.А. Витязь [и др.] // Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени: сб. науч. ст. / НАН Беларуси, ГНПО порошковой металлургии; редкол.: А.Ф. Ильющенко [и др.]. — Минск: Беларус. навука, 2017. — С. 414–459.
19. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа / А.Б. Борунова [и др.] // Обработка дисперсных материалов и сред: сб. науч. тр. — 1999. — Вып. 9. — С. 158–163.
20. Balzar, V. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / V. Balzar // Microstructure Analysis from Diffraction edited by R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala, International Union of Crystallography. — 1999. — 44 p.
21. Гладышевский, Е.И. Железо-галлий / Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак, В.К. Печарский // Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева, 1997. — Т. 2. — С. 488–491.
22. Григорьева, Т.Ф. Исследование продуктов взаимодействия железа и галлия в процессе механической активации / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Физика металлов и металловедение. — 2012. — Т. 113, № 6. — С. 607–614.
23. Ковалева, С.А. Структурно-фазовые превращения при механической активации в системах с легкоплавкими металлами / С.А. Ковалева, Т.Ф. Григорьева, П.А. Витязь // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. мат. VI междунар. науч.-техн. конф., 2011. — Кн. 2. — С. 190–198.
24. Влияние режимов механоактивации на структуру и свойства порошков-прекурсоров системы «медь — олово» и сплавов, спеченных на их основе / П.А. Витязь [и др.] // Вестн. ВГТУ. — 2014. — № 26. — С. 110–120.
25. Грачева, Т.А. Структура ультрамелкозернистой меди и бронзы / Т.А. Грачева [и др.] // Вестн. ВГТУ. — 2004. — № 1(7). — С. 178–184.

KOVALIOVA Svetlana A.

Senior Researcher¹

ZHORNİK Viktor I., D. Sc. in Eng, Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials¹

E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

SHKURKO Vladimir V., Ph. D. in Phys. and Math., Assoc. Prof.

Vice-Rector for Academic Work²

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Graduate School of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received 09 July 2019.

ROLE OF GRAIN-BOUNDARY PHASE IN FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF MECHANOCOMPOSITES BASED ON COPPER AND IRON

The phenomenological description of the formation of mechanocomposites is proposed, which can be taken as model representations for obtaining the mechanocomposites from a wide range of metals with FCC and BCC lattice, as well as for forecasting of the structural state and properties of sintered composites based on them. The main stages of the formation of the mechanocomposite include: 1) dispersion of the material and increase of its reactivity due to defect formation; 2) fragmentation of the submicrostructure and formation of a “liquid-like” grain-boundary phase; 3) deformation and diffusion saturation of the boundary phase by the segregations and followed crystallization of new phases according to the mechanism of the emergence and growth of nuclei with the formation of nanostructural composites. The mechanocomposites formed at the last stage are characterized by the increased strength properties and structural stability due to dispersion hardening by intermetallic compounds. The results of studying of the structural-phase evolution of the composites formed in the Cu–Sn and Fe–Ga systems during the mechanochemical synthesis are presented. The interrelation of the phase separation process during the synthesis of mechanocomposites with the features of the grain-boundary phase structure is considered. It is shown that the volume fraction of the grain boundary phase is formed at the level of 20–50 vol.% in the process of mechanocomposite synthesis. The materials obtained by the thermobaric sintering on their basis retain the nanosized structure and are characterized by high microhardness values (for Cu–Sn ~ 3 GPa, and for Fe–Ga ~ 7 GPa). The formation of dispersed inclusions in the alloy at the increased temperature of the annealing makes it possible to reduce the rate of microhardness decrease during heating and to provide its values at the level 2.5 GPa after annealing at 700 °C.

Keywords: mechanochemical synthesis, mechanocomposite, grain boundary phase, dispersed hardening

References

1. Chuvildeev V.N., Nokhrin A.V., Pirozhnikova O.E., Gryaznov M.Yu., Lopatin Yu.G., Smirnova E.S. *Fizika novykh materialov* [Physics of new materials]. Nizhny Novgorod, Nizhegorodskiy gosudarstvennyy universitet Publ., 2010. 105 p.
2. Lovshenko F.G., Lovshenko G.F. *Kompozitsionnye nanostrukturalnye mekhanicheski legirovannye poroshki dlya gazotermicheskikh pokrytiy* [Composite nanostructured mechanically alloyed powders for gas-thermal coatings]. Mogilev, Belorussko-rossiyskiy univesitet Publ., 2013. 215 p.
3. Andrievski R.A. Review of thermal stability of nanomaterials. *Journal of Materials Science*, 2014, vol. 49, pp. 1449–1460.
4. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 302 p.
5. Ancharov A.I., Aulchenko V.M., Barinova A.P., Lomovskiy O.I. *Mekhanokompozity-prekursory dlya sozdaniya materialov s novymi svoystvami* [Mechanocomposites-precursors for creation of materials with new properties]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2010. 424 p.
6. Grigoreva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. *Mekhanokhimicheskiy sintez v metallicheskih sistemakh* [Mechanochemical synthesis in metal systems]. Novosibirsk, Institut khimii tverdogo tela i mekhanokhimii SO RAN Publ., 2008. 309 p.
7. Shabashov V.A., Ovchinnikov V.V., Mulyukov R.R., Valiev R.Z., Filippova N.P. Ob obnaruzhenii “zernogranichnoy fazy” v submikrokristallicheskom zheleze messbauerskim metodom [On detection of “grain boundary phase” in submicrocrystalline iron by Mössbauer method]. *Fizika metallov i metallovedenie* [Physics of metals and metallurgy], 1998, vol. 85, no. 3, pp. 100–112.
8. Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Tcherdyntsev V.V. Thermodynamic approach to the description of the steady — state phase composition of alloys obtained by mechanical alloying techniques. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, vol. 15–16, pp. 209–214.
9. Bokshteyn B.S., Bokshteyn S.Z., Zhukhovitskiy A.A. *Termodynamika i kinetika diffuzii v tverdykh telakh* [Thermodynamics and kinetics of diffusion in solids]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974. 280 p.
10. Boldyrev V.V. *Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv* [Mechanochemistry and mechanical activation of solids]. *Uspekhi khimii* [Chemistry advances], 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203–216.

11. Fecht H.J. Nanostructure formation by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*, 1995, vol. 6, pp. 33–42.
12. Panin V.E., Egorushkin V.E., Panin A.V. Nelineynye volnovye protsessy v deformiruемом tverdom tele kak mnogourovnevnoy ierarkhicheski organizovannoy sisteme [Nonlinear wave processes in a deformable solid as in a multiscale hierarchically organized system]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Advances in physical sciences], 2012, vol. 182, no. 12, pp. 1351–1357.
13. Elsuikov E.P., Dorofeev G.A. Mekhanicheskoe splavlenie binarnykh sistem Fe-M (M = C, Si, Ge, Sn): kinetika, termodinamika i mekhanizm atomnogo peremeshivaniya [Mechanical alloying of Fe-M binary systems (M = C, Si, Ge, Sn): kinetics, thermodynamics and atomic mixing mechanism]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2002, vol. 10, no. 1–2, pp. 59–68.
14. Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., Andrianov G.A., Baldokhin U.V., Shelekhov E.V. Phase transformations and hyperfine interaction in mechanically alloyed Fe-Cu solid solution. *Materials Science Forum*, 1996, vol. 235–238, pp. 565–570.
15. Chuvildeev V.N. Teoriya neravnovesnykh granits zeren v metallakh i ee prilozheniya dlya opisaniya nano i mikro-kristallicheskikh materialov [Theory of nonequilibrium grain boundaries in metals and its applications to nano- and microcrystalline materials]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* [Bulletin of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod], 2010, no. 5(2), pp. 124–131.
16. Gainutdinov I.I., Pavlukhin Yu.T. The structure features of the complex oxides plastic flow — the AB₂O₃ model system. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 260, pp. 208–210.
17. Noskov F.M. *Strukturnaya samoorganizatsiya v oblastiakh lokalizatsii plasticheskoy deformatsii v splavakh s martensitnymi prevrashcheniyami (sistemy Fe-Mn, Ni-Ti)* [Structural self-organization in the areas of localization of plastic deformation in alloys with martensitic transformations (Fe-Mn, Ni-Ti systems)]. Krasnoyarsk, Sibirskiy federalnyy universitet Publ., 2017. 248 p.
18. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovaleva S.A., Grigoreva T.F. Poluchenie kompozitsionnykh poroshkov s metallicheskey matritsey metodom mekhanokhimicheskogo sinteza [Production of composite powders with metal matrix by the method of mechanic and chemical synthesis]. *Poroshkovaya metallurgiya v Belarusi: vyzovy vremeni* [Powder metallurgy in Belarus: challenges of time], 2017, pp. 414–459.
19. Borunova A.B., Zhernovenkova Yu.V., Streletskiy A.N., Portnoy V.K. Opredelenie energonapryazhennosti mekhanooaktivatorov razlichnogo tipa [Determination of power density of mechanoactivation of different types]. *Obrabotka dispersnykh materialov i sred* [Processing of dispersed materials and media], 1999, no. 9, pp. 158–163.
20. Balzar B. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, 1999, ch. 7, pp. 94–126.
21. Gladyshevskiy E.I., Bodak O.I., Pecharskiy V.K. Zhelezogalliiy [Iron-gallium]. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem. Tom 2* [State diagrams of double metal systems. Volume 2], 1997, pp. 488–491.
22. Grigoreva T.F., Kiseleva T.Yu., Kovaleva S.A., Novakova A.A., Tsybulov S.V., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Issledovanie produktov vzaimodeystviya zheleza i galliya v protsesse mekhanicheskoy aktivatsii [Study of the products of interaction between iron and gallium during mechanical activation]. *Fizika metallov i metallovedenie* [Physics of metals and metallurgy], 2012, vol. 113, no. 6, pp. 607–614.
23. Kovaleva S.A., Grigoreva T.F., Vityaz P.A. Strukturno-fazovye prevrashcheniya pri mekhanicheskoy aktivatsii v sistemakh s legkoplavkimi metallami [Structural-phase transformations during mechanical activation in systems with fusible metals]. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov. Kniga 2* [Modern methods and technologies of creation and processing of materials. Book 2], 2011, pp. 190–198.
24. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kovaleva S.A., Grigoreva T.F. Vliyanie rezhimov mekhanooaktivatsii na strukturu i svoystva poroshkov-prekursorov sistemy “med — olovo” i splavov, spechennykh na ikh osnove [Influence of regimes of mechanical activation on structure and properties of the powder precursor of “tin-copper” and sintered alloys based on them]. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Vitebsk State Technological University], 2014, no. 26, pp. 110–120.
25. Gracheva T.A., Kruglov A.V., Malygin N.D., Shchurov A.F. Struktura ultramelkozernistoy medi i bronzy [Structure of ultrafine copper and bronze]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* [Bulletin of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod], 2004, no. 1(7), pp. 178–184.