

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ МЕДЬ-ОЛОВО НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

В. И. Жорник¹, С. А. Ковалёва², Т. Ф. Григорьева³

¹ Д. т. н., профессор, начальник отделения технологий машиностроения и металлургии – заведующий лаборатории наноструктурных и сверхтвёрдых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: zhornikv@gmail.com

² Старший научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвёрдых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: sveta_kovaleva@tut.by

³ Д. х. н., ведущий научный сотрудник Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Реферат

Приведены результаты рентгенографических исследований эволюции структурно-фазового состояния композитов, формируемых при механическом сплавлении порошков состава Cu+xSn в концентрационном диапазоне $x = 12\text{--}20$ масс.%. Рассмотрено влияние концентрации и распределения легирующего элемента с формированием зернограницных сегрегаций на стабилизацию структуры и свойств спеченных материалов на основе механоактивированных порошков состава Cu+xSn. Показано, что при термобарическом спекании материалы на основе механоактивированных композитов состава Cu+xSn сохраняют наноразмерность структуры и характеризуются высокими значениями микротвёрдости (до ~3 ГПа). Для состава $x = 18\text{--}20$ масс.% концентрация легирующего элемента в зернограницных сегрегациях превышает значение предельной его растворимости более, чем в 2 раза. Спеченные материалы на основе механоактивированных порошков с содержанием олова 18–20 масс.% имеют характерный рост микротвёрдости при температуре их отжига выше 250 °С, что, возможно, связано с выпадением дисперсных частиц интерметаллида $\epsilon\text{Cu}_3\text{Sn}$. Микротвёрдость такого материала, например, после отжига при температуре 700 °С находится на уровне 2,5 Гпа.

Ключевые слова: механоактивация, сплав медь-олово, зернограницные сегрегации, спекание, отжиг, дисперсионное упрочнение, микротвёрдость.

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION COMPOSITION OF THE COPPER-TIN POWDERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITES

V. I. Zhornik, S. A. Kovaleva, T. F. Grigorieva

Abstract

The results of the X-ray diffraction studies of the evolution of the structural-phase state of the composites formed by the mechanical alloying of powders of the composition Cu + xSn in the concentration range $x = 12\text{--}20$ wt.% are presented. The influence of the concentration and distribution of the alloying element with the formation of grain-boundary segregations on the stabilization of the structure and properties of sintered materials based on the mechanically activated powders of the composition Cu + xSn is considered. It is shown that, the materials based on the mechanically activated composites of composition Cu + xSn retain the nanosized structure during thermobaric sintering and they are characterized by high values of microhardness (up to ~3 GPa). The concentration of the alloying element in grain-boundary segregations exceeds the value of its limiting solubility by more than 2 times for the composition $x = 18\text{--}20$ wt.%. The sintered materials based on the mechanically activated powders with a tin content of 18–20 wt.% have the characteristic increase of the microhardness at the annealing temperature above 250 °C, that may be related to the formation of the dispersed particles of $\epsilon\text{Cu}_3\text{Sn}$ intermetallic compound. The microhardness of such material, for example, after annealing at the temperature of 700 °C is at the level of 2.5 GPa.

Keywords: mechanical activation, copper-tin alloy, grain boundary segregations, sintering, annealing, dispersed hardening, microhardness.

Введение

Порошковые сплавы общего назначения на основе бронз получили широкое распространение благодаря оптимальному сочетанию коррозионных, физико-механических и эксплуатационных свойств для изготовления ряда конструкционных изделий, деталей узлов трения, материалов связок для режущего, абразивного инструмента и т. д. [1–3]. Наиболее широко применяемые в производстве литейные марки оловянных бронз содержат до 11 % олова [4]. Для изготовления спеченных деталей методами порошковой металлургии используются составы с содержанием олова до 20 %.

Эти сплавы характеризуются склонностью к неравновесной кристаллизации, что сужает область существования α -твёрдого раствора. При том, что предельная растворимость олова в меди составляет 15,10 масс.%, однофазная структура (α -твёрдый раствор) формируется при содержании олова в бронзах, полученных по традиционным технологиям, до 6–8 %, а при большем его содержании наблюдается образование эвтектоида ($\alpha+\delta$), где δ -фаза – $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ [5]. Высокая твердость и хрупкость интерметаллида при высоком его содержании в структуре бронз вызывает резкое снижение их пластичности, а при нагреве до 350 °С происходит интенсивная рекристаллизация. Морфология, размер и дисперсность включений эвтектоида оказывает существенное влияние на механические свойства бронз. Формирование изделий из порошков бронзы методами спекания через жидкую фазу имеет ряд недостатков, связанных с высокой

степенью ликвации в системе медь-олово и высокой степенью гетерогенности. При эксплуатации оловянных бронз в условиях повышенных температур свойства материала зачастую деградируют за счет рекристаллизации, структурной релаксации и фазовых превращений [4], что существенно ограничивает области их применения.

Задача повышения износостойкости и прочности оловянных бронз, работающих в условиях высоких удельных механических и тепловых нагрузок, возникающих при эксплуатации машин и механизмов в экстремальных условиях, приводит к необходимости разработки новых подходов к формированию структуры бронз [6]. Основной тенденцией в создании металлических материалов с высоким уровнем физико-механических свойств является создание композитов с нано- и микрокристаллической структурой [7–9]. Высокий уровень стабильности структурно-фазового состояния и свойств наноструктурных композиционных материалов может быть обеспечен как путем правильного подбора компонентного состава, так и за счет применения подходящих методов их получения [10, 11].

Одним из перспективных методов получения порошков наноструктурных композитов является механохимический синтез (МХС) или механическое сплавление (МС) группы методов твердофазного деформационного синтеза, осуществляемых в высокоэнергетических механореакторах типа планетарной шаровой мельницы [12]. Реализуемые условия ударно-сдвиговых воздействий приводят к интенсификации различных физических процессов в материалах, что способ-

связано с изменением структурного состояния компонентов, так и протеканию химических реакций на границе раздела их фаз.

Композиционный состав, строение и свойства композитов определяются, в основном, концентрационным соотношением компонентов, скоростью их механохимического взаимодействия и длительностью синтеза. При этом формирование сегрегационного слоя будет обусловлено локальным изменением свойств на межфазных границах и перераспределением атомов между объемом и приграничным слоем.

Целью данной работы является изучение механохимического взаимодействия в системе медь-олово и влияния концентрационного состава на характер его распределения в процессе механоактивации компонентов и стабилизацию структуры и свойств сплава на основе сформировавшегося механокомпозита.

Феноменологическое описание формирования порошков металлических сплавов при механохимическом синтезе

Особенностью деформационного формирования структуры при механическом сплавлении является стадийность с образованием промежуточных состояний, при этом структура гетерогенных реакционных объемов порошков имеет стохастический характер (неоднородность смешивания, морфологические неоднородности и т. д.). Увеличение длительности синтеза приводит к формированию некоторого стационарного распределения порошков по размерам, однако локальные микроструктурные изменения, фрагментация и перемешивание компонентов продолжают [12, 13].

Для металлических систем можно выделить следующие стадии МС: а) диспергирование и перемешивание металлов с повышением его реакционной способности за счет дефектообразования; б) фрагментация субмикроструктуры и формирование «жидкоподобной» зернограничной фазы; в) деформационное и диффузионное насыщение граничной фазы сегрегациями с формированием композитов наноструктурного строения [14].

При механическом сплавлении границы зерен имеют повышенный уровень запасенной энергии и приобретают роль эффективных стоков не только для дефектов, но и примесных атомов. В работах по деформационному синтезу наиболее часто «физическую ширину границы зерна» определяют как «зернограничная фаза» (ЗГФ) [15, 16], которая включает разупорядоченную граничную область зерна и зернограничные сегрегации. Различная интенсивность протекания диффузионных процессов в ЗГФ и в объеме приводит к неоднородности в распределении сегрегаций по толщине с образованием пересыщенных слоев. Отношение концентрации примеси на границе зерна к концентрации в прилегающем атомном слое определяется постоянным коэффициентом обогащения b , характеризующим степень пересыщения концентрации элемента в ЗГФ (X_b) над его концентрацией в объеме зерна (X_g):

$$b = X_b / X_g \quad (1)$$

Концентрационное перераспределение зернограничных сегрегаций является ключевым моментом в возможности формирования новых фаз в композите. Образование устойчивых зернограничных сегрегаций способно эффективно стабилизировать наноструктуру и обеспечить тем самым высокий комплекс свойств в широком температурном диапазоне [17]. Накопление деформационных дефектов в границе зерна вызывает значительные внутренние напряжения, что может приводить к процессам их самоорганизации с образованием локальных упорядоченных кластеров (ассоциатов) [18]. Конфигурация атомов в зародыше будет определяться локальными концентрационными условиями для ближайшей по равновесной диаграмме фазы. В результате ЗГФ может представлять собой квазиатомную смесь двух компонентов: твердого раствора с постоянной концентрацией и ассоциатов (кластеров химического соединения) с концентрацией X_c .

Так как насыщение зернограничными сегрегациями определяется соотношением диффузионных и деформационных процессов, происходящих на границе зерна и его объеме, то концентрационное перераспределение исходного количества X легирующего металла будет определяться размером зерна L основного металла и толщиной зернограничной фазы t как [9]:

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

где $f_b = 1 - \left(\frac{L-t}{L}\right)^3$, X_b , X_g – концентрации растворенного

вещества в межзеренных границах и зерне, удовлетворяющие соотношению для средней концентрации f_b и $f_g = 1 - f_b$ – объемная доля межзеренных границ и зерен соответственно. Экспериментально величина X_b может быть определена с учетом концентрации в образующемся твердом растворе X_g методом PCA.

В данной работе рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) в конфигурации $\theta-2\theta$ с шагом $0,05^\circ$ в $\text{CuK}\alpha$ излучении со временем накопления на точке 3 с. Рентгенофазовый анализ получаемых продуктов проведен с использованием базы данных PDF-2. Количественный анализ проведен по методу Ритвельда. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнены по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Pawley. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов $\langle L \rangle$, n и микронапряжений ϵ , %) проведены с использованием «double Voight» методологии [19]. Для разделения вкладов в уширение пиков от $\langle L \rangle$ использована функция Лоренца, от микронапряжений ϵ – функция Гаусса.

Механическое сплавление порошковых смесей Cu-xSn

Механосинтез бинарных смесей с содержанием олова $x = 12, 15, 18, 20$ масс.% (соответствует атомному содержанию $X = 6,8, 8,7, 10,5$ и $11,8$ %) проведен в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 в атмосфере аргона (объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм , загрузка 200 г , навеска обрабатываемого образца 10 г , скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин. Энергонапряженность мельницы $I = 7 \text{ Вт/г}$ [20]. Доза введенной механической энергии определена как $D = I \cdot t$ кДж/г, где t – длительность обработки.

Взаимодействие в системе медь-олово с содержанием олова X в диапазоне $6,8-11,8$ ат.% протекает в интервале доз $D = 1,68-8,4$ кДж/г с формированием промежуточного интерметаллида $\text{Cu}_6\text{.5Sn}_5$ и впоследствии наноструктурированного двухфазного композита Cu/Cu(Sn) (рис. 1) с размерами кристаллитов меди в конечном продукте $L_{\text{Cu}} = 15-17 \text{ нм}$ (табл. 1) [21].

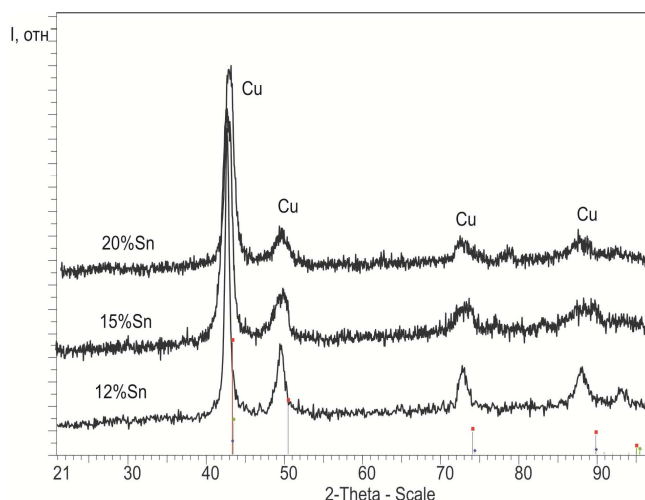
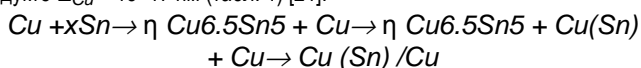


Рисунок 1 – Дифрактограммы механокомпозитов с различным содержанием олова после МС при $D = 8,4$ кДж/г

Концентрационное содержание олова при МС не оказывает значительного влияния на закономерности измельчения меди. Количе-

ственный состав продуктов в процессе МС в смесях с $X = 6,8-11,8$ ат.% по данным рентгенофазового анализа изменяется в соответствии с данными табл. 1.

Таблица 1 – Количественный фазовый состав порошковых смесей Cu-XSn на различных стадиях МС

Sn, ат.%	6,8			8,7			10,5			11,8		
D, кДж/г	Cu	Cu(Sn)	η	Cu	Cu(Sn)	η	Cu	Cu(Sn)	η	Cu	Cu(Sn)	η
1,68*	67	27	6	67	25	8	61	24	12	40	22	35
3,36*	50	50	–	52	40	8	53	39	8	36	46	18
8,4	7	93	–	13	87	–	36	74	–	28	72	–

*остальное фаза β Sn

Скорость взаимодействия меди и олова в зависимости от исходного содержания олова X описывается в рамках формальной кинетики уравнением Ерофеева-Аврами [22] и имеет линейный характер в спрямляющих координатах $[-\lg(1-\alpha)]^{1/n} = k\tau$ при $n = 2$ (рис. 2), где степень превращения механохимического взаимодействия $\alpha(D) = 1 - N_{Cu}^{reg}/N_{Cu}^{ish}$ (N_{Cu}^{reg} – количество меди после МС при дозе введенной энергии D ; N_{Cu}^{ish} – исходное количество меди); n – параметр, зависящий от механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии зародышей.

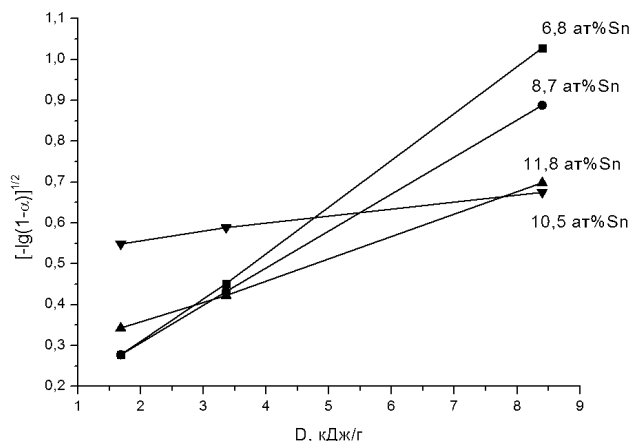


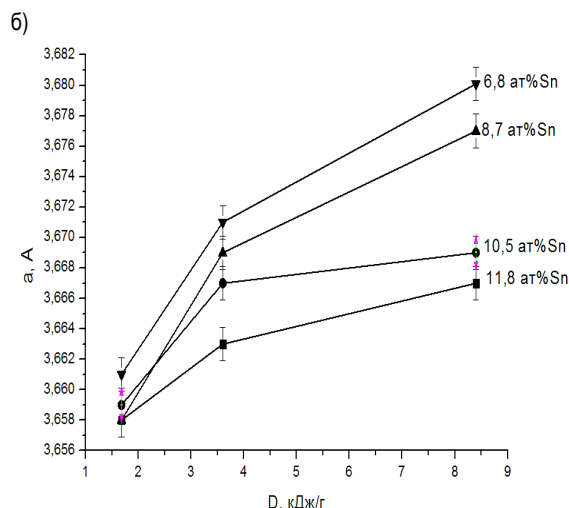
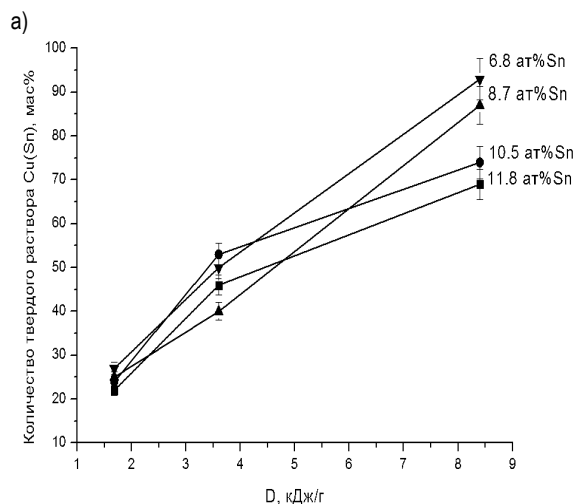
Рисунок 2 – Степень механохимического взаимодействия меди и олова в зависимости от величины дозы введенной механической энергии при различном содержании легирующего компонента

По полученным данным скорость механохимического взаимодействия меди с оловом имеет более высокие значения при меньшей концентрации олова (6,8 ат.%). Повышение его концентрации в смеси до 11,8 ат.% приводит к ускорению взаимодействия компонентов на начальном этапе синтеза и дальнейшему взаимодействию с постоянной (более низкой) скоростью на протяжении всего синтеза, что может быть связано с формированием большего количества промежуточного интерметаллида. Это приводит к тому, что количество твердого раствора в продукте оказывается выше при меньших концентрациях олова $X = 6,8-8,7$ ат.%, и его количество линейно зависит от величины дозы введенной энергии D (рис. 3а).

При этом резкое увеличение параметра решетки меди до $a_{Cu} = 3,659 \text{ \AA}$ (рис. 3б) при $D = 1,68 \text{ кДж/г}$ указывает на спонтанный (мгновенный) характер взаимодействия. Для $X > 10,5$ ат.% линейный характер нарушается (рис. 3а), а количество формируемого твердого раствора снижается до уровня 72 масс.%. Стоит отметить, что с увеличением концентрации олова также наблюдается уменьшение параметров решетки формируемого твердого раствора (рис. 3б), что свидетельствует об уменьшении растворимости олова в твердом растворе с 6,7 до 5,4 ат.%.

Тонкое распределение структурных составляющих в механокомпозитах обуславливает сложность в оценке диагностирования его точного строения. Рентгенографически конечный продукт синтеза в системе Cu-XSn, $X=6,8-11,8$ ат.% имеет фазовый состав Cu и

Cu(Sn), оценка концентрационного содержания олова указывает на возможность присутствия других фаз. В соответствии с закономерностью распределения вещества X согласно (2), например, для состава $X = 11,8$ ат.% на начальной стадии МС при общем содержании олова (исключая непрореагировавшее количество) $X_{Sn} = 7$ ат.%, $L_{Cu} = 154 \text{ нм}$ и $X_g = 0$ для объемной доли зернограничной фазы в диапазоне $f_b = 0,1-0,2$ с толщиной $t = 6-12 \text{ нм}$ содержание олова в зернограничной фазе находится в диапазоне $X_b = 60-30$ ат.%, что соответствует формированию интерметаллида $Cu_{6,5}Sn_5$.



а – кинетика формирования твердого раствора; б – кинетика изменения параметров меди в зависимости от концентрации олова

Рисунок 3 – Характеристика процесса формирования твердого раствора при взаимодействии системы медь-олово

В процессе механосплавления толщина зернограничной фазы уменьшается до 1,6–2 нм. Оценка концентрационного распределения олова по толщине t на третьей стадии процесса при значениях $L_{Sn} = 16 \text{ нм}$, $X_{Sn} = 0,118$, $X_g = 0,0545$ показывает, что при объемной доле ЗГФ порядка 27 % концентрация олова в зернограничной фазе $X_b = 0,24$. В соответствии с равновесной диаграммой состояния можно полагать при этом наличие в составе механокомпозита как сегрегаций олова, так и ассоциатов X_c по типу интерметаллической фазы ϵCu_3Sn . При этом состав ассоциатов $X_c = X_b - X_0$ (где X_0 – соответствует предельной растворимости олова в меди), тогда $X_c = 0,24 - 0,087 = 0,153$ ат.% и соответствует содержанию ϵCu_3Sn до 60 %.

Таким образом, количество ассоциатов напрямую определяется концентрационным содержанием олова в зернограничной фазе, которое имеет линейную зависимость от содержания олова в смеси,

степени пересыщения X_b/X_0 и коэффициента обогащения $b=X_b/X_g$. Так, при концентрации 6,8 ат.% пересыщения грани X_b/X_0 , согласно полученным данным, не происходит (рис. 4а).

Формирование упорядоченных ассоциатов в зернограничной фазе должно сопровождаться уменьшением напряженного состояния. Анализ рентгеноструктурных данных микронапряжений показывает, что снижение уровня ϵ наблюдается в составах с содержанием олова более 10,5 ат.%, при этом большее количество ассоциатов приводит к более значительному снижению микронапряжений (рис. 4б).

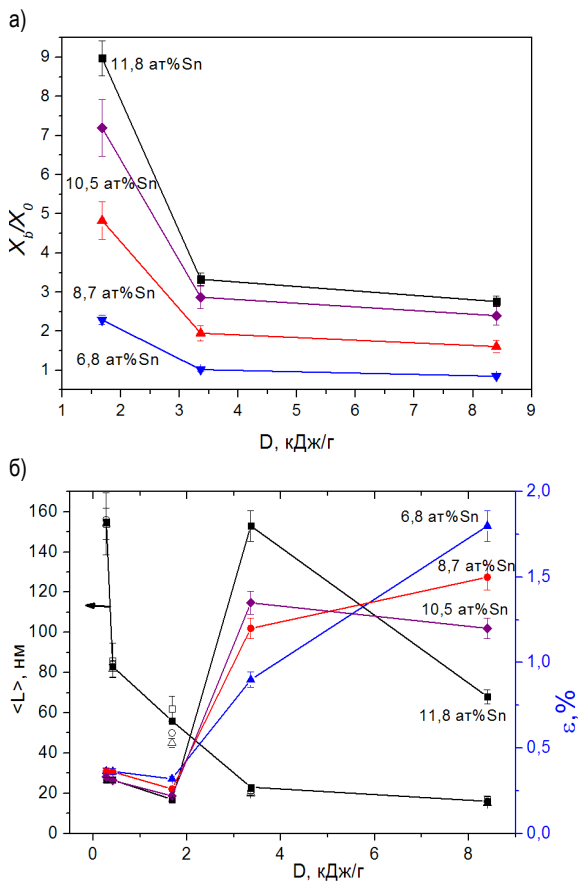


Рисунок 4 – Кривые концентрационного распределения и микронапряжений в зависимости от значений дозы введенной механической энергии

Структура зернограничной фазы должна оказывать влияние на физико-механические и технологические свойства порошков. В частности, повышение микротвердости приводит к ухудшению прессуемости и спекания порошков. Тем не менее, применение термобарического спекания порошков в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» при давлении 2,4 ГПа и температуре 760 С позволяет сохранить наноструктуру механокомпозита в материале. Уровень микротвердости сплава также определяется концентрационным содержанием олова. Так, исходная микротвердость для сплава медь-олово при $X=12\%$ достигает достаточно высоких значений (до $H_{\mu}=3400$ МПа). При малой концентрации зернограничных сегрегаций ($b \sim 1$) наблюдается снижение микротвердости до уровня $H_{\mu}=1500$ МПа при отжиге $T=600$ °С (1 час) за счет отжига дефектов и снижения микронапряжений (рис. 5) (табл. 2).

При отжиге сплавов в концентрационном диапазоне 15–20 % до $T=800$ °С падение твердости происходит плавно до 2000–2300 МПа (рис. 5), а размер кристаллитов твердого раствора меди возрастает от 11 нм до 31 нм. Материалы на основе механосинтезированных порошков с содержанием олова 15–20 масс.% имеют характерный рост микротвердости при температуре отжига 250 °С, что может быть связано с выпадением дисперсных частиц интерметаллида $\epsilon\text{Cu}_3\text{Sn}$.

Таблица 2 – PCA параметры тонкой структуры сплавов МС-композитов Cu-12Sn и Cu-18Sn после отжига

Температура отжига, °С	Микронапряжения ϵ , %		Размер кристаллитов L , нм	
	12Sn	18Sn	12Sn	18Sn
20	1,62	1,10	15	17
250	0,42	0,82	24	17
350	0,09	0,58	72	18
500	0,0001	0,12	132	25
600	0,0001	0,02	138	31

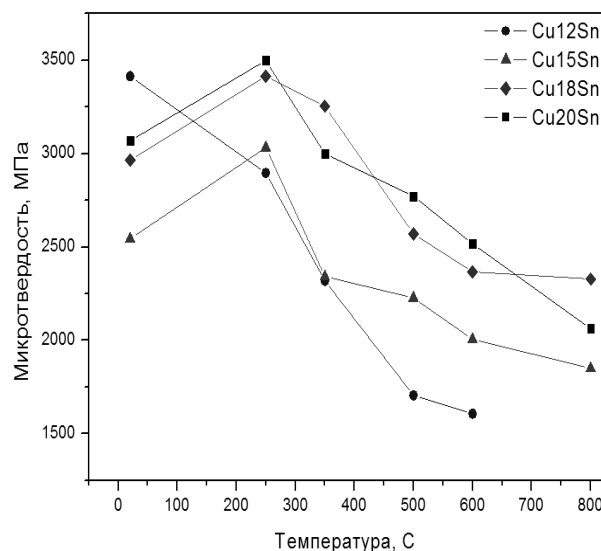


Рисунок 5 – Микротвердость сплава медь-олово в зависимости от температуры отжига

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к снижению микротвердости, которое сопровождается фазовыми переходами с образованием интерметаллида $\delta\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$. При этом следует отметить, что, судя по литературным данным для литых бронз соответствующего компонентного состава, спеченные механокомпозиты с содержанием олова 18–20 масс.% характеризуются повышенными значениями микротвердости в 2,3–2,7 раза при температуре 500 °С [3].

Заключение

Экспериментально установлено, что при механическом сплавлении порошковых смесей Cu+Sn формируются механокомпозиты состава Cu/Cu(Sn), при этом увеличение концентрации легкоплавкого компонента (олова) с 12 до 20 масс.% приводит к уменьшению количества формируемого твердого раствора и его обеднению за счет формирования промежуточного интерметаллида.

Установлено, что при механическом сплавлении в системе медь-олово в структуре композита формируются зернограничные сегрегации олова. Коэффициент обогащения зернограничной фазы X_b/X_g имеет линейную зависимость от исходной концентрации легирующего компонента X , а увеличение соотношения X_b/X_0 способствует формированию упорядоченных ассоциатов, что сопровождается снижением уровня микронапряжений. При содержании олова, описываемом отношением $X_b/X_0 > 2$, строение границы зерна может быть представлено образованием упорядоченных ассоциатов, а при $X_b/X_0 < 2$ – структурой неупорядоченных твердых растворов. При концентрации $X=11,8$ ат.% содержание ассоциатов $\epsilon\text{Cu}_3\text{Sn}$ может достигать 60 %.

Установлено, что сплавы, полученные термобарическим спеканием механосинтезированных порошков Cu/Cu(Sn), сохраняют фазовый и структурный состав механокомпозитов и обеспечивают микротвердость ~ 3 ГПа. Составы с содержанием олова 15–20 масс.% обеспечивают дисперсионное упрочнение сплавов за счет образования $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ при повышении температуры отжига, что позволяет снизить уровень падения микротвердости до 2,5 ГПа при 600 °С

Список цитированных источников

1. Чичинадзе, А. В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А. В. Чичинадзе, Э. М. Берлинер, Э. Д. Браун [и др.]; под общ. ред. А. В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
2. Металлы и сплавы. Справочник / Ред. Ю. П. Солнцев. – С.-Пб.: Мир и Семья, 2003. – 1066 с.
3. Грачева, Т. А. Структура ультрамелкозернистой меди и бронзы / Т. А. Грачева, А. В. Круглов, Н. Д. Малыгин, А. Ф. Щуров // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2004. – № 1(7). – С. 178–184.
4. Бронзы оловянные литейные: ГОСТ 613-79.
5. Furtauer, S. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results / S. Furtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics*. – 2013. – V. 34. – P. 142–147.
6. Schouwenaars, R. Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys / R. Schouwenaars, V. H. Jacobo, A. Ortiz // *Wear*. – 2007. – V. 263. – P. 727–735.
7. Чувильдеев, В. Н. Физика новых материалов / В. Н. Чувильдеев [и др.]. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2010. – 105 с.
8. Ловшенко, Ф. Г. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий: монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Могилев: Бел.-Рос. ун-т, 2013. – 215 с.
9. Andrievski, R. A. Review of thermal stability of nanomaterials / R. A. Andrievski // *J. Mater. Sci.* – 2014. – № 49. – P. 1449–1460.
10. Андриевский, Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // *Физика металлов и металловедение*. – 1999. – № 88 (1). – С. 50–73.
11. Peng, H. R. Thermal stability of nanocrystalline materials: thermodynamics and kinetics / H. R. Peng [et al.] // *International materials reviews*. – 2017. – V. 62. – No. 6. – P. 303–333.
12. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 302 с.
13. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез в металлургических системах: монография / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринаева, Н. З. Ляхов. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2008. – 309 с.
14. Ковалёва, С. А. Роль зернограничной фазы в формировании структуры и свойств механокомпозитов на основе меди и железа / С. А. Ковалёва, В. И. Жорник, В. В. Шкурко // *Механика машин и механизмов*. – 2019. – № 3(48). – С. 85–98.
15. Шабашов, В. А. Об обнаружении «зернограничной фазы» в субмикрокристаллическом железе мессбауэровским методом / В. А. Шабашов [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. – 1998. – Т. 85. – Вып. 3. – С. 100–112.
16. Kaloshkin, S. D. Thermodynamic approach to the description of the steady – state phase composition of alloys obtained by mechanical alloying techniques / S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, V. V. Tcherdyntsev // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* – 2003. – Vol. 15–16. – P. 209–214.
17. Kirchheim, R. Grain coarsening inhibited by solute segregation / R. Kirchheim // *Acta Mater.* – 2002. – 50. – P. 413–419.
18. Смирнов, А. Н. Параметры зернограничной сегрегации и характеристики объемных фаз в бинарных системах с ограниченной растворимостью и химическими соединениями / А. Н. Смирнов // *Известия Челябинского научного центра. Физическая химия и технологии неорганических материалов*. – 2005. – Вып. 1 (27). – С. 41–45.
19. Balzar, V. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / V. Balzar // *Microstructure Analysis from Diffraction* ed. By R. L. Snyder, International Union of Crystallography. – 1999. – 44 p.
20. Борунова, А. Б. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа / А. Б. Борунова [и др.] // *Обработка дисперсных материалов и сред: сб. науч. тр.* – 1999. – Вып. 9. – С. 158–163.
21. Ковалева, С. А. Структурно-фазовые превращения при механической активации в системах с легкоплавкими металлами / С. А. Ковалева, Т. Ф. Григорьева, П. А. Витязь // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. мат. VI Междунар. НТК*, 2011. – Кн. 2. – С. 190–198.
22. Рогачев, А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетiku / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. – М.: Физматлит, 2012. – 400 с.

References

1. CHichinadze, A. V. Trenie, iznos i smazka (tribologiya i tribotekhnika) / A. V. CHichinadze, E. M. Berliner, E. D. Braun [i dr.]; pod obshch. red. A. V. CHichinadze. – M.: Mashinostroenie, 2003. – 576 s.
2. Metally i splavy. Spravochnik / Red. YU. P. Solncev. – S.-Pb.: Mir i Sem'ya, 2003. – 1066 s.
3. Gracheva, T. A. Struktura ul'tramelkozernistoj medi i bronzy / T. A. Gracheva, A. V. Kruglov, N. D. Malygin, A. F. SHCHurov // *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo*. – 2004. – № 1(7). – S. 178–184.
4. Bronzy olovyannye litejnye: GOST 613-79.
5. Furtauer, S. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results / S. Furtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics*. – 2013. – V. 34. – P. 142–147.
6. Schouwenaars, R. Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys / R. Schouwenaars, V. H. Jacobo, A. Ortiz // *Wear*. – 2007. – V. 263. – P. 727–735.
7. CHuvil'deev, V. N. Fizika novyh materialov / V. N. CHuvil'deev [i dr.]. – N. Novgorod: Izd-vo NNGU, 2010. – 105 s.
8. Lovshenko, F. G. Kompozicionnye nanostrukturnye mekhanicheski legirovannye poroshki dlya gazotermicheskikh pokrytij: monografiya / F. G. Lovshenko, G. F. Lovshenko. – Mogilev: Bel.-Ros. un-t, 2013. – 215 s.
9. Andrievski, R. A. Review of thermal stability of nanomaterials / R. A. Andrievski // *J. Mater. Sci.* – 2014. – № 49. – R. 1449–1460.
10. Andrievskij, P. A. Razmernye efekty v nanokristallicheskih materialah. 1. Osobennosti struktury. Termodinamika. Fazovye ravnovesiya. Kineticheskie yavleniya / P. A. Andrievskij, A. M. Glezer // *Fizika metallov i metallovedenie*. – 1999. – № 88 (1). – S. 50–73.
11. Peng, H. R. Thermal stability of nanocrystalline materials: thermodynamics and kinetics / H. R. Peng [et al.] // *International materials reviews*. – 2017. – V. 62. – No. 6. – R. 303–333.
12. Avvakumov, E. G. Mekhanicheskie metody aktivacii himicheskikh processov / E. G. Avvakumov. – Novosibirsk: Nauka, 1986. – 302 s.
13. Grigor'eva, T. F. Mekhanohimicheskij sintez v metallicheskih sistemah: monografiya / T. F. Grigor'eva, A. P. Barinova, N. Z. Lyahov. – Novosibirsk: IHTTM SO RAN, 2008. – 309 s.
14. Kovalyova, S. A. Rol' zernogranichnoj fazy v formirovanii struktury i svoystv mekhanokompozitov na osnove medi i zheleza / S. A. Kovalyova, V. I. ZHornik, V. V. SHkurko // *Mekhanika mashin i mekhanizmov*. – 2019. – № 3(48). – S. 85–98.
15. SHabashov, V. A. Ob obnaruzhenii «zernogranichnoj fazy» v submikrokristallicheskom zheleze messbauerovskim metodom / V. A. SHabashov [i dr.] // *Fizika metallov i metallovedenie*. – 1998. – T. 85. – Vyp. 3. – S. 100–112.
16. Kaloshkin, S. D. Thermodynamic approach to the description of the steady – state phase composition of alloys obtained by mechanical alloying techniques / S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, V. V. Tcherdyntsev // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* – 2003. – Vol. 15–16. – P. 209–214.
17. Kirchheim, R. Grain coarsening inhibited by solute segregation / R. Kirchheim // *Acta Mater.* – 2002. – 50. – R. 413–419.
18. Smirnov, A. N. Parametry zernogranichnoj segregacii i harakteristiki ob'emnyh faz v binarnykh sistemah s ogranichennoj rastvorimost'yu i himicheskimi soedineniyami / A. N. Smirnov // *Izvestiya CHelyabinskogo nauchnogo centra. Fizicheskaya himiya i tekhnologii neorganicheskikh materialov*. – 2005. – Vyp. 1 (27). – S. 41–45.
19. Balzar, V. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / V. Balzar // *Microstructure Analysis from Diffraction* ed. By R. L. Snyder, International Union of Crystallography. – 1999. – 44 p.
20. Borunova, A. B. Opredelenie energonapryazhennosti mekhanooaktivatorov razlichnogo tipa / A. B. Borunova [i dr.] // *Obrabotka dispersnykh materialov i sred: sb. nauch. tr.* – 1999. – Vyp. 9. – S. 158–163.
21. Kovaleva, S. A. Strukturno-fazovye prevrashcheniya pri mekhanicheskoj aktivacii v sistemah s legkoplavkimi metallami / S. A. Kovaleva, T. F. Grigor'eva, P. A. Vityaz' // *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sb. mat. VI Mezhdunar. NTK*, 2011. – Kn. 2. – S. 190–198.
22. Rogachev, A. S. Gorenje dlya sinteza materialov: vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku / A. S. Rogachev, A. S. Mukas'yan. – M.: Fizmatlit, 2012. – 400 s.