

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**TECHNICAL SCIENCES**

УДК 544.463+546.55“81+669.017.165+621.762.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-74-82>

Поступило в редакцию 16.05.2022
Received 16.05.2022

**Академик НАН Беларуси П. А. Витязь¹, Т. Ф. Григорьева², В. И. Жорник¹,
С. А. Ковалева¹, В. И. Квашнин³, С. А. Петрова⁴, Е. Т. Девяткина²,
С. В. Восмериков², И. С. Веремей¹, академик РАН Н. З. Ляхов²**

¹Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Российская Федерация

³Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева, Новосибирск, Российская Федерация

⁴Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Российская Федерация

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
ОЛОВЯННЫХ БРОНЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОМ Cu_9Al_4**

Аннотация. Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии изучено влияние условий механической активации смеси Cu–12 мас. % Sn с различным содержанием модификатора Cu_9Al_4 на структурно-фазовый состав и морфологию формируемых композитов. При механохимическом введении 10 мас. %-ной модифицирующей добавки в матрицу механосинтезированной оловянной бронзы в продукте формируется в основном тройной твердый раствор алюминия и олова в меди, $\text{Al}_{0,05}\text{Cu}_{0,9}\text{Sn}_{0,05}$. В случае 20 мас. %-ной модифицирующей добавки в продукте присутствуют твердый раствор олова в меди $\text{Cu}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$ и интерметаллид Cu_9Al_4 . Исследования механических и триботехнических характеристик материала, получаемого методом спекания под давлением, показали, что интенсивность изнашивания механохимически синтезированного порошка Cu–12 мас. % Sn незначительно меньше, чем у промышленной бронзы БрОФ 10-1, коэффициент трения f снижается в 1,4 раза, а диапазон разброса его значений достаточно широк $f = 0,7–0,9$. Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn интерметаллидом Cu_9Al_4 позволяет снизить изнашиваемость в 1,4–1,8 раза и значительно снизить коэффициент трения (в 2 раза). Стабильное значение $f = 0,5$ достигается для механической активации состава Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu_9Al_4 . Введение интерметаллида повышает микротвердость сплавов в 1,6–2,0 раза (до $H_{\mu} = 2730$ МПа) относительно сплава бронзы БрОФ 10-1 и механосинтезированной бронзы.

Ключевые слова: оловянная бронза, интерметаллид Cu_9Al_4 , модифицирование, механическая активация, спекание под давлением, интенсивность изнашивания, коэффициент трения, микротвердость

Для цитирования. Механохимическое модифицирование оловянных бронз интерметаллидом Cu_9Al_4 / П. А. Витязь [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 1. – С. 74–82. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-74-82>

Academician of the NASB Pyotr A. Vityaz¹, Tatiana F. Grigoreva², Viktor I. Zhornik¹, Svetlana A. Kovaliova¹, Vyacheslav I. Kvashnin³, Sofia A. Petrova⁴, Evgeniya T. Devyatkina², Sergey V. Vosmerikov², Ilya S. Veremey¹, Academician of the RAS Nikolay Z. Lyakhov²

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

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

³M. A. Lavrentiev Institute of Hydrodynamics, Novosibirsk, Russian Federation

⁴Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF TIN BRONZES WITH INTERMETALLIDE Cu_9Al_4

Abstract. The influence of the conditions of mechanical activation of a mixture of Cu–12 wt. % Sn with different content of the modifier Cu_9Al_4 on the structural-phase composition and morphology of the formed composites was studied by the methods of X-ray diffraction analysis, optical and electron microscopy. With the mechanochemical introduction of 10 wt. %

of the modifying additive into the matrix of mechano-synthesized tin bronze, the product mainly forms a ternary solid solution of aluminum and tin in copper, $Al_{0.05}Cu_{0.9}Sn_{0.05}$. In the case of 20 wt. % of the modifying additive, the product contains a solid solution of tin in copper $Cu_{0.9}Sn_{0.1}$ and an intermetallic compound Cu_9Al_4 . Studies of the mechanical and tribotechnical characteristics of the material obtained by sintering under pressure showed that the intensity of wear of bronze of the mechanochemically synthesized powder Cu–12 wt. % Sn is slightly less than that of industrial bronze BrTPh10-1, the friction coefficient f decreases by a factor of 1.4, and the range of its values is quite wide $f = 0.7–0.9$. Modification of mechanically synthesized Cu–12 wt. % Sn bronze with the Cu_9Al_4 intermetallic compound makes it possible to reduce wear by a factor of 1.4–1.8 and significantly reduces the friction coefficient (by a factor of 2). A stable value of $f = 0.5$ is achieved for the MA composition Cu–12 wt. % Sn + 20 wt. % Cu_9Al_4 . The introduction of an intermetallic compound increases the microhardness of the alloys by a factor of 1.6–2.0 (up to $H_{\mu} = 2730$ MPa) relative to the bronze alloy BrTPh10-1 and mechanically synthesized bronze.

Keywords: tin bronze, Cu_9Al_4 intermetallic compound, modification, mechanical activation, pressure sintering, wear rate, friction coefficient, microhardness

For citation. Vityaz P. A., Grigoreva T. F., Zhornik V. I., Kovaliova S. A., Kvashnin V. I., Petrova S. A., Devyatkina E. T., Vosmerikov S. V., Veremey I. S., Lyakhov N. Z. Mechanochemical modification of tin bronzes with intermetallide Cu_9Al_4 . *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 1, pp. 74–82 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-74-82>

Введение. В современных машинах и механизмах срок службы деталей нагруженных узлов трения (подшипники, втулки, вкладыши и др.) в большинстве случаев определяется изнашиванием их составных элементов. В машиностроении широко востребованы оловянные бронзы, которые обладают не только хорошими антифрикционными свойствами, коррозионной стойкостью, но и технологичностью, что обуславливает применение их порошков в различных методах консолидации от традиционного прессования с последующим спеканием до высокоэффективных методов электроплазменного спекания, а также в 3D-технологиях. Однако спеченные материалы имеют недостаточную твердость и прочность, что приводит к их интенсивному адгезионному износу [1; 2]. В связи с этим упрочнение бронзы и разработка модифицирующих и упрочняющих добавок являются актуальной задачей.

Основными проблемами при модифицировании сплавов керамическими модификаторами, и особенно наноразмерными, являются низкая смачиваемость и неравномерность их распределения в объеме материала. Отсутствие смачивания упрочняющих частиц расплавом может приводить к образованию пор на границе их раздела, которые являются причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности, поэтому в последние годы возрастает интерес к использованию интерметаллидов в качестве модификаторов [3; 4]. Применение интерметаллидов обусловлено химической и механической совместимостью фаз и является перспективным не только с точки зрения дисперсного упрочнения, но и легирования с последующим твердорастворным или дисперсионным упрочнением с повышением износостойкости сплавов [5; 6]. В связи с этим представляет интерес модифицирование оловянной бронзы дисперсными интерметаллидами на основе меди, а в частности на основе соединения Cu_9Al_4 .

Одним из наиболее эффективных методов получения порошков с однородным распределением дисперсных включений является механохимический синтез, проводимый в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах [7]. Реализуемые условия ударно-сдвиговых воздействий приводят не только к интенсивному перемешиванию компонент, но и к интенсификации зернограницных взаимодействий в материалах, что способствует как изменению структурного состояния компонентов, так и протеканию химических реакций на границе раздела их фаз с образованием порошков наноструктурированных композитов. В последние годы механохимическим синтезом получены сплавы, композиты с интерметаллическими соединениями, пересыщенные твердые растворы [8], при этом фазовый состав и свойства механокомпозитов определяются режимами синтеза. Формирование нанокристаллической структуры композитов с неравновесной структурой границ зерен при последующей консолидации порошков может способствовать повышению растворимости компонент и гомогенности структуры с образованием дисперсных упрочняющих частиц при последующей термической обработке. Реализуемые при этом механизмы жидкофазного спекания с формированием расплава могут значительно влиять на морфологию материала.

В работе изучалось влияние условий высокоэнергетической механической активации смеси Cu–12 % Sn на фазовый состав синтезируемой оловянной бронзы и модифицирование ее интерметаллидом Cu_9Al_4 , а также физико-механические и триботехнические свойства материала, получаемого спеканием под давлением.

Материалы и методы исследования. В работе использовали порошки меди марки ПМС-1 и олова марки ПОЭ с размерами частиц ~ 40 мкм, а также порошок механохимически синтезированного наноструктурированного монофазного интерметаллида Cu_9Al_4 с размерами кристаллитов ~ 3 нм, с бимодальным распределением частиц по размерам в диапазонах 0,2–0,4 и 2–4 мкм и низким уровнем микронапряжений ($\sim 0,03$ %) [9].

Механическую активацию (МА) смеси порошков меди и олова в массовом соотношении 88 и 12 % соответственно проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением (внутренний объем стального барабана 250 см^3 , диаметр стальных (сталь ШХ-15) шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов ~ 1000 об/мин вокруг общей оси) [10]. Длительность обработки порошковых смесей составляла 2 мин.

Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn добавлением Cu_9Al_4 в количестве 10 и 20 мас. % Cu_9Al_4 проводили в тех же условиях, длительность механической обработки смесей – от 40 с до 8 мин. Во избежание окисления металлов все эксперименты проводили в среде аргона.

Консолидацию порошков проводили методом спекания под давлением в графитовых тиглях размером 10×8 мм, включающим предварительное холодное прессование при давлении 30 МПа, нагрев до температуры $950 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 30 мин и последующее охлаждение на воздухе.

Структурно-фазовое состояние образцов после МА и спекания изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (CuK_α -излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, шаг $\Delta 2\theta = 0,021^\circ$, время в точке 494 с). Фазовый состав и кристаллическую структуру композитов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}:EVA и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}:TOPAS. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов L и микронапряжения e) оценивали с использованием «дубль-Фойгт» (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от e – функцию Гаусса.

Морфологию синтезированных порошковых сплавов и композитов и микроструктуру спекенных материалов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi-Tabletop TM-1000. Для съемки изображений использовали детектор обратно рассеянных электронов. Микроструктуру сплавов изучали на оптическом микроскопе МИКРО200.

Триботехнические испытания образцов цилиндрической формы размером 10×8 мм проводили в условиях сухого трения на автоматизированном трибометре АТВП [11], работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения призматического образца по контртелу со скоростью 0,1 м/с и при номинальном контактном давлении 1,5 МПа. В качестве контртела использовали пластину, изготовленную из закаленной углеродистой стали 60Г с твердостью $HV = 7840$ МПа. В качестве триботехнических характеристик, подлежащих оценке в процессе испытаний, были выбраны массовый износ и коэффициент трения. Интенсивность изнашивания I_q определяли на стадии установившегося изнашивания как отношение потери массы к пути трения. Измерение микротвердости HV по Виккерсу проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1,96 Н (ГОСТ 9450–76).

Результаты и их обсуждение. В качестве материала бронзы механохимически синтезирован прекурсор бронзы Cu–12 мас. % Sn. Рентгеноструктурный анализ порошка, полученного при механической активации в течение 2 мин, показал наличие фаз остаточной меди, твердого раствора и интерметаллидов системы Cu–Sn (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Рентгеноструктурные параметры порошков механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn и модифицированной 10 и 20 мас. % Cu₉Al₄

T a b l e 1. X-ray diffraction parameters of powders of mechanically synthesized bronze Cu–12 wt. % Sn and modified with 10 and 20 wt. % Cu₉Al₄

Параметры рентгеноструктурного анализа X-Ray Parameters		Cu–12Sn		Cu–12 мас. % Sn + 10 мас. % Cu ₉ Al ₄				Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu ₉ Al ₄			
		2 мин МА	40 с МА	2 мин МА	4 мин МА	8 мин МА	40 с МА	2 мин МА	4 мин МА	8 мин МА	
Cu Fm-3m	<i>a</i> , Å	3,616									
	<i>c</i> , %	32,6	–	–	–	–	–	–	–	–	
Cu ₃ Sn Cmcm	<i>a</i> , Å	5,470	5,4920				5,4939	–	–	–	
	<i>c</i> , %	17,8	7,2	–	–	–	7,5	–	–	–	
Cu _{40,4} Sn ₁₁ F-43m	<i>a</i> , Å	17,926									
	<i>c</i> , %	6,1	–	–	–	–	–	–	–	–	
Cu _{0,9} Sn _{0,1} Fm-3m	<i>a</i> , Å	3,646	3,666				3,666	3,6697	3,6787	3,6799	
	<i>L</i> , нм		~10				~6	–	~130	~130	
	<i>c</i> , %	43,5	84	–	–	–	75	86,0	87,0	89,8	
Cu ₉ Al ₄ Fm-3m	<i>a</i> , Å		8,722	8,713	8,697	8,6968	8,719	8,7125	8,7053	8,699	
	<i>L</i> , нм		5	~15	~15	–	~10	~15	~15	~15	
	<i>c</i> , %	–	8,8	8	2,4	0,6	17,5	14,0	13,0	10,2	
Al _{0,05} Cu _{0,9} Sn _{0,05}	<i>a</i> , Å		–	3,669	3,6766	3,6818	–	–	–	–	
	<i>c</i> , %	–	–	86,0	94,8	99,4	–	–	–	–	

По данным РЭМ в смеси Cu + 12 мас. % Sn после механической активации в течение 2 мин формируется слоистая композиционная структура с размерами частиц 100–150 мкм. Модифицирующая добавка, механохимически синтезированный интерметаллид Cu₉Al₄, получена в порошковой смеси Cu + 20 мас. % Al и имеет нанокристаллическое строение с размерами кристаллитов ~3 нм [9]. Дальнейшее модифицирование механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn (МА 2 мин) с 10 и 20 мас. % Cu₉Al₄ проведено при МА в течение 40 с–8 мин.

Рентгеноструктурный анализ модифицированного продукта МА с 10 мас. % Cu₉Al₄ в течение 40 с показал, что за это время остаточная медь полностью расходуется на формирование твердых растворов олова в меди, полностью исчезает интерметаллическое соединение Cu_{40,4}Sn₁₁ и уменьшается содержание интерметаллида Cu₃Sn (табл. 1). После 2 мин совместной активации этой смеси в продукте уже не обнаруживаются интерметаллические соединения системы медь–олово, а твердые растворы олова в меди превращаются в тройной твердый раствор олова и алюминия в меди Al_{0,05}Cu_{0,9}Sn_{0,05} (табл. 1). Незначительно уменьшается количество фазы Cu₉Al₄ и существенно возрастает размер его кристаллитов по сравнению с исходным. Появляется незначительное количество (~6 мас. %) фазы с дефицитом меди Cu_{8,58}Al_{4,42}.

При дальнейшей МА в течение 4 мин в продукте увеличивается содержание тройного твердого раствора алюминия и олова в меди и более чем в два раза снижается уровень микронапряжений *e* (от 1,85 до 0,8 %) в нем. Также более чем в два раза снижается содержание фазы с дефицитом меди и более чем в три раза – модифицирующей добавки Cu₉Al₄. Размеры кристаллитов и уровень микронапряжений этих фаз практически не изменяются. При увеличении времени МА до 8 мин в продукте полностью исчезает фаза с дефицитом меди Cu_{8,58}Al_{4,42} и практически полностью – модифицирующая добавка Cu₉Al₄, продукт МА представляет собой монофазный тройной твердый раствор алюминия и олова в меди Al_{0,05}Cu_{0,9}Sn_{0,05} (табл. 1).

Электронно-микроскопические исследования показали, что после механической активации в течение 40 с морфология частиц и их размеры практически не изменяются по сравнению с исходной механохимически синтезированной бронзой без модифицирующих добавок. При увеличении времени МА до 2 мин форма и размеры частиц изменяются незначительно (рис. 1, *a*). После 4 мин МА размер частиц заметно возрастает, их форма становится более «окатанной», а после МА в течение 8 мин формируются крупные с размерами 600–900 мкм сферические частицы (рис. 1, *c*). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, именно при 8 мин МА система становится двухфазной: тройной твердый раствор олова и алюминия в меди и модифицирующая добавка Cu₉Al₄ (табл. 1). Такая морфология, вероятно, связана с высокой пластичностью полученного твердого раствора, как и в случае алюминиевых бронз (Cu–10 мас. % Al) [12].

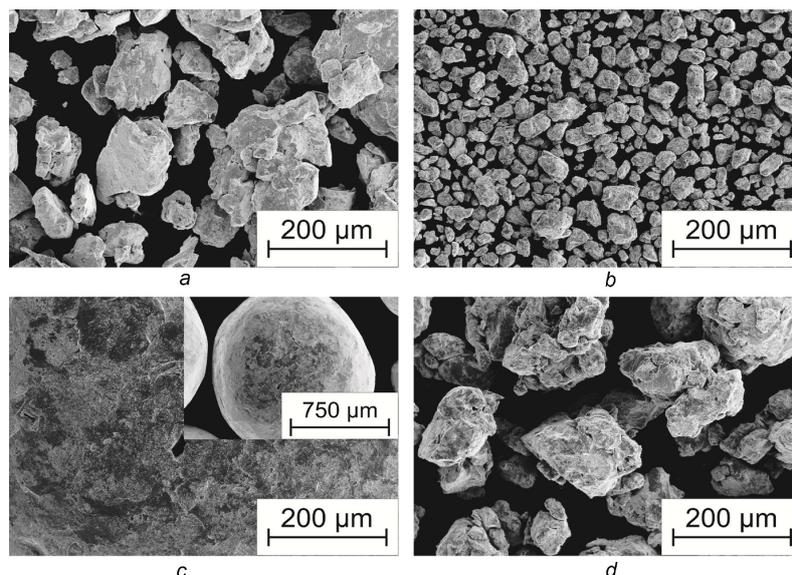


Рис. 1. РЭМ изображения частиц смесей Cu–12 мас. % Sn + 10 мас. % Cu₉Al₄ (a, c) и Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu₉Al₄ (b, d) после МА в течение 2 мин (a, b) и 8 мин (c, d)

Fig. 1. SEM images of particles of mixtures of Cu–12 wt. % Sn + 10 wt. % Cu₉Al₄ (a, c) and Cu–12 wt. % Sn + 20 wt. % Cu₉Al₄ (b, d) after MA during 2 min (a, b) and 8 min (c, d)

На начальной стадии МА (40 с) смеси Cu–12 мас. % Sn (МА 2 мин) с 20 мас. % Cu₉Al₄ изменения аналогичны смеси с 10 мас. % Cu₉Al₄: полностью исчезают медь и интерметаллическое соединение Cu₄₁Sn₁₁, снижается содержание Cu₃Sn и почти в два раза возрастает содержание твердых растворов олова в меди с высоким уровнем микронапряжений ($e = 1,9$ %) и размерами кристаллитов $L \sim 6$ нм. Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о схожести морфологических и размерных характеристик композитов, образующихся в смесях с 10 и 20 мас. % Cu₉Al₄.

Существенные отличия в дифракционной картине смеси с 20 мас. % Cu₉Al₄ наблюдаются после механической активации в течение 2 мин: не образуются ни тройной твердый раствор алюминия и олова в меди, ни твердый раствор алюминия в меди.

Система становится двухфазной: основной фазой является твердый раствор олова в меди с уровнем микронапряжений выше $e \sim 2$ %, в смеси остается модифицирующая добавка Cu₉Al₄, размеры кристаллитов которой возрастают более чем в три раза по сравнению с исходным интерметаллическим соединением (табл. 1). Данные РЭМ (рис. 1, b) также свидетельствуют о формировании существенно более мелких порошков. После 4 мин МА фазовый и количественный состав сохраняется; снижается уровень микронапряжений твердого раствора олова в меди, а размер его кристаллитов составляет более 100 нм (табл. 1). По сравнению с 2 мин МА частицы композита незначительно укрупняются.

После 8 мин МА фазовый состав практически не изменяется, количество твердого раствора олова в меди увеличивается на 2 %, а интерметаллического соединения Cu₉Al₄ – уменьшается до 10,2 мас. % (табл. 1). Размер частиц порошка увеличивается до 70–400 мкм, но остается значительно более мелким по сравнению с тройным твердым раствором алюминия и олова в меди в смеси Cu–12 мас. % Sn с 10 мас. % Cu₉Al₄ (рис. 1, d).

Таким образом, наиболее значительные структурные изменения в порошковых смесях механосинтезированной бронзы и интерметаллида Cu₉Al₄ происходят при 2 мин механической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице. Консолидацию таких порошков, модифицированных 10 и 20 мас. % Cu₉Al₄, проводили методом спекания под давлением.

Сплавы состава медь–олово характеризуются склонностью к неравновесной кристаллизации, что сужает область существования α -твердого раствора. Так, при значении предельной растворимости олова в меди 15,1 мас. %, однофазная структура твердого раствора формируется

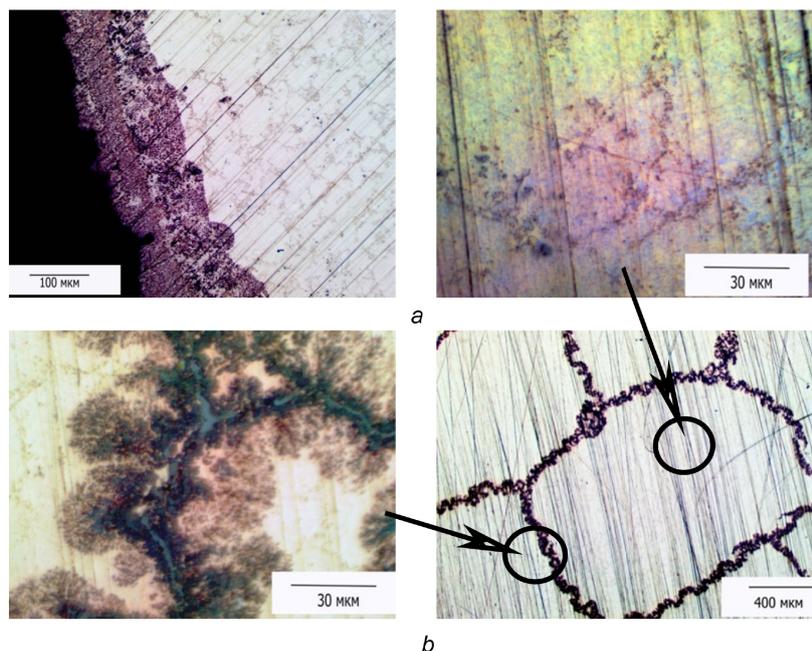


Рис. 2. Микроструктура сплавов на основе механокомпозитов смеси Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu_9Al_4 2 мин МА: *a* – после спекания; *b* – после отжига при 520 °C 1 ч

Fig. 2. Microstructure of alloys based on mechanocomposites of a mixture of Cu–12 wt. % Sn + 20 wt. % Cu_9Al_4 2 min MA: *a* – after sintering; *b* – after annealing at 520 °C for 1 hour

в бронзах с содержанием олова до 6–8 мас. %, а при повышении наблюдается образование эвтектоида ($\alpha + \delta$), где δ -фаза – $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ [13]. Применение для спекания механосинтезированных порошков бронз Cu–12 мас. % Sn позволяет расширить область твердого раствора и получить однофазный сплав с полным растворением олова в решетке меди, о чем свидетельствуют данные РСА $a_{\text{Cu}} = 0,3678$ нм. Используя эмпирическое правило Вегарда о линейной зависимости между параметрами кристаллической решетки сплава и концентрацией элементов, можно показать, что в решетке содержится олова 6,7 ат. %. Проведение отжига спеченного материала при $T = 520$ °C в течение 1 ч приводит к росту размеров кристаллитов L от 72 до 112 нм. Структура такой бронзы сохраняется однофазной и однородной, в то время как в сплаве бронзы БрОФ 10-1 после отжига в отдельных зернах и по границам зерен выпадают интерметаллические включения.

Модифицирование порошков механосинтезированной бронзы Cu–12 мас. % Sn частицами Cu_9Al_4 в количестве 10 и 20 мас. % при спекании приводит к частичному вытеснению интерметаллидов к свободной поверхности образца, что особенно явно наблюдается для порошков с более высоким их содержанием (рис. 2, *a*).

По данным РСА в обоих составах в процессе жидкофазного спекания интерметаллиды Cu_9Al_4 частично растворяются с формированием твердого раствора (параметр решетки $a_{\text{Cu}} = 0,3666$ нм) и образованием интерметаллида $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, что приводит к снижению их содержания в 2 раза (до 4 и 10 мас. % соответственно). Высокотемпературный отжиг при $T = 520$ °C меняет морфологию поверхности сплава с перераспределением фаз и образованием локальных тройных эвтектоидов и дендритов (рис. 2, *b*), что указывает на появление жидкой фазы. Образующиеся дендриты сплава состава Cu–12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu_9Al_4 формируют крупноячеистую сетку, но зерно является дисперсно-упрочненным. Размер кристаллитов твердого раствора на основе меди в сплавах после отжига уменьшается от 79 до 36 нм, а параметр решетки твердого раствора снижается до $a_{\text{Cu}} = 0,3655$ нм, что указывает на его распад с выделением упрочняющей фазы. Размер кристаллитов интерметаллида $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ при отжиге увеличивается от 43 до 62 нм, Cu_9Al_4 – от 23 до 28 нм.

Стоит отметить, что температура фазовых переходов и плавления интерметаллида Cu_9Al_4 выше 780 °C, а температура эвтектики составляет $T = 548$ °C. Можно предположить, что для

механосинтезированных порошков эвтектика образуется при более низкой температуре, чему могут способствовать особенности структуры механосинтезированного интерметаллида Cu_9Al_4 , такие как малый размер кристаллитов и обогащенные алюминием зернограничные области.

Для модифицированных материалов на основе механосинтезированной бронзы Cu –12 мас. % Sn с 10 и 20 мас. % Cu_9Al_4 исследованы физико-механические и триботехнические свойства до и после термической обработки в сравнении со сплавом бронзы БрОФ 10-1, полученным в одинаковых условиях. Так, сплавы на основе механосинтезированных порошков бронзы имеют микротвердость на 42 % выше относительно бронзы БрОФ 10-1 (табл. 2). Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu –12 мас. % Sn порошками интерметаллида в количестве 10–20 % приводит к упрочнению материала в 1,6–2,0 раза с сохранением высоких значений микротвердости и после отжига при 520 °С.

Т а б л и ц а 2. Механические и триботехнические характеристики образцов на основе бронзы

T a b l e 2. Mechanical and tribological characteristics of specimens based on bronze

Материал Material	Интенсивность изнашивания, мг/м Wear rate, mg/m	Коэффициент трения, f Friction coefficient, f	Микротвердость H_{μ} , МПа Microhardness H_{μ} , МПа
БрОФ 10-1	0,046	0,98–1,12	1372 ± 77
Cu –12 мас. % Sn	0,042	0,7–0,9	1473 ± 58
Cu –12 мас. % Sn , отжиг 520 °С	0,035	0,7–0,9	1321 ± 37
Cu –12 мас. % Sn + 10 мас. % Cu_9Al_4	0,030	0,6–0,7	2252 ± 67
Cu –12 мас. % Sn + 10 мас. % Cu_9Al_4 , отжиг 520 °С	0,026	0,6–0,7	2046
Cu –12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu_9Al_4	0,033	0,5	2732 ± 52
Cu –12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu_9Al_4 , отжиг 520 °С	0,029	0,5	2720

В связи с этим можно предположить, что модифицирование механосинтезированной бронзы снижает адгезионные взаимодействия в паре трения со сталью за счет повышения микротвердости материалов, что способствует снижению коэффициента трения в 1,4–2,0 раза. Также в формировании трибослоя и его устойчивости на медных сплавах могут играть роль и происходящие окислительные процессы [14]. Высокая адгезия и неоднородность поверхности приводят к постоянному обновлению контактной поверхности и ее окислению. Можно предположить, что микроструктурная модификация механосинтезированных бронз способствует снижению скорости изнашивания за счет повышения адгезионной и абразивной устойчивости формируемого защитного кислородсодержащего трибослоя.

Закключение. Механохимически синтезированная оловянная бронза модифицирована интерметаллидом Cu_9Al_4 в количестве 10 и 20 мас. %. Показано, что при 10 мас. % Cu_9Al_4 механохимически формируется тройной твердый раствор олова и алюминия в меди, а при 20 мас. % Cu_9Al_4 в продукте сохраняется интерметаллид Cu_9Al_4 и формируется твердый раствор олова в меди.

При спекании под давлением механохимически синтезированного порошка Cu –12 мас. % Sn интенсивность изнашивания незначительно меньше, чем у бронзы БрОФ 10-1, коэффициент трения снижается в 1,4 раза, однако диапазон разброса его значений достаточно широк $f = 0,7–0,9$. Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu –12 мас. % Sn интерметаллидом Cu_9Al_4 позволяет снизить изнашиваемость материала в 1,4–1,8 раза и значительно снизить коэффициент трения (в 2 раза). Стабильное значение коэффициента трения $f = 0,5$ достигается для состава Cu –12 мас. % Sn + 20 мас. % Cu_9Al_4 .

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № T20P-037) и РФФИ (проект № 20-53-00037).

Acknowledgements. The work has been sponsored by the BRFFR (project no. T20P-037) and the RFBR (project no. 20-53-00037).

Список использованных источников

1. Nadolski, M. The evaluation of mechanical properties of high-tin bronzes / M. Nadolski // Arch. Foundry Engineering. – 2017. – Vol. 17, N 1. – P. 127–130. <https://doi.org/10.1515/afe-2017-0023>
2. Wear resistance and electroconductivity in copper processed by severe plastic deformation / A. P. Zhilyaev [et al.] // Wear. – 2013. – Vol. 305, N 1–2. – P. 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.06.001>

3. Использование химического синтеза нанодисперсных модификаторов при индукционном нагреве шихты на основе порошков оловянных бронз для упрочнения и повышения триботехнических свойств наплавляемых покрытий / И. А. Сосновский [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2016. – № 3(84). – С. 111–116.
4. On some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze based composites reinforced with some aluminides microadditives / E. Feldshtein [et al.] // *Int. J. of Applied Mechanics and Engineering*. – 2017. – Vol. 22, N 2. – P. 293–302. <https://doi.org/10.1515/ijame-2017-0017>
5. Microstructure, properties and wear behaviors of $(\text{Ni}_3\text{Al})_p$ reinforced Cu matrix composites / Ī. Celikyurek [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 27, N 10. – P. 937–943. [https://doi.org/10.1016/s1005-0302\(11\)60167-9](https://doi.org/10.1016/s1005-0302(11)60167-9)
6. Interaction between $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ metallic glass and aluminum during spark plasma sintering / D. V. Dudina [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* – 2021. – Vol. 799. – Art. 140165. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140165>
7. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов. – Новосибирск, 2008. – 167 с.
8. Grigorieva, T. F. Mechanochemical synthesis of nanocomposites / T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, N. Z. Lyakhov // *J. Nanoparticle Research*. – 2003. – Vol. 5, N 5–6. – P. 439–453. <https://doi.org/10.1023/b:nano.0000006093.26430.3b>
9. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроннолучевого спекания / Т. Ф. Григорьева [и др.] // *Физика металлов и металлургия*. – 2021. – Т. 122, № 7. – С. 729–736.
10. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск, 1986. – 302 с.
11. Караваев, М. Г. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением / М. Г. Караваев, В. А. Кукареко // *Надежность машин и технических систем: тр. Междунар. науч.-техн. конф.* – Минск, 2001. – Т. 2. – С. 37–39.
12. Коростелева, Е. Н. Формирование структуры и механические свойства спеченной алюминиевой бронзы / Е. Н. Коростелева. – Томск, 2000. – 218 с.
13. Saunders, N. The Cu–Sn (copper-tin) system / N. Saunders, A. P. Miodownik // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1990. – Vol. 11, N 3. – P. 278–287. <https://doi.org/10.1007/bf03029299>
14. Moharami, A. Improving the dry sliding-wear resistance of as-cast Cu-10Sn-1P alloy through accumulative back extrusion (ABE) process / A. Moharami // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9, N 5. – P. 10091–10099. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.022>

References

1. Nadolski M. The evaluation of mechanical properties of high-tin bronzes. *Archives of Foundry Engineering*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 127–130. <https://doi.org/10.1515/afe-2017-0023>
2. Zhilyaev A. P., Shakhova I., Belyakov A., Kaibyshev R., Langdon T. G. Wear resistance and electroconductivity in copper processed by severe plastic deformation. *Wear*, 2013, vol. 305, no. 1–2, pp. 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.06.001>
3. Sosnovsky I. A., Kuznechik O. O., Golodok R. P., Belyavin K. E. Use of chemical synthesis of nanodisperse modifiers at induction heating of furnace charge on the basis of powders tin bronze for hardening and increase of tribotechnical properties of the fuse-on coverings. *Lit'e metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2016, no. 3(84), pp. 111–116 (in Russian).
4. Feldshtein E., Kielek P., Kielek T., Dyachkova L., Letsko A. On some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze based composites reinforced with some aluminides microadditives. *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*, 2017, vol. 22, no. 2, pp. 293–302. <https://doi.org/10.1515/ijame-2017-0017>
5. Celikyurek Ī., Korpe N. O., Olcer T., Galer R. Microstructure, properties and wear behaviors of $(\text{Ni}_3\text{Al})_p$ reinforced Cu matrix composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, vol. 27, no. 10, pp. 937–943. [https://doi.org/10.1016/s1005-0302\(11\)60167-9](https://doi.org/10.1016/s1005-0302(11)60167-9)
6. Dudina D. V., Bokhonov B. B., Batraev I. S., Amirastanov Y. N., Ukhina A. V., Kuchumova I. D., Legan M. A., Novoselov A. N., Gerasimov K. B., Bataev I. A., Georgarakis K., Koga G. Y., Guo Y., Botta W. J., Jorge A. M. Interaction between $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ metallic glass and aluminum during spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 799, art. 140165. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140165>
7. Grigor'eva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. *Mechanochemical synthesis in metallic systems*. Novosibirsk, 2008. 167 p. (in Russian).
8. Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. Mechanochemical synthesis of nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, vol. 5, no. 5–6, pp. 439–453. <https://doi.org/10.1023/b:nano.0000006093.26430.3b>
9. Grigorieva T. F., Dudina D. V., Vosmerikov S. V., Devyatkina E. T., Udalova T. A., Lyakhov N. Z., Petrova S. A., Kovaleva S. A., Batraev I. S., Kiseleva T. Y., Zholudev S. I., Polyakov S. N. Mechanochemical synthesis of Cu–Al alloyed powders and their consolidation by spark plasma sintering. *Physics of Metals and Metallography*, 2021, vol. 122, no. 7, pp. 681–687. <https://doi.org/10.1134/s0031918x21070024>
10. Avvakumov E. G. *Mechanical methods of activation of chemical processes*. Novosibirsk, 1986. 302 p. (in Russian).
11. Karavaev M. G., Kukareko V. A. Automated reciprocating tribometer. *Nadezhnost' mashin i tekhnicheskikh sistem: Trudy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii. T. 1* [Reliability of machines and technical systems: Proceedings of the International scientific and technical conference. Vol. 1]. Minsk, 2001, pp. 37–39 (in Russian).

12. Korosteleva E. N. *Structure Formation and Mechanical Properties of Sintered Aluminum Bronze*. Tomsk, 2000. 218 p. (in Russian).

13. Saunders N., Miodownik A. P. The Cu–Sn (copper-tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, no. 3, pp. 278–287. <https://doi.org/10.1007/bf03029299>

14. Moharami A. Improving the dry sliding-wear resistance of as-cast Cu-10Sn-1P alloy through accumulative back extrusion (ABE) process. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, no. 5, pp. 10091–10099. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.022>

Информация об авторах

Витязь Петр Александрович – академик, д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vityaz@prezidium.bas-net.by.

Григорьева Татьяна Федоровна – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: grig@solid.nsc.ru.

Жорник Виктор Иванович – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhornikv@gmail.com.

Ковалева Светлана Анатольевна – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetakov2021@gmail.com.

Квашнин Вячеслав Игоревич – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт гидродинамики им. Лаврентьева СО РАН (пр. Лаврентьева, 15, 630090, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: slava.kvashnin@mail.ru.

Петрова Софья Александровна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт металлургии УрО РАН (ул. Амундсена, 101, 620016, Екатеринбург, Российская Федерация). E-mail: danaus@mail.ru.

Десяткина Евгения Тимофеевна – науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: devyatkina@solid.nsc.ru.

Восмериков Сергей Владимирович – науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru.

Веремей Илья Сергеевич – техник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: stetarium@gmail.com.

Ляхов Николай Захарович – академик, д-р хим. наук, науч. руководитель Института. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630090, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru.

Information about the authors

Vityaz Pyotr A. – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Chief Researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vityaz@prezidium.bas-net.by.

Grigoreva Tatiana F. – D. Sc. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630090, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: grig@solid.nsc.ru.

Zhornik Viktor I. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhornikv@gmail.com.

Kovaliova Svetlana A. – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetakov2021@gmail.com.

Kvashnin Vyacheslav I. – Junior Researcher. M. A. Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the SB of the RAS (15, Lavrentyev Ave., 630090, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: slava.kvashnin@mail.ru.

Petrova Sofia A. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Institute of Metallurgy of the UB of the RAS (101, Amundsen Str., 620016, Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: danaus@mail.ru.

Devyatkina Evgeniya T. – Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630090, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: devyatkina@solid.nsc.ru.

Vosmerikov Sergey V. – Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630090, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru.

Veremey Ilya S. – Technician. Joint United Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stetarium@gmail.com.

Lyakhov Nikolay Z. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Scientific Supervisor of the Institute. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630090, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru.