

ROLA WYMIARU CZĄSTEK W PROCESIE FORMOWANIA STRUKTURY PROSZKU KOMPOZYTOWEGO METODĄ SYNTEZY MECHANICZNEJ

Andrzej Gładki¹, Danuta Wójcik-Grzybek¹, Krystyna Frydman¹

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: andrzej.gladki@itme.edu.pl

Streszczenie: Publikacja stanowi podsumowanie prac teoretycznych i doświadczalnych związanych z prognozowaniem struktury i otrzymywaniem materiałów kompozytowych z osnową srebrową i kruchymi fazami wzmacniającymi. Dwa modele geometryczne: model pokrycia powierzchniowego (MPP) i model gęstego upakowania (MGU) cząstek sferycznych w i na cząstce kulistej zostały zespolone z podstawowym równaniem procentu objętościowego faz wzmacniających w osnowie. W ten sposób uzyskano przestrzeń, w której kierując się zasadami dynamiki można przewidzieć strukturę kompozytów otrzymywanych metodą syntezy mechanicznej (MS). Prognozowanie modelowe zweryfikowano na dziewięciu zaplanowanych materiałach kompozytowych stosowanych na styki elektryczne, ograniczając się do układów kompozytowych złożonych z osnowy plastycznej i kruchych faz wzmacniających.

Słowa kluczowe: materiały kompozytowe, materiały stykowe, synteza mechaniczna, modelowanie struktur.

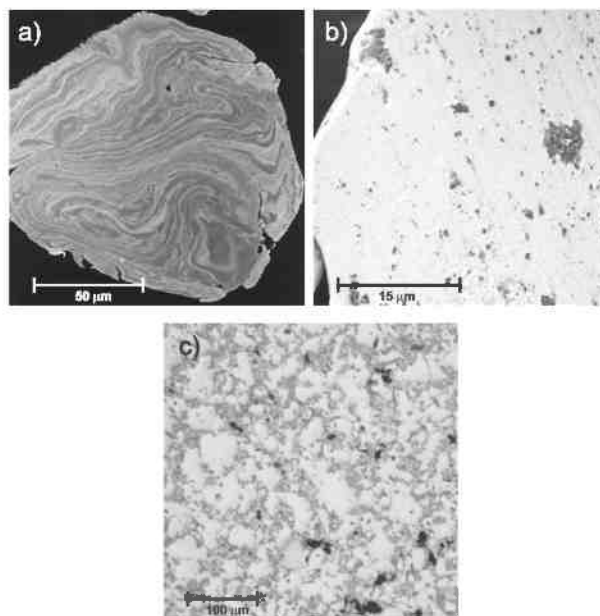
THE ROLE OF PARTICLE SIZE IN THE PROCESS OF FORMING THE STRUCTURE OF A COMPOSITE POWDER BY MECHANICAL ALLOYING

Abstract: This publication provides a summary of theoretical and experimental research related to forecasting the structure and obtaining composite materials with a silver matrix and fragile reinforcing phases. Two geometrical models, i.e. a model of the surface coating (MSC) and high-density model (MHD) of spherical particles in and on a spherical particle have been combined with a basic equation of the volumetric percentage of the reinforcing phase in the matrix. This has provided a space where the structure of the composites obtained by mechanical alloying (MA) can be predicted when guided by the principles of dynamics. The model forecasting has been verified using nine previously selected composite materials applied in electrical contacts, limited to systems composed of a plastic composite matrix and brittle reinforcement phases.

Keywords: composite material, contact material, mechanical synthesis, modeling of structures.

1. WSTĘP

Jednym z celów syntezy mechanicznej (MS) jest pozyskanie materiału kompozytowego w postaci proszku o strukturze i jednorodności niemożliwej do otrzymania w sposób konwencjonalny – np. w procesie mieszania [1]. Energię w procesach MS, konieczną do formowania materiału kompozytowego pozyskuje się z pracy mechanicznej kul wprawianych w ruch różnymi formami obrotowymi młynka [11 - 13]. Zależnie od rodzaju użytych faz i fizycznych warunków procesu [1 - 10, 14 - 15] metodą MS otrzymywane są następujące, główne grupy strukturalne (Rys. 1):



Rys. 1. a) Granula proszku kompozytowego Ag-Cu [1]; b) granula proszku kompozytowego Ag-0,5 vol. % C [2]; c) spiek kompozytu NiAl-20 vol. % Al₂O₃ [3].
Fig. 1. a) Granule of the Ag-Cu composite powder [1], b) Granule of Ag-0.5 vol. % C composite powder [2], c) sintered NiAl-20 vol. % Al₂O₃ composite material [3].

- pierwszą grupę stanowią proszki kompozytowe, w których wyraźnie występuje podział na ciągłą osnowę i fazę wzmacniającą, która zagnieżdża się pasmami lub centrami wewnątrz osnowy (Rys. 1a - b). Te rodzaje struktur pozyskuje się dla plastycznej osnowy oraz równie plastycznej fazy wzmacniającej (Rys. 1a) – lub plastycznej osnowy i kruchej fazy wzmacniającej (Rys. 1b).
- drugą grupę reprezentują kompozyty rozmaitych materiałów proszkowych, w którym krucha faza wzmacniająca powinna jednorodnie otaczać nieza-burzone strukturalnie wnętrza także kruchej osnowy (Rys. 1c).

Rozważania Teoretyczne dotyczące mechaniki procesów MS ograniczają się najczęściej do analiz wpływu parametrów mielenia np.: czasu, składowych form prędkości obrotowych młynka, czy też stosunku mas kul do mas mielonych proszków (*bpr – balls-to-powder ratio*), na efektywność w pozyskiwaniu materiału kompozytowego. Samą efektywność definiuje się jako funkcję czasu formowania materiału oraz jednorodności strukturalnej finalnego produktu kompozytowego [16 - 19]. Wnikliwa analiza tak prac teoretycznych [11 - 19] jak i publikacji o charakterze doświadczalnym uwidacznia istotną lukę związaną z charakterystyką etapu przygotowawczego syntezy mechanicznej. Najogólniej, problem tkwi we wzajemnych relacjach geometrycznych proszków biorących udział w procesach MS. Fakt ten jest o tyle znamieny, że bazowymi parametrami przygotowawczymi proszków do syntezy mechanicznej są: ${}^{\%}W$ - stosunek wagowy wyrażony w procentach, ${}^{\%}V$ - stosunek objętościowy wyrażony w procentach. Wprowadzając następujące indeksy: C - dla fazy osnowy; $\lambda \in \mathbb{N}_+$ - dla faz wzmacniających, poszczególne stosunki definiuje się następująco:

stosunek wagowy: (1.1)

$${}^{\%}W_{\lambda} = \frac{m_{\lambda}}{m_C + \sum_{\lambda=1}^k m_{\lambda}} 100\%$$

gdzie $m_{C,\lambda}$ są masami poszczególnych faz;

stosunek objętościowy: (1.2)

$${}^{\%}V_{\lambda} = \frac{V_{\lambda}}{V_C + \sum_{\lambda=1}^k V_{\lambda}} 100\%$$

gdzie $V_{C,\lambda}$ stanowią objętości faz.

Obie relacje (1.1), (1.2) oraz związek (1.3), ze względu na definicję gęstości $\gamma = m/V$ są współzależne tworząc związek:

$${}^{\%}W_{\lambda} = \frac{{}^{\%}V_{\lambda} \gamma_{\lambda}}{{}^{\%}V_C \gamma_C + \sum_{\lambda=1}^k {}^{\%}V_{\lambda} \gamma_{\lambda}} \quad (1.3)$$

Proste przekształcenie wzoru (1.2), zamieszczone w dalszej części publikacji uwidacznia wzajemne relacje geometryczne pomiędzy cząstkami osnowy i faz wzmacniających. Istnienie owej relacji w zbiorze cząstek biorących udział w procesie MS, rozpatrywane w kategoriach teorii: probabilistyki zderzeń [22], perkolacji¹ w odniesieniu do kompozytów [20] oraz tesselacji² [21] prowadzi do wniosku, że muszą istnieć przynajmniej dwa charakterystyczne stany wzajemnej geometrii cząstek proszków, mające istotny wpływ na ostateczną strukturę materiału kompozytowego, wytworzonego metodą syntezy mechanicznej.

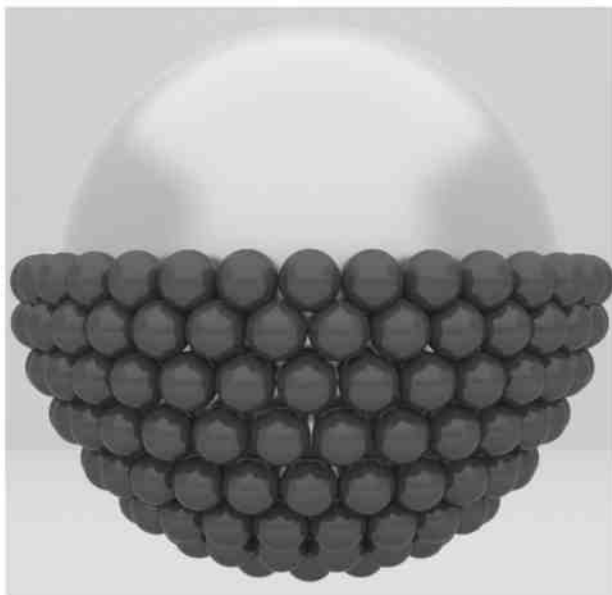
W kolejnych częściach publikacji zaprezentowano i omówiono owe stany, potwierdzając doświadczalnie ich istnienie.

2. KONCEPCJA STANÓW CHARAKTERYSTYCZNYCH

Materiał przygotowany do procesu syntezy mechanicznej stanowi zbiór cząstek proszków osnowy i faz wzmacniających, których wzajemne proporcje wyznacza jedna z dwóch relacji: (1.1) lub (1.2). Jest zrozumiałe, że na tym etapie przygotowania istnieje wyłącznie kontakt powierzchniowy pomiędzy cząstkami wszystkich faz. Od chwili rozpoczęcia procesu MS zbiór cząstek proszków, z punktu widzenia mechaniki traktowany jest jako target atakowany kulami młynka. Efektywność tego rodzaju oddziaływania rozumiana jako jednoczesność zderzeń cząstek osnowy łącznie z cząstkami faz wzmacniających, w konsekwencji prowadząca do wytworzenia jednorodnej struktury kompozytu, wymaga szczególnej, wyjściowej formy targetów. Geometryczna reprezentacja tej formy została przedstawiona na Rys. 2. Jest to powierzchniowy model targetu, w którym cząstki faz wzmacniających otaczają powierzchnię cząstki

¹ Perkolacja – w interpretacji fizyki statystycznej – zaplanowanie stanów prowadzące do określonego efektu fizycznego.

² Tesselacja – (parkietaż) – ogólnie, pokrycie przestrzeni dowolnego wymiaru przylegającymi i nie zachodzącymi na siebie elementami.



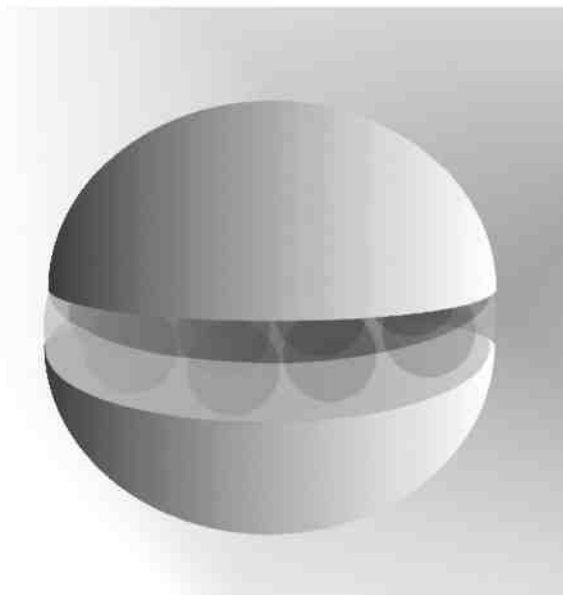
Rys. 2. Model stanu wyjściowego: cząstki osnowy (jasna kula) powierzchniowo otoczona cząstkami fazy wzmacniającej (kule czarne) [24].

Fig. 2. Model of the input: particles of the matrix (the light ball); its surface is surrounded by particles of the reinforcing phase (the black balls) [24].

osnowy. Rozpatrując go w kategoriach przekroju czynnego³ na zderzenia łatwo dojść do wniosku, że jest to jedyna geometria tarczy spełniająca warunek jednoczesności zderzeń cząstek osnowy i faz wzmacniających. Tym samym spełnia ona kryterium efektywności. Istotnie, wszelki nadmiar ilościowy tak cząstek osnowy jak i faz wzmacniających spowoduje dyssypację⁴ energii młynka, kierując silniejszy jej strumień w zderzenia ze składnikiem licznie większym. Biorąc pod uwagę możliwości zmian prędkości obrotowej młynka, współczynnika bpr i czasu mielenia, można spodziewać się nieoczekiwanych efektów strukturalnych, bez względu na wymienione grupy materiałów kompozytowych. Naturalnie, teoria tesselacji wskaże model pokrycia powierzchniowego jako szczególnie istotny w przypadku kruchych cząstek osnowy i faz wzmacniających tj. model zapewniający najlepszą jednorodność pokryciową w objętości kompozytu otrzymanego z faz kruchych. W przypadku, kiedy cząstki składników mogą się wzajemnie przenikać teoria perkolacji przewiduje, że model powierzchniowy będzie ewoluował uzyskując pewien stan nasycenia. Takim naturalnym stanem nasycenia jest jednorodna struktura cząstek proszku

³ $\sigma = \pi(R + r)^2$ - przekrój czynny σ wyraża obszar kolizji dwóch cząstek o promieniach R, r .

⁴ Dyssypacja energii - rozproszenie energii na wiele stopni swobody, prowadzące do utraty energii wraz z upływem czasu – np. w wyniku tarcia.



Rys. 3. Objętościowy model stanu nasycenia kulistej cząstki proszku kompozytu, w osnowie której tkwią sferyczne cząstki faz wzmacniających.

Fig. 3. Volumetric saturation model of the spherical particles of the powder composite, in the matrix of which there are the spherical particles of the reinforcing phase.

kompozytowego przedstawiona schematycznie na Rys. 3. Wewnątrz cząstki osnowy mającej kształt kulisty tkwią sferyczne cząstki faz wzmacniających. W zbiorze wszystkich możliwych stanów nasycenia istnieje ich kilka⁵, które mogą być krytyczne dla takiej struktury. Geometrycznie wyraża ten fakt układ najgęstszego upakowania sferycznych cząstek fazy wzmacniającej w objętości cząstki osnowy. Stan ten jest krytyczny o tyle, że zwiększenie liczby cząstek fazy wzmacniającej rozetnie cząstkę osnowy, która straci spójność. Przekroczenie stanu krytycznego dla wszystkich cząstek proszku kompozytowego oznacza nieciągłość globalną, rozumianą jako brak proszku kompozytowego.

3. ILOŚCIOWE OSZACOWANIE STANÓW CHARAKTERYSTYCZNYCH

Ilościowe oszacowanie przedstawionych modeli nie jest trywialne, chociaż wymaga aparatu matematycznego wykraczającego niewiele ponad euklidesową geometrię klasyczną. Oba modele wymagają

⁵ Rozmaitość stanów wiąże się z różnym upakowaniem kul w przestrzeni – od regularnego po heksagonalny (są to podstawowe informacje z zakresu krystalografii np. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec: Krystalografia, ISBN 9788301147044)

założeń, których źródła tkwią w analizie kształtu i statystyce. Dodatkowo, rozwiązania określające związki ilościowe w obu modelach powinny stanowić proste zmienne bazowych równań udziałów procentowych (1.1) lub (1.2).

3.1. Założenie dotyczące kształtu cząstek

Oba modele stanów charakterystycznych dotyczą cząstek sferycznych (Rys. 2) lub szczególnej postaci walca. Rozpatrywanie kształtów innych niż sferyczne praktycznie uniemożliwia ściśle rozwiązania geometrii modeli. Dlatego też należy ograniczyć kształty cząstek jedynie do takich, które można domknąć kostką sześcienną w 3D lub kwadratem w 2D. Wówczas, przedziały bezwymiarowych współczynników kształtu [23] typu: $k = 4\pi A/P^2$; $W = {}^F D_{\min} / {}^F D_{\max}$ gdzie A - pole rzutu cząstki; P - obwód wypukły cząstki, a ${}^F D$ - minimalna i maksymalna średnice Fereta zawierają się w granicach $k \in [1,00; 0,785]$, $W \in [1,000; 0,866]$.

3.2. Reprezentacja statystyczna

Zbiory poszczególnych cząstek proszków reprezentowane są przez średnie średnice Fereta D_c - dla osnowy i \bar{d}_λ^6 - dla faz wzmacniających oraz średnie wartości współczynników kształtu k ; \bar{W} . Jeżeli liczba faz wzmacniających jest większa niż jeden, wówczas \bar{d}_λ ; \bar{k} ; \bar{W} należy rozumieć jako średnie ważone po wszystkich fazach⁷. Wszelkie obliczenia pokryciowe są bardziej zgodne z graficzną reprezentacją modeli (Rys 2 - 3) dla zbiorów o małych wartościach odchyleń standardowych od średnich średnic Fereta dla poszczególnych faz cząstek. Idealem są zbiory cząstek mające cechy dążące do tzw. δ Dirac'a.

3.3. Stosunek objętościowy w ujęciu statystyczno geometrycznym

Przyjęte założenia odnośnie kształtu cząstek proszków i ich reprezentacji statystycznej pozwalają

⁶ W dalszych obliczeniach operator średniej zostaje pominięty $\bar{D}_c; \bar{d}_\lambda \rightarrow D_c; d_\lambda$

⁷ Z tego względu dalej zostaje opuszczony znak sumy po liczbie faz $\sum_{i=1}^k$ w wyrażeniach na procenty objętościowy i wagowy, natomiast α należy rozumieć jako średnią ważoną zdefiniowaną w 3.1.

przekształcić ilościowy zapis stosunku objętościowego (1.2)⁸ do następującej postaci:

$$\alpha = \frac{{}^*V_\lambda}{100\%} = \frac{V_\lambda}{V_c} \frac{1}{1 + \frac{V_\lambda}{V_c}} \quad (3.1)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że objętość V pewnej liczby n cząstek mających współczynnik kształtu k i średnią średnicę d wynosi $V = k n d^3$, związek 3.1, w rozdzielaniu na osnowę i fazę wzmacniającą przyjmuje formę:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_\lambda n_\lambda d_\lambda^3}{k_c n_c D_c^3} \quad (3.2)$$

Zgodnie z założeniem dotyczącym kształtu wartość $k_\lambda/k_c \in [0,8; 1,3]$ jest niewielka i można ją w relacji 3.2 całkowicie pominąć. Stąd:

$$\frac{n_\lambda}{n_c} \approx \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{D_c^3}{d_\lambda^3} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^3 = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{R_c}{r_\lambda} \right)^3 \quad (3.3)$$

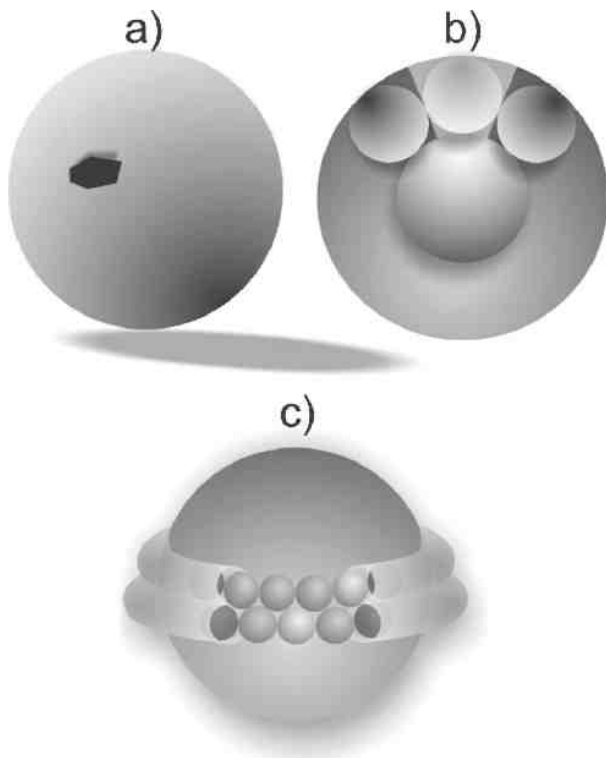
Związek (3.3) jest bazą łączącą sposób ilościowego przygotowania materiału proszkowego do procesu MS z postaciami przyjętych modeli stanów charakterystycznych. Iloraz n_λ/n_c (3.3) wyraża średnią liczbę kul faz wzmacniających o średniej średnicy d_λ przypadających na jedną cząstkę kulistą osnowy o średniej średnicy D_c w mieszaninie proszków o danym średnim procencie objętościowym.

3.4. Geometria modelu pokrycia powierzchniowego (MPP)

Do obliczenia liczby n_λ identycznych kul o średnicy d_λ pokrywających kulę o średnicy D_c można użyć przynajmniej trzech schematów. Pierwszy – (Rys. 4a) – jest najprostszym rachunkowo i ogranicza się jedynie do pokrycia powierzchni dużej kuli o średnicy D_c sześciokątami opisanymi na równiku kuli mniejszej d_λ . Schemat z Rys. 4b wymaga obliczenia objętości przestrzeni zajmowanej przez

⁸ W dalszych rozważaniach, ze względu na współzależność (1.3) pomiędzy procentem objętościowym i wagowym, analizowany będzie jedynie procent objętościowy.

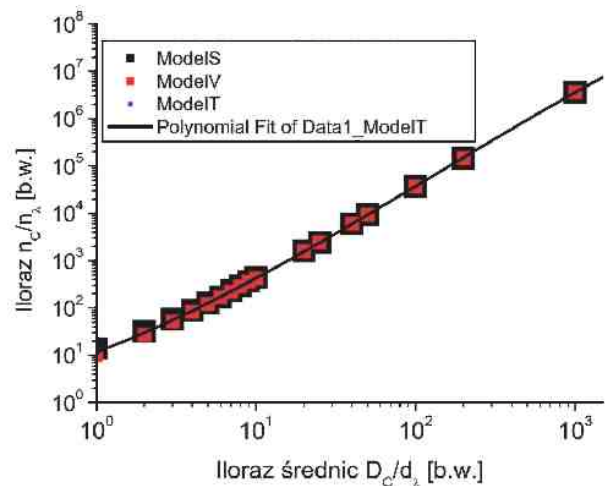
kulę małą w zbiorze wszystkich sfer pokrywających kulę dużą. Ten rodzaj tessellacji wymaga żmudnych obliczeń związanych ze skomplikowanym kształtem bryły opisującej przestrzeń zajmowaną przez sferę. Schemat trzeci - (Rys. 4c) - jest przykładem najdokładniejszej tessellacji i jest stosunkowo prosty w obliczeniach. Konstrukcja jego polega na nałożeniu na powierzchnię dużej kuli torusów o identycznych przekrojach równych d_c , ale o zmiennych



Rys. 4. Sposoby tessellacji powierzchni kuli n jednakowymi sferami: a) metoda stycznych sześciokątów – typ S; b) wyodrębnienia minimalnej objętości zajmowanej przez sferę pokrywającą – typ V; c) metoda torusów – typ T.
Fig. 4. Methods of tessellation of the sphere by identical n spheres: a) method of tangents of type S hexagons; b) isolating the minimum volume occupied by the sphere covering - the V type; c) the method of tori - the T type.

średnicach wewnętrznych. Ważne jest żeby oddalenie torusów spełniało kryterium najgęstszej upakowania kul – tzn. środki trzech sąsiednich kul powinny tworzyć trójkąt równoboczny.

Na Rys. 5 przedstawiono w skali logarytmicznej wykresy funkcji $\bar{n}_\lambda/\bar{n}_c = f(\bar{D}_c/\bar{d}_\lambda)$ uzyskane na podstawie obliczeń wykonanych dla poszczególnych typów schematów pokazanych na Rys. 4. Wzajemne odstępstwa w obliczonych wartościach n_λ/n_c funkcji pokryciowych dotyczą niewielkiego przedziału $D_c/d_\lambda \in [1;4]$ względnych wartości śred-



Rys. 5. Funkcje $n_\lambda/n_c = f(D_c/d_\lambda)$ graficznych reprezentacji schematów obliczeniowych prezentowanych na Rys. 4.
Fig. 5. $n_\lambda/n_c = f(D_c/d_\lambda)$ functions of the graphic representations of the computational schemes presented in Fig. 4.

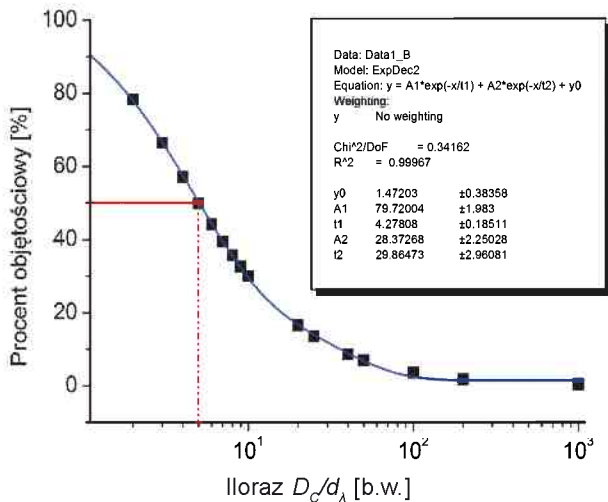
nic. Ostatecznie uznano, że powierzchniowy model pokryciowy najlepiej opisuje schemat torusów. Wniosek ten wynikał ze zgodności obliczeniowych schematu torusów i tzw. hipotezy Keplera o ułożeniu kul. Funkcją aproksymującą dane liczbowe tego schematu był wielomian drugiego stopnia:

$$\frac{\bar{n}_\lambda}{\bar{n}_c} = 3.63 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^2 + 6.38 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right) + 1.64 \quad (3.4)$$

Po podstawieniu (3.4) do (3.3) otrzymuje się związek:

$$\frac{\alpha_s}{1 - \alpha_s} = 1.64 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^{-3} + 6.38 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^{-2} + 3.63 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

Związek 3.5 wraz z oznaczeniem - (3.1) - $\alpha_s * 100\%$ = $\% V_z$ pozwala wyznaczyć procent objętościowy faz wzmacniających spełniających charakterystyczny stan pokrycia powierzchniowego. Na Rys. 6 przedstawiono wykres zmian procentu objętościowego faz wzmacniających w funkcji względnej wielkości średnich cząstek osnowy i faz wzmacniających. Warto zwrócić uwagę na fakt, że model pokrycia powierzchniowego spełnia kryterium podziału kompozytu na osnowę i fazę wzmacniającą (50% - osnowy/50% faz wzmacniających) dla wzajemnej relacji wielkości cząstek $D_c/d_\lambda \geq 5$ - czerwone linie na Rys. 6. W miarę jak wzrasta różnica średnich wielkości cząstek osnowy i fazy wzmacniającej spada wartość procentowego udziału objętościowego fazy wzmac-



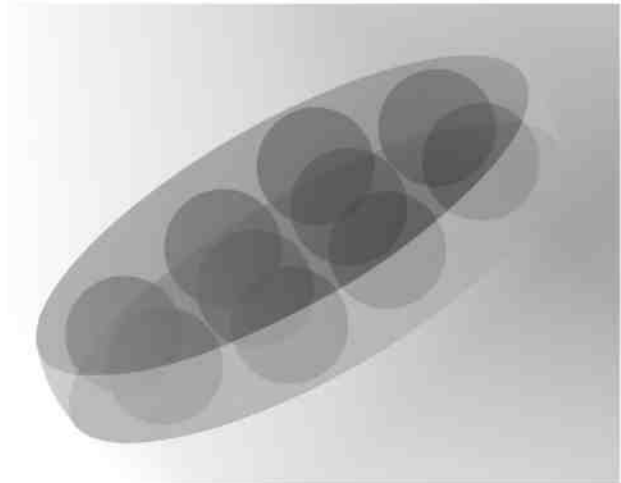
Rys. 6. Wykres zmian procentowego udziału objętościowego faz wzmacniających w funkcji względnej wielkości średnic osnowy i fazy wzmacniającej dla pokrycia powierzchniowego.

Fig. 6. Graph of changes in the percentage by volume of the reinforcing phases as a function of the relative size of the diameters of the matrix and the reinforcing phase for the surface coating.

niającej koniecznej do powierzchniowego pokrycia jednej cząstki osnowy.

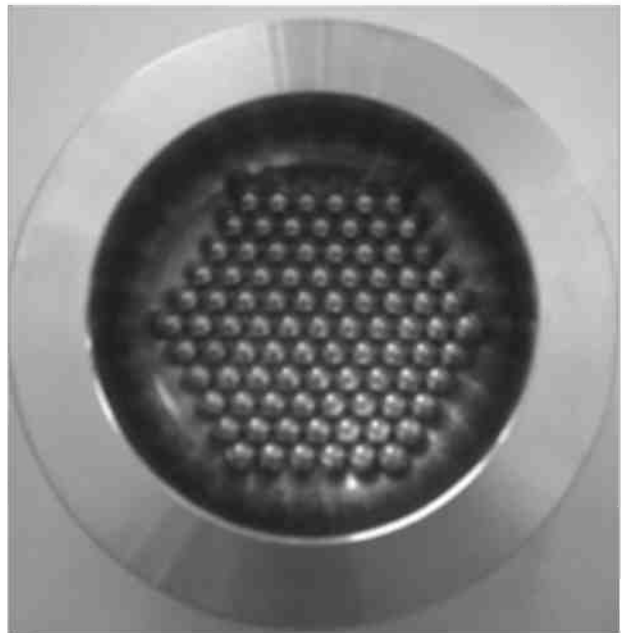
3.5. Model gęstego upakowania (MGU) fazy wzmacniającej w cząstce osnowy

Obliczenia dla modelu gęstego upakowania przedstawionego na Rys. 3 sprowadzają się do cięcia kulistej cząstki osnowy na warstwy o grubości równej średnicy cząstki fazy wzmacniającej. Otrzymane w ten sposób warstwy mają kształt quasi-walcowy – (Rys. 7), a wyznaczenie promieni równoległych podstaw kolejnych warstw należy do kategorii podstaw geometrii płaskiej. Następnie, obliczenia dotyczące wyznaczenia liczby kul osnowy zawartych w warstwie związane są z różnymi algorytmami krystalograficznych schematów upakowania – od regularnego do heksagonalnego. Wyznaczenie jednego z algorytmów oparte jest na analizie zdjęcia prezentującego rozmieszczenie kul na dnie walcowego pojemnika młynka stosowanego w procesach MS – (Rys. 8). Kulę centralną otacza 6 sąsiednich, te z kolei 12, następnie 18 kul itd. Jeżeli mamy l warstw kul, wówczas całkowita ich liczba jest równa $n_l = 3l^2 + 3l + 1$. W przypadku upakowania pokazanego na Rys. 8 związek pomiędzy średnicami walca i kul w jego wnętrzu wyniesie $\bar{D}_{\text{walca}} = (2l + 1)d_\lambda$. Sumując liczby kul – fazy wzmacniającej w poszczególnych



Rys. 7. Graficzna reprezentacja cięcia kuli osnowy na warstwy zawierające we wnętrzu sferyczne cząstki fazy wzmacniającej.

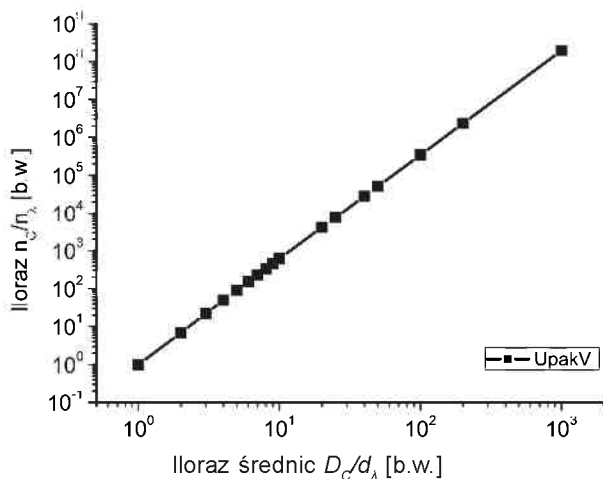
Fig. 7. Graphic representation of cutting the ball of the matrix into layers containing the spherical particles of the reinforcing phase.



Rys. 8. Obraz identycznych kul na dnie walcowej komory młynka.

Fig. 8. Image of identical spheres at the bottom of the cylindrical chamber of the mill.

warstwach otrzymuje się ostatecznie całkowitą ich liczbę zawartą we wnętrzu cząstki osnowy. Stosując konkretne algorytmy dla wspomnianych konfiguracji upakowań otrzymuje się różne relacje pomiędzy średnicami cząstek osnowy i faz wzmacniających oraz liczbą wypełnień osnowy przez fazę wzmacniającą. Z matematycznego punktu widzenia tworzenie algorytmów upakowań i obliczenia prowadzone z ich udziałem są żmudne i niezwykle czasochłonne.



Rys. 9. Krzywa obrazująca gęste upakowanie walca n jednakowymi kulami.

Fig. 9. Curve showing the dense packing of identical spheres in the cylinder.

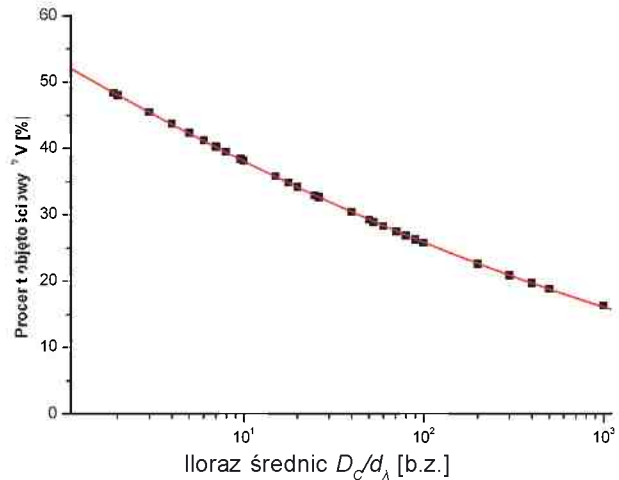
ne, stanowią więc osobny materiał do publikacji. W niniejszej pracy wykorzystano dwa algorytmy upakowania kul w walcu – regularny i skośny (szachownicowy). Następnie, wykorzystując program graficzny Mod0 601 [24] tworzono konstrukcje przestrzenne upakowania typu: regularnego, piramidального i heksagonalnego. Na ich podstawie sprawdzano poprawność algorytmów zastosowanych do oprogramowania tworzonego w Visual Basic. Na Rys. 9 przedstawiono graficzną reprezentację wartości uśrednionych po wspomnianych trzech rodzajach upakowań, jego postać funkcyjną przedstawia równanie (3.6). Równanie krzywej przedstawionej na Rys. 9 - we współrzędnych logarytmicznych - jest następujące:

$$\frac{\bar{n}_c}{n_c} = 1.1 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^{2.75} \quad (3.6)$$

Podobnie jak dla modelu MPP, podstawiając (3.6) do równania (3.3) otrzymuje się zależność:

$$\frac{\alpha_V}{1 - \alpha_V} = 1.1 \left(\frac{D_c}{d_\lambda} \right)^{-0.25} \quad (3.7)$$

pozwalającą wyznaczyć procent objętościowy faz wzmacniających najgęściej upakowanych w pojedynczej, średniej, co do wielkości cząstce osnowy. Wykres rozwiązania równania (3.7) został przedstawiony na Rys. 10.



Rys. 10. Procenty objętościowe stanu charakterystycznego zbiorów proszków, wyznaczone dla modelu gęstego upakowania w funkcji ilorazu średnic cząstek osnowy D_c i faz wzmacniających d_λ .

Fig. 10. Volume percent of characteristic sets of powders for a high-density model as a function of the ratio of the diameter of the phase D_c particles to the d_λ matrix reinforcement.

3.6. Wnioski wynikające z porównania modeli MPP i MGU

Zestawienie obu modeli na Rys. 11 pokrycia powierzchniowego MPP i gęstego upakowania MGU dzieli obszar określoności funkcji $\%V = f(D_c/d_\lambda)$ na cztery części. Komentarza nie wymaga zaznaczony kolorem czarnym na Rys. 11 obszar inwersji pojęć osnowy i faz wzmacniających. Interpretację pozostałych trzech obszarów I, II i III z Rys. 11 łatwiej jest zrozumieć, odwołując się do fizycznych właściwości materiałów proszkowych. Założono, że osnowę ma stanowić materiał plastyczny, a fazy wzmacniające materiał kruchy. Jeżeli w procesie MS zostaną użyte proszki, dla których punkt o współrzędnych $[D_c/d_\lambda; \%V]$ będzie należał do Obszaru I (czerwona strefa na Rys. 11) wówczas musi wystąpić efekt zerwania ciągłości osnowy. Powstanie wówczas materiał kompozytowy, ale nie w formie proszku. W przypadku kiedy proszki obu kategorii – osnowy i faz wzmacniających są plastyczne można spodziewać się, w zależności od warunków MS mieszanin w rodzaju np. planowanego proszku kompozytowego w otoczeniu cząstek nadmiarowej fazy wzmacniającej. Pewne jest, że powstały materiał będzie wysoce niejednorodny. Jeżeli wszystkie proszki użyte w MS będą kruche, ogromna część energii procesu MS skierowana będzie na kruszenie nadmiarowej fazy wzmacniającej.

W efekcie zamiast ujednorodniania pogłębi się skala różnicowania granulacji obu rodzajów materiałów.

Zaznaczony na niebiesko na Rys. 11 Obszar II ograniczony jest krzywymi MPP i MGU. Punkty w tym obszarze charakteryzują materiał, w którym występuje jedynie nadmiar powierzchniowy faz wzmacniających. Stosując do tego obszaru podobną jak wyżej procedurę myślową należy spodziewać się powstania dla plastycznych cząstek osnowy i kruchych faz wzmacniających proszku kompozytowego. Struktura i granulacja cząstek takiego proszku zależna będzie od oddalenia punktu $[D_c/d_\lambda, \%V]$ od krzywej MPP. Im dalej, tym bardziej proszek kompozytowy powinien być drobniejszy. Wynika to z faktu, że tworzenie kompozytu rozpoczyna się przez bezpośrednie wtłoczenie fazy wzmacniającej w powierzchnię osnowy lub zamknięcie jej pomiędzy powierzchniami osnowy. Nadmiarowość fazy wzmacniającej, tarcie pomiędzy jej cząstkami, będą prowadzić do zmniejszenia granulacji proszku kompozytowego. Jeżeli punkt charakterystyki proszków wyjściowych leży bliżej krzywej MPP, wówczas proszek kompozytowy może tworzyć stosunkowo duże cząstki, ale o strukturze np. porowatej. Na efekt porowatości wpłynie brak zespolenia nadmiarowych cząstek kruchych, zamykanych pomiędzy powierzchniami plastycznej osnowy.

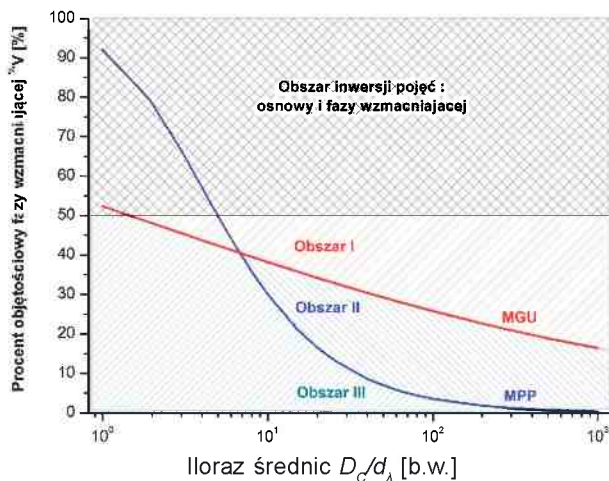
Dla układów cząstek proszków wyjściowych typu: plastyczne - plastyczne; kruche - kruche, cha-

rakterystyka związana z punktem $[D_c/d_\lambda, \%V]$ leżącym w Obszarze II jest nadal niekorzystna. Nadal duża część energii procesu kierowana będzie na deformację lub defragmentację cząstek faz wzmacniających. W rezultacie postępować będą wszelkie procesy prowadzące do zwiększenia stopnia niejednorodności materiału kompozytowego.

Najkorzystniejszą relacją $[D_c/d_\lambda, \%V]$ w formowaniu materiałów kompozytowych metodą MS jest ta, dla której punkty charakterystyki położone są w Obszarze III zaznaczonym kolorem zielonym na Rys. 11. W przypadku plastycznej osnowy i kruchej lub plastycznej fazy wzmacniającej powstanie jednorodnego proszku kompozytowego jest prawie pewne. Dla faz kruchych proces ujednorodniania kompozytu powinien być bardzo efektywny. Szczególnie, jeżeli punkt charakterystyki znajdzie się w otoczeniu krzywej MPP, a procedury przygotowawcze proszków do MS obejmować będą procesy klasycznego mieszania. Wówczas istnieje duże prawdopodobieństwo otoczkowania cząstki osnowy przez pojedynczą warstwę cząstek fazy wzmacniającej - tworzenia złożonego targetu. Z punktu widzenia probabilistyki i dynamiki MS, target tego typu (Rys. 2) jest najefektywniejszy w zderzeniach z kulami młynka.

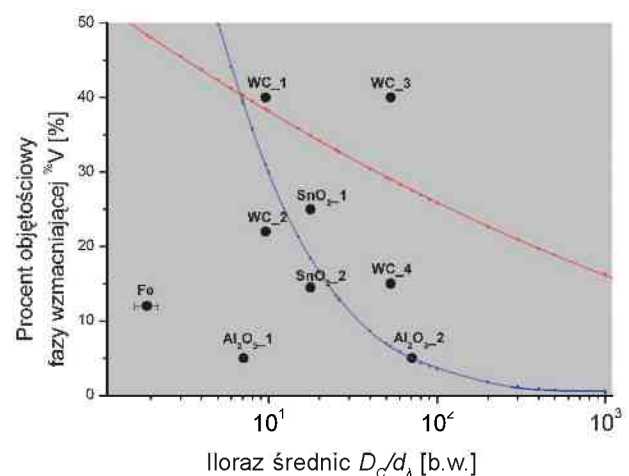
4. DOŚWIADCZALNA OCENA MODELI MPP I MGU

W celu weryfikacji rozważanych modeli zaplanowano prace eksperymentalne poddając syntezie mechanicznej proszek srebra z dodatkiem różnych faz



Rys. 11. Obszary relacji ilościowych pomiędzy średnicami cząstek osnowy i faz wzmacniających, a procentem objętościowym faz wzmacniających, określone na podstawie modeli MPP i MGU.

Fig. 11. Areas of the quantitative relationship between the diameters of the particles of the matrix and the reinforcing phase, and the volume percent of the reinforcing phase, as derived from the MPP and MGU models.



Rys. 12. Rozmieszczenie punktów doświadczalnych w przestrzeni modeli MPP i MGU.

Fig. 12. Distribution of the experimental points in the space of the MPP and MGU models.

Oznaczenie próbki	Skład fazowy		Geometria		Maksymalny czas trwania procesu MS [h]
	Faza wzmacniająca [λ]	Procent objętościowy %V [%]	Średnica cząstki fazy wzm. d_x [μm]	$\frac{D_{Ag}}{d_x}$	
WC_1	WC1	40.0	1.11	9.6	9
WC_2	WC1	22.0	1.11	9.6	9
WC_3	WC2	40.0	0.20	53.0	6
WC_4	WC2	15.0	0.20	53.0	15
Al ₂ O ₃ _1	Al ₂ O ₃ 1	5.0	1.51	7.1	9
Al ₂ O ₃ _2	Al ₂ O ₃ 2	5.0	0.15	71.0	9
SnO ₂ _1	SnO ₂	25.0	0.61	17.7	9
SnO ₂ _2	SnO ₂	14.5	0.61	17.7	9
Fe	Fe	12.0	5.63	1.9	39

Tabela 1. Skład fazowy i warunki procesu MS analizowanych materiałów kompozytowych.
Table 1. Phase composition and the MA process conditions for the analyzed composite materials.

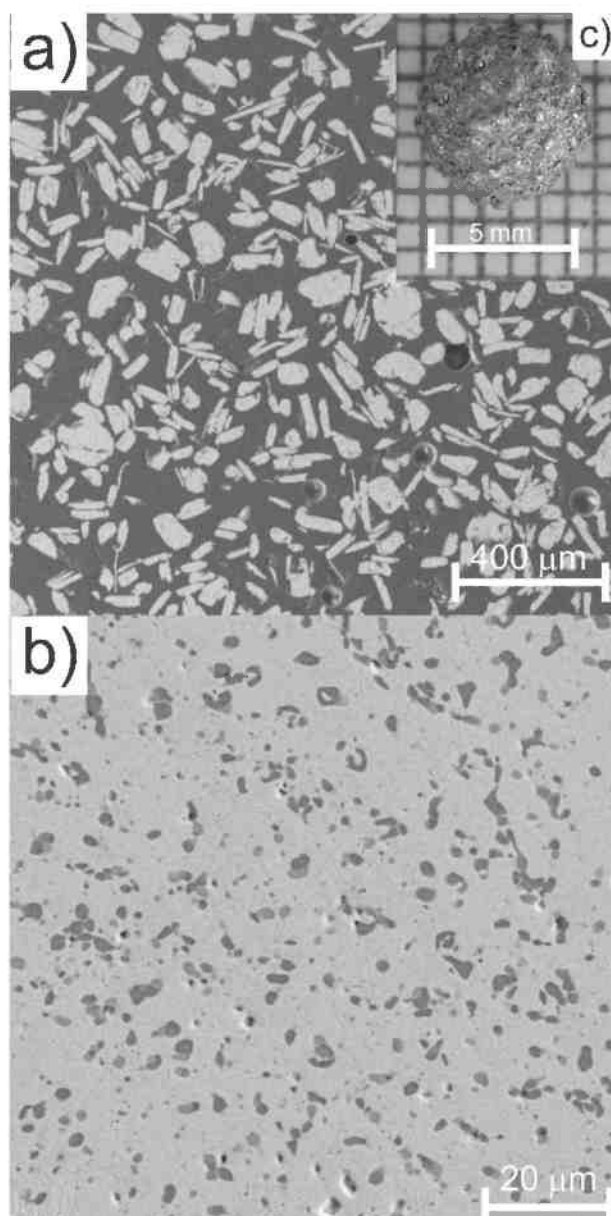
wzmacniających. Do badań użyto proszku srebra firmy Innovator, o średniej wielkości ziarna $D_{Ag} = 10,7 \mu\text{m}$. Łącznie eksperyment obejmował dziewięć mieszanin proszków wykorzystywanych w procesach wytwarzania styków elektrycznych [4 - 5]. W Tab. 1 przedstawiono składy fazowe oraz maksymalne czasy trwania procesów MS prowadzonych w młynku wysokoenergetycznym Pulverisette 6 firmy Fritsch. We wszystkich procesach stałe były parametry: $bpr^9 = 3:1$ oraz obroty = 300 min^{-1} .

Z analizy danych zamieszczonych w Tab. 1 fazy wzmacniające różniły się średnią wielkością cząstek: WC1 i WC2 oraz Al₂O₃1 i Al₂O₃2. Różnice dla poszczególnych próbek były pochodną zarówno średnic cząstek faz wzmacniających jak i ich udziału objętościowego. Na Rys. 12, w przestrzeni wyznaczonej modelami MPP i MGU, przedstawiono punkty doświadczalne dla danych z Tabeli 1.

4.1. Struktury kompozytów z Obszaru III

W celu analizy morfologii mieszanin proszków oraz mikrostruktury ziaren kompozytowych powstałych w trakcie procesów MS wykonano zglądy metalograficzne. Proszki inkludowano w żywicy epoksydowej, następnie szlifowano i polerowano na polerze LaboPol2 firmy Struers. Polerowanie prowadzono na zawieszinach diamen-

⁹ bpr - ball to powder ratio

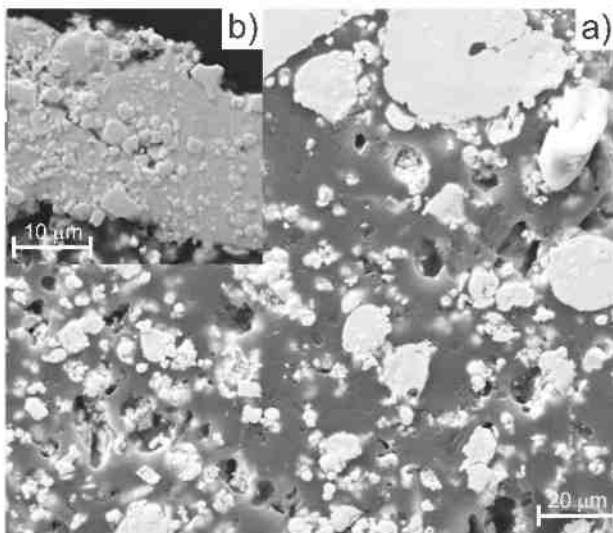


Rys. 13. a) Zgląd cząstek proszku kompozytowego Fe(Ag-12 vol.%Fe). b) Struktura wnętrza cząstki proszku – ciemne obiekty stanowi faza Fe. c) Makrofotografia dużej, sferycznej cząstki proszku kompozytowego.

Fig. 13. a) Microsection of the particles of the Fe(Ag-12 vol.%Fe) composite powder. b) Structure of the interior of the powder particles - the phase of Fe is represented by the dark objects. c) Macro large, spherical particles of the powder composite.

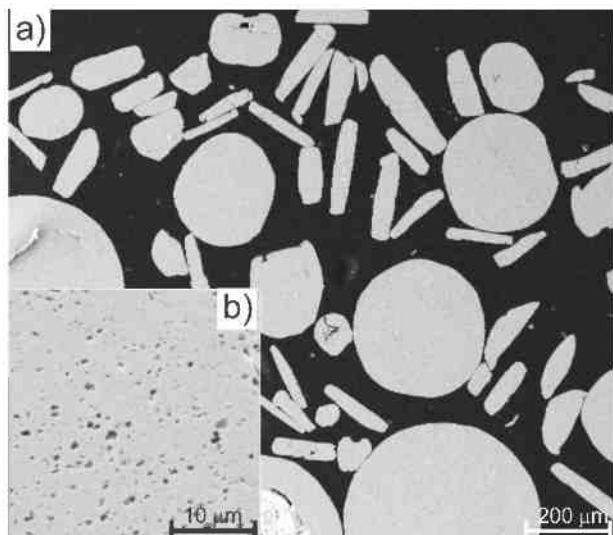
towych o różnej granulacji - ostatnia operacja wykonana była na proszku diamentowym o granulacji $0,25 \mu\text{m}$. Obserwacje mikrostruktur prezentowanych materiałów prowadzono na mikroskopie skaningowym AURIGA firmy Zeiss w Pracowni Modyfikacji i Analizy Powierzchni Z-2.1 ITME.

Cztery z kompozytów: Fe(Ag-12 vol.%Fe); SnO₂_2(Ag-14,5 vol.%SnO₂); Al₂O₃_1(Ag-5 vol.%Al₂O₃1)



Rys. 14. a) Obraz SEM zglądu cząstek proszku kompozytowego WC₂ (Ag-22 vol.% WC1). b) Struktura wnętrza cząstki tego proszku.

Fig. 14. a) SEM image of the microsection of the particles of the WC₂ (Ag-22 vol.% WC1) composite powder. b) Structure of the interior of the particles of this powder.

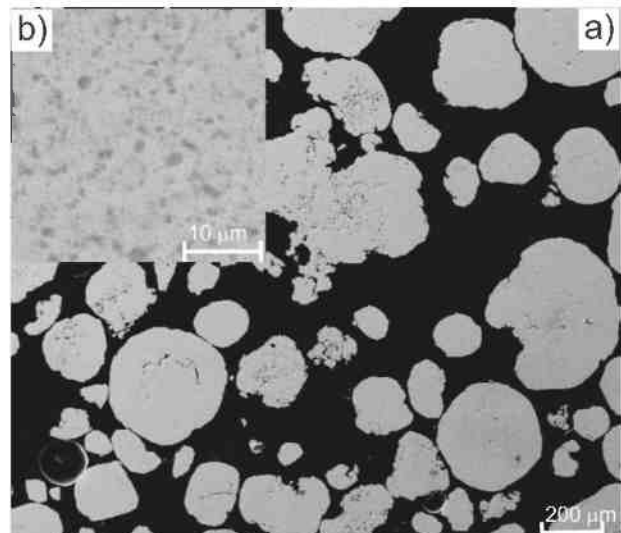


Rys. 15. a) Obrazy przekrojów cząstek proszku kompozytowego Al₂O_{3_1} (Ag-5 vol.% Al₂O_{3_1}). b) mikrostruktura kompozytowa tego materiału – szara osnowa Ag; ciemne wydzielenia są cząstkami Al₂O₃.

Fig. 15. a) The images of the microsection of the particles of the Al₂O_{3_1} (Ag-5 vol.% Al₂O_{3_1}) composite powder. b) composite microstructure of the material - gray Ag matrix, dark Al₂O₃ particles are separated.

oraz WC₂(Ag-22 vol.%WC1) należą do Obszaru III z Rys. 11. Zgodnie z przewidywaniami (3.6 Wnioski wynikające z porównania modeli MPP i MGU) należało spodziewać się finalnego materiału kompozytowego w formie proszków o jednorodnej strukturze kompozytowej.

Na Rys.13 przedstawione zostały obrazy cząstek proszku kompozytowego Fe(Ag-12 vol.%Fe). Dużą



Rys. 16. a) Obraz SEM zglądu cząstek proszku kompozytowego SnO_{2_2}(Ag-14,5 vol.% SnO₂). b) Obraz wnętrza cząstki tego materiału- szare tło stanowi osnowa Ag; ciemnoszare cząstki stanowi faza SnO₂.

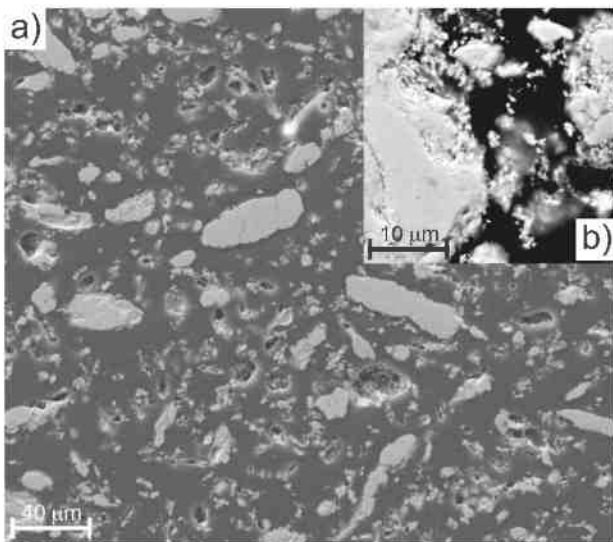
Fig. 16. a) SEM image of the microsection of the particles of the SnO_{2_2}(Ag-14.5 vol.% SnO₂ composite powder. b) Image of the interior of the particles of the material-gray background is the Ag matrix, dark particles represent the SnO₂ phase.

jednorodność granulometryczną uzyskanego proszku reprezentuje obraz SEM na Rys. 13a zglądów cząstek zainkludowanych w żywicy epoksydowej. Wyjątkowo jednorodne strukturalnie wnętrza cząstki proszku pokazano na Rys. 13b. Fazę ciemnoszarą stanowią cząstki Fe, tłem jest osnowa Ag. Energia procesu MS była w tym przypadku na tyle duża, że przy wysokiej plastyczności matrycy srebrnej uzyskano pojedyncze cząstki proszku kompozytowego o średnicach dochodzących do 5 mm, tj. o średnicach kul młynka (Rys. 13c). W przypadku formowania się proszku kompozytowego WC₂(Ag-22 vol.%WC1) (Rys. 14) wraz ze wzrostem czasu trwania procesu MS wzrastał stan rozdrobnienia cząstek tego kompozytu (Rys. 14a). Jednak struktura wnętrza cząstek tego proszku przedstawiona na Rys. 14b – szara osnowa Ag z wyraźnymi, drobnymi ziarnami WC świadczy o stosunkowo dużej jednorodności materiału kompozytowego. W przypadku dwóch pozostałych proszków kompozytowych: Al₂O_{3_1}(Ag-5 vol.%Al₂O_{3_1}) przedstawionego na Rys. 15 oraz umieszczonego na Rys. 16 SnO_{2_2}(Ag-14,5 vol.%SnO₂) obrazy SEM tak samych cząstek Rys. 15a i Rys. 16a, jak i ich wnętrza Rys. 15b i Rys. 16b świadczą o tym, że są to proszki kompozytowe o jednorodnie rozłożonych fazach wzmacniających. Podsumowując obserwacje doświadczalne dla grupy materiałów, których charakterystyki mode-

lowe należały do Obszaru III należy stwierdzić, że zgodnie z przewidywaniami uzyskane zostały proszki kompozytowe o dużej jednorodności strukturalnej.

4.2. Struktury kompozytówz Obszaru II

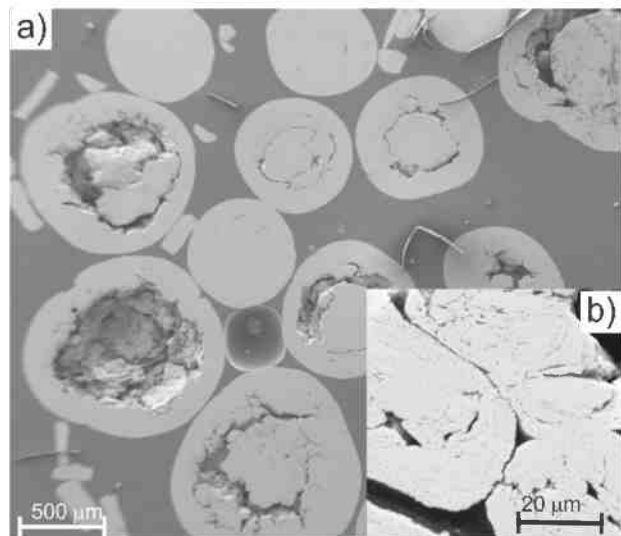
Dla kompozytów, których charakterystyki należały do Obszaru II z Rys. 11 SnO_2 _1(Ag-25vol. % SnO_2); WC_4(Ag-15 vol.%WC2) oraz Al_2O_3 _2(Ag-5 vol.% Al_2O_3) spodziewano się proszków kompozytowych o drobnej granulacji, lub posiadających wady strukturalne – np. rozwarstwienia albo pory. Obserwacje SEM potwierdzają przewidywania modelowe. W kompozycie WC_4(Ag-15 vol.%WC2), którego strukturę przedstawiono na Rys. 17, same cząstki Ag nie są drobne (Rys. 17a), ale ich wnętrza nie zawierają wzmacniającej fazy WC. Widać to w większym powiększeniu na Rys. 17b. Czyste wnętrza osnowy brzegowo pokryte są drobnymi cząstkami fazy wzmacniającej WC.



Rys. 17. a) Obraz SEM zglądu materiału kompozytowego WC_4(Ag-15 vol.%WC2), b) struktura tego kompozytu.

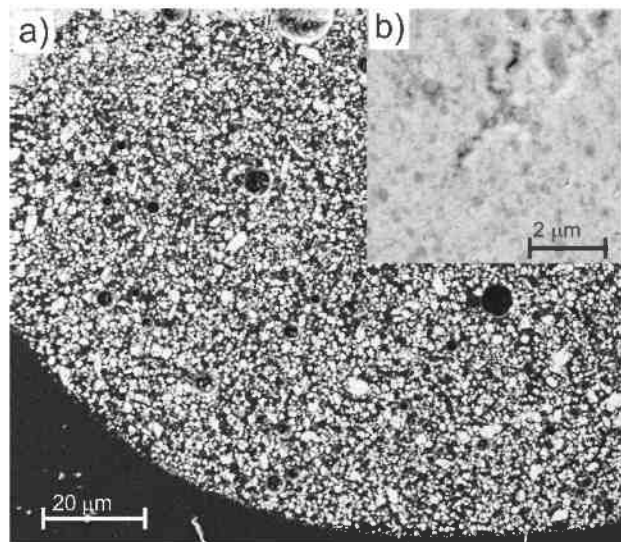
Fig. 17. a) SEM image of the microsection of the WC_4(Ag-15 vol.% WC2) composite material, b) Structure of the composite.

Materiał kompozytowy Al_2O_3 _2(Ag-5 vol.% Al_2O_3) przedstawiony na Rys. 18a występuje w postaci cząstek, ale prawie wszystkie widoczne na Rys. są nie-spójne. Widoczne są natomiast liczne rozwarstwienia i pory. Stopień złożonej struktury tego kompozytu pokazano na Rys. 18b. Widać na nich nie tylko czarną fazę rozwarstwień i porów, ale również spiralne skrzyżowane powierzchnie z nadmiarowymi cząstkami fazy wzmacniającej Al_2O_3 . W przypadku materiału



Rys. 18. Wygląd cząstek materiału kompozytowego Al_2O_3 _2 (Ag-5 vol.% Al_2O_3), b) niejednorodności wykształcone w procesie MŚ – pory.

Fig. 18. Appearance of the particles of the Al_2O_3 _2 (Ag-5 vol.% Al_2O_3) composite, b) inhomogeneities formed during the MS process.



Rys. 19. a) Silnie rozdrobniony materiał kompozytowy SnO_2 _1(Ag-25 vol.% SnO_2), b) struktura wnętrza cząstek tego kompozytu.

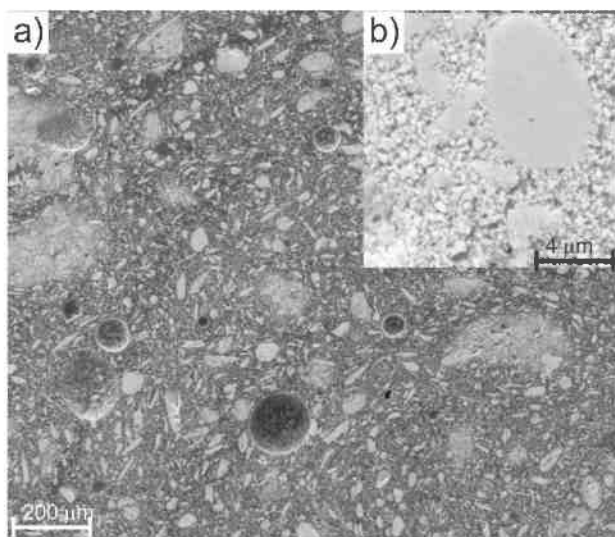
Fig. 19. a) Intensively ground SnO_2 _1 (Ag-25 vol.% SnO_2) composite, b) structure of the particles inside the composite.

kompozytowego SnO_2 _1(Ag-25 vol.% SnO_2) zaprezentowanego na Rys. 19a stopień rozdrobnienia jest szczególnie duży biorąc pod uwagę fakt, że materiały kompozytowe pokazane na Rys. 16 i Rys. 19 różnią się jedynie procentem objętościowym fazy wzmacniającej. Dodatkowo, struktura cząstek proszku kompozytowego SnO_2 _1(Ag-25 vol.% SnO_2) pokazana na Rys. 19b wykazuje istotne niejednorodności w postaci drobnych szczelin (faza czarna) i dużych zgrupowań cząstek

fazy wzmacniającej (faza ciemnoszara). Podsumowując dane doświadczalne dla kompozytów należących do Obszaru II warto zwrócić uwagę na porównanie dwóch: $Al_2O_3_1$ (Ag-5 vol.% $Al_2O_3_1$) – (Rys. 15) oraz $Al_2O_3_2$ (Ag-5 vol.% $Al_2O_3_2$) z Rys. 18. Oba materiały posiadają te same składy fazowe, a różnica dotyczy jedynie granulacji faz wzmacniających. Oba opisane powyżej spostrzeżenia, dotyczące kompozytów Ag- Al_2O_3 (identyczne udziały objętościowe fazy wzmacniającej, ale o różnej granulacji) oraz Ag-SnO₂ (różne udziały objętościowe fazy wzmacniającej i identyczne granulacje) wskazują na dwuzmienną relację pomiędzy jakością materiału kompozytowego, a udziałem objętościowym i granulacją fazy wzmacniającej.

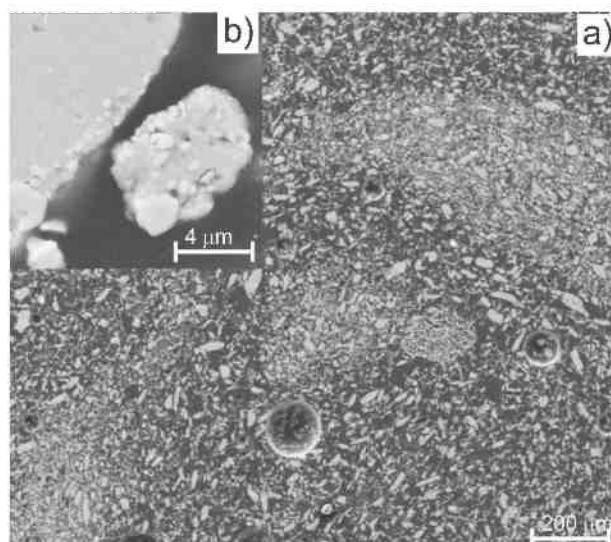
4.3. Struktury kompozytów Obszaru I

Przewidywania modelowe dla kompozytów WC_1(Ag-40 vol.%WC1) i WC_3(Ag-40 vol.%WC2) położonych w Obszarze I z Rys. 11, wskazywały na całkowite zniszczenie ciągłości srebrowej osnowy, prowadzące do niewykształcenia się proszku kompozytowego. Istotnie, obserwacje doświadczalne obu materiałów kompozytowych: WC_1(Ag-40 vol.%WC1) i WC_3(Ag-40 vol.%WC2) przedstawionych na Rys. 20 - 21 potwierdzają stawianą tezę. Na zdjęciach SEM – (Rys. 20a) i (Rys. 21a)



Rys. 20. Silnie rozproszona osnowa Ag materiału kompozytowego WC_3 (Ag-40 vol.% WC2), b) obraz cząstek osnowy Ag otoczony chmurą cząstek WC. Wyraźny brak wykształconego proszku kompozytowego.

Fig. 20. Highly dispersed Ag matrix of the WC_3 (Ag-40 vol.% WC2) composite material, b) image of the particles of the Ag matrix surrounded by a cloud of the WC particles. Apparent lack of the particles of the powder composite.



Rys. 21. a) Obraz SEM zglądu materiału kompozytowego WC_1(Ag-40 vol.%WC1), b) pojedyncza cząstka proszku kompozytowego oraz krawędziowa dekoracja cząstkami WC osnowy Ag.

Fig. 21. a) SEM image of the microsection of the WC_1 (Ag-40 vol.% WC1) composite material, b) single particle of the composite powder and the edge of the Ag matrix decorated with the WC particles.

wyraźnie widoczne są chmury rozprożeń osnowy Ag. Obserwacje SEM w większej rozdzielczości pokazują rozdrobnione cząstki osnowy Ag w otoczeniu potężnego liczbowo zbioru cząstek fazy wzmacniającej WC (Rys. 20b). Incydentalnie tworzą się drobne cząstki kompozytu (Rys. 21b), ale penetracja fazy wzmacniającej WC do wnętrza osnowy Ag kończy się w obszarach przypowierzchniowych (Rys. 21b).

5. WNIOSKI

Zaprezentowane w publikacji geometryczne modele pokrycia powierzchniowego (MPP) i gęstego upakowania (MGP) cząstek kulistych fazy wzmacniającej na w kulistej cząstce osnowy zostały sprzężone z podstawowym równaniem określającym skład fazowy materiału kompozytowego. Ta forma zespolenia pozwoliła wyodrębnić ortogonalne współrzędne: objętościowego udziału fazy wzmacniającej oraz ilorazu wielkości średnic cząstek osnowy i fazy wzmacniającej. W rozpiętej na tych współrzędnych przestrzeni płaskiej wyodrębnione zostały metodą syntezy mechanicznej trzy charakterystyczne obszary formowania materiału kompozytowego. Zaprezentowane dane doświadczalne były zgodne z prognozowaniem modelowym ograniczonym jednak do przypadku,

w którym osnową kompozytu jest faza plastyczna, a fazami wzmacniającymi fazy kruche lub o znacznie mniejszej plastyczności niż osnowa. Uzyskane dane doświadczalne usytuowane w przestrzeni modeli wskazują na możliwość określenia wektorowej miary jednorodności materiałów kompozytowych w funkcji ich składu granulometrycznego i fazowego. Do tej formy określoności konieczne jest uzupełnienie badań o kompozyty na bazach podobnych plastycznie osnow i faz wzmacniających, tj. w relacjach: osnowa krucha - fazy wzmacniające kruche i osnowa plastyczna - fazy wzmacniające plastyczne.

WYKAZ OZNACZEŃ

$%W$	Procent wagowy
$%V$	Procent objętościowy
$V_o; V_\lambda$	Odpowiednio: objętość osnowy; objętość fazy wzmacniającej
$m_o; m_\lambda$	Odpowiednio: masa osnowy; masa fazy wzmacniającej
$\gamma_o; \gamma_\lambda$	Odpowiednio: ciężar właściwy osnowy; ciężar właściwy fazy wzmacniającej
$D_o; d_\lambda$	Odpowiednio: średnica cząstki osnowy; średnica cząstki fazy wzmacniającej
$n_o; n_\lambda$	Odpowiednio: liczba cząstek osnowy; liczba cząstek fazy wzmacniającej
α	Stosunek objętościowy
α_s	Czynnik objętościowy wyznaczony z MPP
α_v	Czynnik objętościowy wyznaczony z MGU
FD	Średnica Fereta
W	Wydłużenie względne
k	Współczynnik kształtu
A	Pole obiektu
P	Obwód obiektu

LITERATURA

- [1] Suryanarayana C.: Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 2001, 46, 1-184
- [2] Gładki A., Wójcik-Grzybek D., Frydman K.: Badania modelowe morfologii mieszanin proszków Ag-C uzyskanych w procesie mechanicznej syntezy, *Materiały Elektroniczne*, 2010, 1, 3-12
- [3] Kaliński D., Chmielewski M., Pietrzak K.: Microstructure and mechanical properties of hot-pressed NiAl/Al₂O₃ and NiAl/ZrO₂ composites, *Proceedings of PM 2010 World Congress and Exhibition, Florence*, 10-14 October 2010, vol.5, 2010, 443-450
- [4] Wójcik-Grzybek D., Frydman K., Sobczak N., Nowak R.: Wpływ reaktywnych dodatków stopowych na zwilżalność w układzie Ag/C, *Inżynieria Materiałowa*, 2010, 2, 104-108
- [5] Borkowski P., Walczuk E., Wójcik-Grzybek D., Frydman K., Zasada D.: Electrical properties of Ag-C contact materials containing different allotropes of carbon, 25th ICEC&56th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, 4-7.10.2010, Charleston, USA, 2010, 167-175
- [6] Sheibani S., Khakbiz M., Omidi M.: In situ preparation of Cu-MnO nanocomposite powder through mechanochemical synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477, 683-687
- [7] Simchi H., Simchi A.: Tensile and fatigue fracture of nanometric alumina reinforced copper with bimodal grain size distribution, *Materials Science and Engineering A*, 2009, 507, 200-206
- [8] Khodaei M., Enayati M. H., Karimzadeh F.: The structure and mechanical properties of Fe₃Al-30vol.%Al₂O₃ nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488, 134-137
- [9] Udhayabanu V., Ravi K. R., Vinod V., Murty B. S.: Synthesis of in situ NiAl-Al₂O₃ nanocomposite by reactive milling and subsequent heat treatment, *Intermetallics*, 2010, 18, 353-358
- [10] Anvari S. Z., Karimzadeh F., Enayati M. H.: Synthesis and characterization of NiAl-Al₂O₃ nanocomposite powder by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477, 178-181
- [11] Venkataraman K. S., Narayanan K. S.: Energetics of collision between grinding media in ball mills and mechanochemical effects, *Powder Technology*, 1998, 96, 190-201
- [12] Abdellaqui M., Gaffet E.: The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment, *Acta Metall. Mater.*, 1995, 43, 3, 1087-1098
- [13] Chattopadhyay P. P., Manna I., Talapatra S., Pabi S. K.: A mathematical analysis of milling mechanics

- in a planetary ball mill, *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 68, 2001, 85-94
- [14] Urakaev F. Kh., Boldyrev V. V.: Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1.Theory, *Powder Technology*, 2000, 107, 93-107
- [15] Courtney T. H., Maurice D.: Process modeling of the mechanics of mechanical alloying, *Scripta Materialia*, 1996, 34, 1, 5-11
- [16] Concas A., Lai N., Pisu M., Cao G.: Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill, *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, 3746 – 3760
- [17] Watanabe R., Hashimoto H., Lee G. G.: Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (Overview), *Materials Transactions, JIM*, 1995, 36, 2, 102-109
- [18] Courtney T.H.: Process modeling of mechanical alloying (Overview), *Materials Transactions, JIM*, 1995, 36, 2, 110-122
- [19] Ferry M., Burhan N.: Structural and kinetic aspects of continuous grain coarsening in a fine-grained Al–0.3Sc alloy, *Acta Materialia*, 2007, 55, 3479–3491
- [20] Stauffer D., Aharony A. : Introduction to percolation theory, Taylor&Francis Inc., 1994, ISBN 0-7484-00273
- [21] Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiu S. N.: Spatial tessellations: concept and applications of Voronoi diagrams, John Wiley&Sons Ltd., 2000, ISBN 0-471-98635-6
- [22] Mulero A.: Theory and simulation of hard-sphere fluids and related systems, Springer, 2008, ISBN 978-3-540-78766-2
- [23] Underwood E. E.: Quantitative stereology, Addison-Wesley Pub. Co., 1970
- [24] Gładki M. – www.past.com.pl