

УДК 544.015+621.762.01

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ОЛОВЯННЫХ БРОНЗ И СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ¹

©2023 г. Т.Ф. Григорьева^{1*}, С.А. Ковалёва^{2*}, В.И. Жорник^{2*}, Е.Т. Девяткина^{1*},
С.В. Восмерилов^{1*}, П.А. Витязь^{2*}, Н.З. Ляхов^{1*,3*}

^{1*}Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

E-mail: grig@solid.nsc.ru

^{2*}Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск

E-mail: svetakov2021@gmail.com

^{3*}Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,
Новосибирск

E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 17 июня 2022 г.

После доработки 29 сентября 2022 г. принята к публикации 5 октября 2022 г.

Приведены результаты исследований структурно-фазового состояния порошковой смеси меди и олова ($X = 12\text{—}20$ мас. % Sn) после ее высокоэнергетической механической обработки в планетарной шаровой мельнице. Рассмотрены эффекты механохимического синтеза формируемых композитов при спекании и особенности структуры спеченных бронз. Показаны взаимосвязь содержания олова с образованием зернограницных сегрегаций и влияние последних на свойства материалов. Так, увеличение содержания олова способствует ускорению зернограницных взаимодействий, снижению скорости объемной диффузии с последующим формированием пересыщенных объемных и зернограницных твердых растворов. Для состава смеси, содержащей 18—20 мас. % Sn, при механохимическом синтезе достигается зернограницное пересыщение оловом более чем в 2 раза, что способствует дисперсионному упрочнению получаемых из такого порошка спеченных материалов и обеспечивает их микротвердость в пределах 2,1—3,0 ГПа в температурном диапазоне 20—800 °C.

Ключевые слова: медь; олово; оловянная бронза; механохимический синтез; механокомпозиты; спекание под давлением; дисперсионное упрочнение.

Порошковые материалы на основе бронз получили широкое применение для изготовления ряда конструктивных изделий, деталей узлов трения и др. благодаря оптимальному сочетанию их высокой коррозионной стойкости, физико-механических, триботехнических свойств и технологичности. Для повышения термостойкости, прочности и износостойкости бронзовых материалов применяют методы дисперсного упрочнения частицами тугоплавких соединений (оксиды, карбиды, бориды и др.), в том числе и наноразмерных [1, 2], с получением металломатричной структуры, а также интерметаллических [3, 4], в том числе формирующихся в жид-

ком состоянии [5], или твердых растворов [6]. Так, модифицирование порошковой смеси меди и олова механохимически синтезированным твердым раствором олова в меди позволяет повысить изнашиваемость получаемого материала и его микротвердость в 1,8—2 раза при сниженных технологических параметрах спекания материала [6]. Особое внимание при этом уделяется смачиваемости и равномерному распределению упрочняющих частиц в структуре, что вместе с их количеством, дисперсностью и морфологией оказывает значительное влияние на эксплуатационные свойства сплавов.

Другой подход, позволяющий реализовать упрочнение материалов, связан с получением пересыщенных твердых растворов и иницированием последующего дисперсионного упрочнения выделяемыми интерметалли-

¹Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№121032500062-4) и ОИМ НАН Беларуси (№ГР 20210803).

дами [7]. Эффект упрочнения материала и термическая устойчивость структуры напрямую зависят от степени пересыщения твердого раствора, определяющей количество включений. Реализация подобного механизма упрочнения в медных сплавах достигается стандартной обработкой путем закалки на пересыщенный твердый раствор от 780 °С с последующим старением при 310—350 °С, при котором происходит распад пересыщенного твердого раствора. В качестве легирующих компонентов применяют системы, образующие равновесные твердые растворы с ограниченной растворимостью или практически нерастворимые, для которых растворимость компонентов уменьшается с понижением температуры.

Для медно-оловянных составов закалкой от 400 °С удастся получить твердые растворы с предельным содержанием олова X не более 7,7 [8] — 8 ат.% [9]. В равновесном же состоянии при содержании олова более 6—8 мас.% (3,3—4,5 ат.%) в структуре сплавов формируется уже эвтектид ($\alpha(\text{Cu}(\text{Sn})) + \delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$).

Согласно равновесной диаграмме состояния Cu-Sn [9] при $t = 550$ °С максимальная растворимость олова в меди $X = 9,1$ ат.% (период решетки твердого раствора $a_{\text{Cu}(\text{Sn})} = 0,37046$ нм), при 700 °С $X = 8,7$ ат.%, или 15,10 мас.% ($a_{\text{Cu}(\text{Sn})} = 0,3695$ нм), а при 250 °С значение X снижается до 5,7 ат.%. В диапазоне температур 350—520 °С кривая растворимости олова в меди имеет ретроградный характер. В системе образуются фазы $\delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$, $\xi(\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3)$, $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$, $\eta(\text{Cu}_{6,26}\text{Sn}_5)$ [8, 9]. При температурах 798, 755 и 415 °С образуются соответственно фазы β , γ и η по перитектическим реакциям. С понижением температуры фаза δ распадается, процесс протекает чрезвычайно медленно. Фаза ε в сплавах, содержащих до 20 мас.% Sn, практически отсутствует. Твердая и хрупкая фаза $\delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$ — продукт распада ОЦК фазы Cu_3Sn при температуре 520 °С. Распад фазы δ на $\alpha + \varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ начинается при температуре 350 °С с границами гомогенности 25,7—27,5 ат.%, или 39,2—41,0 мас.% Sn.

Один из методов, позволяющих устранить сегрегацию и повысить растворимость элементов в твердых растворах, — механохимический синтез (МХС) осуществляется в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах [10]. В условиях ударно-сдвигового на-

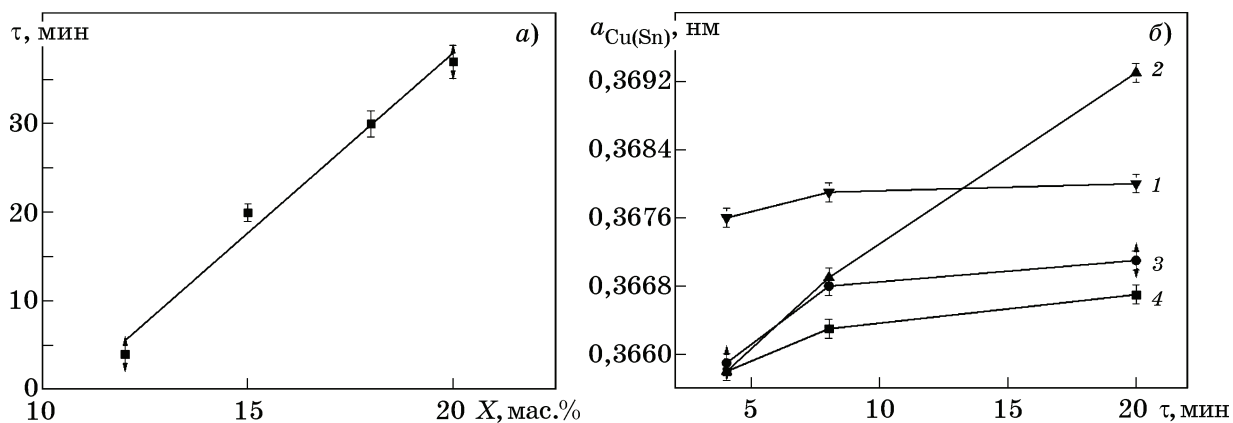
гружения определяющую роль в формировании структуры и свойств играют зернограничные процессы [11], скорость которых зависит от соотношения компонентов, их локального распределения и длительности синтеза.

Цель данной работы — изучение влияния состава смеси порошков Cu+XSn ($X=12$ —20 мас.%) на структуру и свойства механоконпозитов и сплавов на их основе.

Материалы и методы исследования. Для синтеза высокодисперсной оловянной бронзы использовали двойные смеси порошков меди ПМС-1 (ГОСТ 4960—75) и олова ПОЭ (ГОСТ 9723—73) с грануляцией 20—40 мкм, в которых содержание олова составляло 12, 15, 18 и 20 мас.%, или 6,8; 8,6; 10,5 и 11,8 ат.% соответственно. Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в среде аргона (диаметр шаров 5 мм, масса шаров 200 г, навеска образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 1000 мин⁻¹). Длительность обработки составляла от 40 с до 30 мин.

Для компактирования порошков использовали прессовую установку ДО-138Б, процесс вели в графитовых нагревателях по режимам, обеспечивающим твердофазное спекание (при давлении $p=2$ ГПа и температуре $t=750$ —770 °С с изотермической выдержкой 15 с), а также спекание через расплав (при $p=20$ МПа и температуре $t=950$ °С с выдержкой 30 мин). Получали цилиндрические образцы диаметром 10, высотой 8 мм. Их отжиг проводили в высокотемпературной вакуумной печи СНВГ4/22 (ВНИИЭТО) при температурах 250, 350, 520 и 800 °С с выдержкой 1 ч.

Рентгенодифракционные исследования МХС оловянных бронз выполнены на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с использованием базы данных PDF-2. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен с расчетом и уточнением профильных и структурных параметров для полнопрофильных дифрактограмм. Исследования микроструктурных характеристик (размер кристаллитов L , микронапряжения e) проведены с использованием методологии «double Voight» [12]. Для разделения вкладов в уширение пиков от размера кристаллитов L использована функция Лоренца, от микронапряжений e — функция Гаусса.



Фиг. 1. Зависимости: *a* — длительности синтеза τ однофазного твердого раствора от содержания олова X в смеси; *b* — периода решетки твердого раствора $\text{Cu}(\text{Sn})$ $a_{\text{Cu}(\text{Sn})}$ от длительности синтеза τ и содержания олова X , ат. %: 1 — 6,8; 2 — 8,7; 3 — 10,5; 4 — 11,8

Концентрационное перераспределение исходного количества олова X в объеме зерен формируемого твердого раствора (X_g) и межзеренных границах (X_b) в зависимости от размера кристаллитов L и толщины зернограницного слоя l оценивали в соответствии с законом сохранения массы вещества [13]:

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

где $f_b = 1 - \left(\frac{L-l}{L}\right)^3$; $f_g = (1 - f_b)$ — объемные доли межзеренных границ и зерен соответственно. Содержание олова в зерне X_g твердого раствора $\alpha(\text{Cu}(\text{Sn}))$ оценивали, используя эмпирическое правило Вегарда о линейной зависимости между параметрами кристаллической решетки сплава и содержанием элементов.

Измерение микротвердости по Виккерсу ($HV_{0,2}$) проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1,96 Н. Триботехнические свойства оценивали на автоматизированном трибометре АТВП по схеме возвратно-поступательного перемещения образца [14] в условиях сухого трения по пластине закаленной углеродистой стали У8. Средняя скорость перемещения образца 0,1 м/с, нагрузка $P=1,5$ МПа. Интенсивность изнашивания I_q определяли как отношение потери массы к пути трения.

Результаты исследований и их обсуждение. По данным РФА механохимическое взаимодействие порошков меди и олова протекает с образованием однофазного продукта — наноструктурированного твердого раствора в диапазоне содержания олова в порошковой смеси $X=12\text{—}20$ мас. %. Скорость

механохимического формирования твердого раствора линейно зависит от содержания олова (фиг. 1, *a*).

Так, при $X=12$ мас. % Sn формирование однофазного твердого раствора с полным растворением олова в решетке меди ($X_g=6,8$ ат. %) происходит за время обработки $\tau=4$ мин, в то время как для составов $X=18\text{—}20$ мас. % Sn и при $\tau=20$ мин в порошках после МХС наряду с твердым раствором содержится фаза меди $\text{Cu}(\text{Sn})/\text{Cu}$ и для получения однофазного продукта длительность обработки необходимо увеличивать до 30—40 мин. При $\tau=20$ мин достигается размер кристаллитов L твердого раствора в диапазоне 14—17 нм (табл. 1). Размер кристаллитов механокомпозиов, содержащих 12 мас. % Sn, с увеличением длительности МХС от 4 до 20 мин возрастает, что может быть связано с рекристаллизацией.

Увеличение содержания олова в смеси от 15 до 20 мас. % приводит к снижению параметров решетки формируемого твердого раствора при $\tau=20$ мин МХС (фиг. 1, *b*), что свидетельствует об уменьшении растворимости

Таблица 1

Данные РСА фазы $\alpha(\text{Cu}(\text{Sn}))$ для композиов, полученных механохимическим синтезом смеси порошков $\text{Cu}+X\text{Sn}$ в течение $\tau=20$ мин

X , мас. %	$a_{\text{Cu}(\text{Sn})}$, нм	L , нм	e , %	X_g , ат. %	X_b , ат. %
12	0,3679	84	0,190	6,8	6,8
15	0,3695	14	1,312	8,4	9,5
18	0,3679	11	1,999	6,8	20,5
20	0,3667	15	0,999	5,5	28,7

олова в объеме зерна твердого раствора с 8,4 до 5,5 ат. % (см. табл.1) и его распределении в зернограницных областях. Определяемые в соответствии с закономерностью (1) значения содержаний растворенного вещества в межзеренных границах (X_b) превышают предельное значение растворимости олова $X = 8,7$ ат. % в 2,6—3,3 раза.

В работах [15—17] для систем с ограниченной растворимостью и химическими соединениями предложена двухфазная модель строения зернограницных областей, согласно которой в границе зерна могут образовываться ассоциаты с атомной конфигурацией, близкой к составу фазы в зерне, согласно фазовой диаграмме в равновесии. Полагают, что, если концентрация достигает предела растворимости (X), то образуются ассоциаты состава $X_c = X_b - X$. В результате структура представляет собой квазиатомную смесь двух компонентов в виде твердых растворов с постоянной концентрацией на уровне предела растворимости X и состава X_c , содержащего ассоциаты химического соединения. Таким образом, можно предположить, что высокооловянные механокомпозиты бронз имеют структуру объемного твердого раствора и зернограницного пересыщенного твердого раствора, содержащего упорядоченные ассоциаты по типу $\delta(\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11})$.

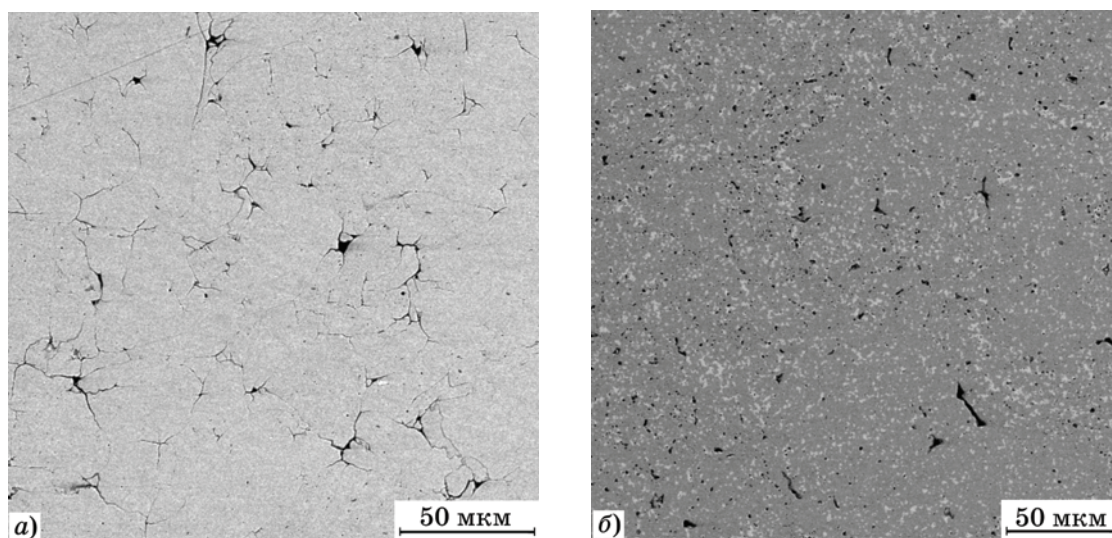
Образование такой структуры указывает на диффузионный механизм зернограницных взаимодействий. Различия в интенсивности диффузионных процессов вдоль границ и из границ в объем зерна приводят к

образованию пересыщенных граничных слоев. Увеличение концентрации зернограницных сегрегаций, в свою очередь, приводит к повышению степени упорядочения, определяемой количеством ассоциатов, и снижению интенсивности диффузионных процессов [18], что, например, в случае высокооловянных составов объясняет синтез твердого раствора с низким содержанием олова X_g в объеме зерен.

Структура зернограницных слоев оказывает влияние на физико-механические и технологические свойства порошков. В частности, при спекании МХС бронз с $X=12—15$ мас. % Sn формируется плотная структура. Порошки, содержащие 18—20 мас. % Sn, хуже консолидируются, и при жидкофазном спекании величина пористости в них достигает 5—8 % (фиг. 2, а).

Стоит отметить, что как при твердофазном, так и при жидкофазном спекании порошков с $X=15—20$ мас. % Sn формируются наноструктурированные сплавы с размером кристаллитов 14—20 нм. При жидкофазном спекании образуются объемный предельно насыщенный ($X_g=8,7$ ат. %, табл. 2) и зернограницные пересыщенные (до $X_b=20$ ат. %) твердые растворы, а при твердофазном — сохраняется структура механокомпозита.

После низкотемпературного отжига сплавов, полученных жидкофазным спеканием, наблюдается распад объемного твердого раствора с уменьшением периода решетки (табл. 2), что приводит к повышению микротвердости (фиг. 3, а). После отжига при

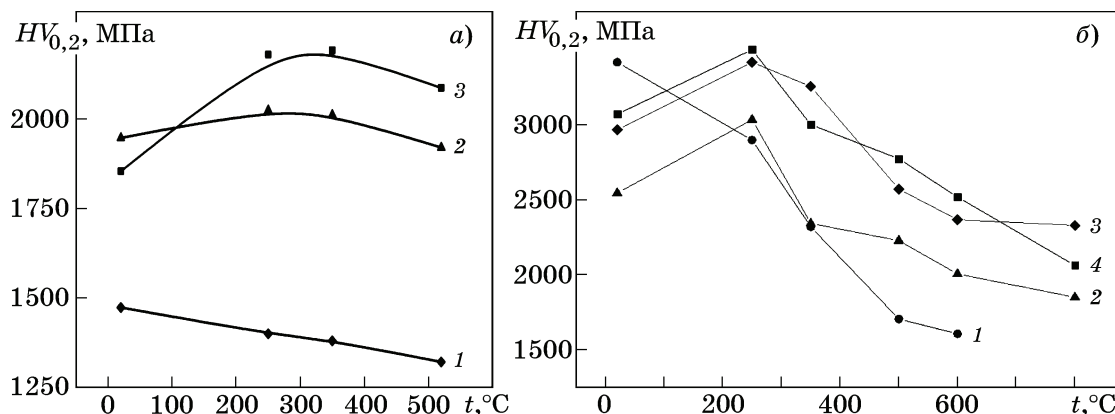


Фиг.2. Структура (СЭМ) МХС бронзы Cu-18 мас. % Sn после жидкофазного спекания (а) и последующего отжига при 520 °С (б)

Таблица 2

Рентгеноструктурные параметры МХС бронз, полученных жидкофазным спеканием, до и после отжига при 350 и 520 °С

Параметр	12 мас.% Sn			15 мас.% Sn			18 мас.% Sn		
	20 °С	350 °С	520 °С	20 °С	350 °С	520 °С	20 °С	350 °С	520 °С
$a_{\text{Cu(Sn)}}$, нм	0,3679	0,3678	0,3678	0,3696	0,3683	0,3699	0,3698	0,3669	0,3691
L , нм	74	97	112	20	63	85	17	37	68
e , %	0,611	0,542	0,324	0,557	0,788	0,259	0,797	0,9365	0,209
X_g , ат. %	6,8	6,7	6,7	8,5	7,2	8,8	8,7	5,7	8,0



Фиг.3. Микротвердость $HV_{0,2}$ МХС бронз в зависимости от температуры t отжига: а — жидкофазное спекание (X , мас. %: 1 — 12; 2 — 15; 3 — 18); б — твердофазное спекание (X , мас. %: 1 — 12; 2 — 15; 3 — 18; 4 — 20)

520 °С концентрация олова X_g повышается до 8,0—8,8 ат. %; такой материал является дисперсионно-твердеющим (фиг. 2, б). Увеличение содержания олова с 18 до 20 мас. % способствует более интенсивной коагуляции интерметаллидов, что сопровождается их укрупнением и снижением микротвердости. Аналогичная зависимость наблюдается и для сплавов после твердофазного спекания (фиг. 3, б, табл. 3). Микротвердость сплава, содержащего 12 мас. % Sn, после твердофазного спекания достигает значений $HV_{0,2} = 3400$ МПа, однако при нагревании микротвердость снижается до 1500 МПа: это результат ин-

Таблица 3

Рентгеноструктурные параметры фазы $\alpha(\text{Cu(Sn)})$ МХС бронз, полученных твердофазным спеканием, до и после отжига при 250 и 600 °С

t , °С	Микронапряжение e , %		Размер кристаллитов L , нм	
	12 мас.% Sn	18 мас.% Sn	12 мас.% Sn	18 мас.% Sn
20	1,62	1,10	15	17
250	0,42	0,82	24	17
600	0,0001	0,02	138	31

Таблица 4

Триботехнические характеристики образцов МХС бронз, полученных жидко- и твердофазным* спеканием

Бронза	Интенсивность изнашивания, мг/м	Коэффициент трения	Микротвердость $HV_{0,2}$, МПа
БрОФ 10-1	0,046	0,98—1,12	1372±77
Cu-20 мас.% Sn	0,023	0,8—0,9	1856±52
Cu-18 мас.% Sn	0,026	0,8—0,9	2085±36
Cu-12 мас.% Sn	0,042	0,7—0,9	1473±58
Cu-20 мас.% Sn*	0,010	0,7—0,8	3020±21

тенсивной рекристаллизации (фиг. 3). Отжиг при 800 °С полученных твердофазным спеканием сплавов при $X=15\text{—}20$ мас.% Sn приводит к снижению микротвердости до $HV_{0,2} = 2000\text{—}2300$ МПа (фиг. 3, б). Для сплава, содержащего 18 мас.% Sn, полученного жидкофазным спеканием, высокотемпературный отжиг приводит к повышению микротвердости до $HV_{0,2} = 2085\pm 36$ МПа.

По данным триботехнических испытаний (табл. 4) высокооловянные сплавы типа МХС бронз обладают повышенной износостойкостью. Показатели интенсивности изнашивания относительно бронзы БрОФ 10-1 ниже более чем в 2 раза. Адгезионный износ МХС бронз также более низкий, благодаря чему коэффициент трения снижается в 1,4 раза.

Выводы. 1. Механохимическим синтезом могут быть получены однофазные порошки наноструктурированных твердых растворов системы Cu-Sn в диапазоне содержания олова 6,8—11,8 ат.% с повышенной растворимостью олова в меди до 8,7 ат.% без закалки, что позволяет реализовать дисперсионное упрочнение сплава при дальнейшей термической обработке. В составах с исходным содержанием олова >8,7 ат.% повышение растворимости достигается благодаря образованию зернограничного пересыщенного твердого раствора.

2. Наибольшее упрочнение сплавов получено при использовании механокомпозигов пересыщенных твердых растворов Cu-18 мас.% Sn, обеспечивающих микротвердость на уровне $HV_{0,2} = 1,8\text{—}2,5$ ГПа. По данным триботехнических испытаний износостойкость сплавов на основе механосинтезированной бронзы в условиях сухого трения повышается более чем в 2 раза относительно сплава БрОФ 10-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das, D. Synthesis of bulk nano- Al_2O_3 dispersed Cu-matrix composite using ball milled precursor / D. Das, A. Samanta, P.P. Chattopadhyay // Mater. Manuf. Proc. 2007. V.22. №4. P. 516—524.
2. Akhtar, F. Microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and wear behavior of high volume TiC reinforced Cu-matrix composites / F. Akhtar, S.J. Askari, K.A. Shah, X. Du, S. Guo // Mater. Charact. 2022. V. 60. №4. P. 327—336.
3. Feldshtein, E. On some mechanical properties and wear behavior of sintered bronze based composites reinforced with some aluminides microadditives / E. Feldshtein, P. Kielek, T. Kielek, L. Dyachkova, A. Letsko. // Intern. J. Appl. Mech. Eng. 2017. V.22. №2. P.293—302.

4. Celikyurek, I. Microstructure, properties and wear behaviors of $(Ni_3Al)_p$ reinforced Cu matrix composites / I. Celikyurek, N.O. Korpe, T. Olcer, R. Galer // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. №10. P. 937—943.
5. Христенко, В.В. Перспективные методы дисперсного упрочнения сплавов на основе меди для изготовления электродов контактной сварки / В.В. Христенко, Б.А. Кириевский. // Наука та інновації. 2005. Т. 1. №6. С. 84—90.
6. Grigoreva, T.F. Copper-tin materials for tribotechnical purposes / T.F. Grigoreva, S.A. Kovaleva, V.I. Zhornik, S.V. Vosmerikov, P.A. Vityaz, N.Z. Lyakhov // Inorgan. Mater. : Appl. Res. 2020. V.11. №3. P.744—749.
7. Мартин, Дж. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов / Дж. Мартин ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1983. 167 с.
8. Saunders, N. The Cu-Sn (copper-tin) system / N. Saunders, A.P. Miodownik // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. №11. P. 278—287.
9. Furtauer, S. The Cu-Sn phase diagram. Pt.I: New experimental results / S. Furtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // Intermetallics. 2013. V. 34. P. 142—147.
10. Lyakhov, N. Nanosized mechanocomposites and solid solution in immiscible metal systems / N. Lyakhov, T. Grigorieva, A. Barinova, S. Lomayeva, E. Yelsukov, A. Ulyanov // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. №16—17. P. 5421—5423.
11. 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. V. 15—16. P.209—214.
12. Balzar, B. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar // Microstructure analysis from diffraction; ed. R.L. Snyder, H.J. Bunge, J. Fiala. — [S.l.] : Intern. Union of Crystallography, 1999. 44 p.
13. Andrievski, R.A. Review of thermal stability of nanomaterials / R.A. Andrievski // J. Mater. Sci. 2014. №49. P. 1449—1460.
14. Караваев, М.Г. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением / М.Г. Караваев, В.А. Кукареко // Надежность машин и технических систем. 2001. Т. 1. С. 37—39.
15. Смирнов, А.Н. Параметры зернограничной сегрегации и характеристики объемных фаз в бинарных системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / А.Н. Смирнов // Изв. Челяб. науч. центра. Физич. химия и технол. неорганич. матер. 2005. Вып. 1. №27. С. 41—45.
16. Клингер, Л. Модель зернограничной сегрегации в системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / Л. Клингер, Б.С. Бокштейн, А.О. Родин // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2012. Т. 55. №1. С. 38—40.
17. Cantwell, P.R. Grain boundary complexions / P.R. Cantwell, Ming Tang, Shen J. Dillon, Jian Luo, G.S. Rohrer, M.P. Harmer // Acta Materialia. 2014. V.62. P. 1—48.
18. Grain boundary diffusion and grain boundary segregation / Ed. B. Bokstein, N. Balandina. — [S.l.] : Scitec Publ. Ltd., 1998. 276 p.