

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮМОВА

Матвієнко Яна Ігорівна

УДК: 620.22: 620.18: 621.762: 669.017: 546.26

**СТРУКТУРА, СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ІНТЕРМЕТАЛЕВИХ СПОЛУК СИСТЕМИ Al-Cu
ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

Спеціальність 01.04.13 – фізика металів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі будови та властивостей твердих розчинів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,
Рудь Олександр Дмитрович,
Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу будови та властивостей твердих розчинів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Боровий Микола Олександрович,
Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка,
завідувач кафедри загальної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
Карпець Мирослав Васильович,
Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
в.о. завідувача кафедри металознавства та термічної обробки

Захист відбудеться **«17» грудня 2020 р.** об 14-00 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар академіка Вернадського, 36.

Відгуки на автореферат, завірені печаткою організації, у двох примірниках, просимо надсилати за адресою: 03142, м. Київ, бульвар академіка Вернадського, 36, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Вченому секретарю Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 д.т.н. Череповій Т.С.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар академіка Вернадського, 36

Автореферат розіслано **«17» листопада 2020 р.**

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01
доктор технічних наук

Черепова Т.С.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки збалансованому поєднанню високої міцності (твердості) та прийнятної пластичності, а також малій питомій вазі композити на основі системи Al-Cu, синтезовані механічним легуванням (МЛ) елементарних порошків із їх подальшим твердофазним спіканням, і багатошарові фольги, отримані методами високошвидкісного фізичного осадження у вакуумі, вважаються перспективними для заміни ряду сплавів в багатьох галузях застосування. Зокрема, Al-Cu порошкові композити евтектичного складу можуть знайти використання в авіаційній і автомобільній промисловостях, а із більшим вмістом міді – для виготовлення сенсорів, актуаторів та матеріалів для термічного синтезу. Багатошарові фольги (БФ) Al/Cu аналогічного складу можуть бути застосовані для твердофазного з'єднання матеріалів, а також створення мікроактуаторів.

Високоенергетичний вплив на порошок в процесі механоактиваційного оброблення сприяє як його подрібненню, так і утворенню пересичених твердих розчинів, метастабільних і стабільних інтерметалевих фаз, які у свою чергу можуть суттєво впливати на механічні властивості композитів. Відомо, що МЛ елементарних порошків Al і Cu приводить до утворення метастабільної неупорядкованої фази із об'ємноцентрованою кубічною ґраткою (ОЦК) в широкому концентраційному діапазоні від 21 до 82 мас.% Cu (від 10 до 67 ат.%), яку в літературі найчастіше пов'язують із Al_4Cu_9 фазою. Слід зазначити, що утворення аналогічної фази у широкому концентраційному діапазоні спостерігалось також після відпалів БФ Al/Cu. В той же час, існують суперечливі дані стосовно її структури, стехіометрії, а також послідовності фазових перетворень після наступних термомеханічних обробок МЛ порошкових композитів Al-Cu і відпалів БФ Al/Cu, які потребують уточнення. Це може бути пов'язане із впливом дефектної структури, великої концентрації дислокацій і високої щільності границь у порошках після помолу та вакансій у багатошарових фольгах на особливості фазових перетворень. Окрім того, єдина представлена в літературі схема формування ОЦК- Al_4Cu_9 фази за рахунок зсувного перетворення ГЦК \rightarrow ОЦК в процесі МЛ порошків складу Al-25 ат.% Cu (44 мас.%) є неочевидною і також потребує уточнення, оскільки: (1) структура ОЦК- Al_4Cu_9 фази представлена лише у вигляді впорядкованої $3 \times 3 \times 3$ надґратки (що складається із підґраток типу CsCl із 2-ма вакансіями), а присутність неупорядкованої фази зовсім не була врахована; (2) на відміну від відомої класичної схеми Бейна, участь фази із об'ємноцентрованою тетрагональною ґраткою (ОЦТ) у перетворенні не розглядалась.

Іще однією перевагою методів порошкової металургії є можливість створення металоматричних композитів (ММК), окрім інтерметалідів і оксидів додатково армованих тугоплавкими добавками карбідів, нітридів, боридів, домішками вуглецевих матеріалів. Завдяки покращеному співвідношенню міцності та маси, такі ММК вважаються перспективними для виготовлення поршнів двигунів, гальмівних колодок, турбінних лопаток, карданних валів тощо. Зокрема, виготовлення композитів на основі системи Al-Cu із добавками графіту до 9 мас.% методами порошкової металургії є перспективним через малу масу, можливість підвищення рівня твердості на 20-40 %, відносно низьку собівартість графіту. Такі ММК є

ізотропними, дешевшими і легшими у виготовленні порівняно із аналогічними композитами, армованими, наприклад, вуглецевими нанотрубками. Однак вплив малих добавок (до 5 мас.%) графіту на зміну структурно-фазового стану і механічні властивості порошкових композитів Al-Cu хімічного складу, близького до евтектичного (із вмістом міді 33 мас.% або 16 ат.%) та рівноважної області існування Al_4Cu_9 фази (із вмістом міді 79-84 мас.% або 59,8-69 ат.%), отриманих МЛ і наступними термомеханічними обробками, в літературі досліджено недостатньо, а результати потребують уточнення.

Для отримання таких композитів із прогнозованими властивостями вкрай важливим є визначення їх структурно-фазового стану до та після відповідних термомеханічних обробок. Водночас в науковій літературі немає однозначного тлумачення стосовно фазових перетворень у композитах системи Al-Cu, синтезованих у суттєво нерівноважних умовах. Тому вивчення і порівняння особливостей фазових перетворень в порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ, відпалів, холодного пресування та спікання, а також після відпалів БФ Al/Cu, отриманих електронно-променевим осадженням, дасть можливість розробити наукові засади для виготовлення композитів із необхідним комплексом фізико-механічних властивостей та реакційною здатністю, що обумовлює актуальність теми дисертації як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі будови та властивостей твердих розчинів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Тема дисертаційної роботи відповідає основним науковим напрямкам роботи відділу та інституту в цілому. Дослідження, проведені в даній роботі, виконувалися в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансуються НАН України: «Закономірності формування твердих розчинів та інтерметалідних фаз в багатокомпонентних металічних системах в умовах дії термосилових обробок і в результаті фазових перетворень» (2016 – 2020 рр., № держреєстрації 0116U003050) та «Мікро- та нанокристалічні стани в новітніх прецизійних сплавах евтектичного типу» (2020 – 2021 рр., № держреєстрації 0120U000133)».

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є встановлення основних закономірностей фазоутворення в системі Al-Cu після високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al та Cu без/з добавкою графіту і термомеханічних обробок порошкових композитів та в отриманих методом електронно-променевого осадження багатошарових фольгах Al/Cu після відпалів, а також структури і стабільності синтезованих інтерметалевих сполук та їх взаємозв'язку із механічними властивостями і реакційною здатністю композитів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

1. Встановити основні етапи структуроутворення порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C в результаті різних енерго-часових впливів в процесі механічного легування (час обробки 1-8 годин, доза введеної енергії 4-32 кДж/г) елементарних порошків Al і Cu (вміст міді 17, 33 і 80 мас.%) без і з графітовою добавкою (5 мас.%), а також впливу термомеханічних обробок на їх структурно-фазовий стан, механічні властивості та реакційну здатність.

2. Визначити структурно-фазовий стан багатошарових фольг Al/Cu із вмістом Cu 33 і 80 мас.%, отриманих електронно-променевим осадженням, до та після відпалів і встановити його взаємозв'язок з властивостями композитів.

3. Встановити умови формування метастабільної ОЦК- Al_4Cu_9 інтерметалевої фази у широкому концентраційному діапазоні в порошкових композитах Al-Cu та Al-Cu/C, а також багатошарових фольгах Al/Cu після відповідних термомеханічних обробок, уточнити її структуру і запропонувати можливі схеми її формування та впорядкування.

Об'єкт дослідження – структурно-фазовий стан, механічні властивості та реакційна здатність композитів на основі системи Al-Cu.

Предмет дослідження – вплив високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al і Cu без/з добавкою графіту та їх наступних термомеханічних обробок, а також відпалів багатошарових фольг Al/Cu, отриманих методом електронно-променевого осадження, на структуроутворення у композитах Al-Cu і Al-Cu/C.

Методи дослідження – рентгеноструктурний аналіз (фазовий, кількісний, високотемпературний, текстурний), диференційна скануюча калориметрія (ДСК), ядерний магнітний резонанс (ЯМР), раманівська спектроскопія, метод низькотемпературної адсорбції, сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ), динамічне індентування.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше визначено умови формування метастабільної неупорядкованої Al_4Cu_9 фази у широкому концентраційному діапазоні в результаті високоенергетичного механоактиваційного оброблення у планетарному млині елементарних порошків Al і Cu без і з графітовою добавкою та відпалів багатошарових фольг Al/Cu. Уточнено її структуру у вигляді ОЦК-ґратки структурного типу A2 із параметром $a = 0,2951$ нм. Показано можливість її впорядкування у $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ фазу (структурного типу D8₃) в композитах із вмістом міді 80 мас.%.

2. На основі встановлених залежностей між параметрами ґратки Al і Cu із часом механічного легування у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та температурою відпалу у БФ Al/Cu встановлено, що процес фазоутворення у всіх композитах відбувається шляхом формування пересиченого твердого розчину Al(Cu) і Cu(Al). Розвинуто уявлення про механізми ГЦК \rightarrow ОЦК перетворень в матеріалах системи Al-Cu, отриманих у нерівноважних умовах. Показано, що у порошкових композитах і багатошарових фольгах евтектичного складу воно відбувається за участі фази нижчої симетрії ОЦТ $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$.

3. Вперше показано, що введення 5 мас.% графіту до елементарних порошків Al і Cu сприяє їх кращому подрібненню та насиченню дефектами в процесі механічного легування. Кристалічний графіт під час помолу, перетворюючись на аморфний, обволікає металеві частинки, перешкоджає їх агломерації та уповільнює реакційні процеси.

4. Одержано нові результати про вплив модифікації структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після холодного пресування та спікання, а також відпалів багатошарових фольг Al/Cu на їх механічні властивості та реакційну здатність. Підтверджено ефективність введення 5 мас.% графітової добавки, а також

формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та багатошарових фольгах Al/Cu після відповідних обробок для створення металоматричних композитів із підвищеним рівнем мікротвердості і прийнятним коефіцієнтом пластичності.

Практичне значення одержаних результатів – розробка наукових засад формування порошкових композитів Al-Cu та Al-Cu/C, а також багатошарових фольг Al/Cu із підвищеним рівнем механічних властивостей та реакційної здатності.

Особистий внесок здобувача полягає у здійсненні пошуку, опрацюванні та критичному аналізі літературних джерел, які стосуються теми дисертаційної роботи, отриманні зразків порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C за допомогою високоенергетичного помолу елементарних порошків, а також у проведенні експериментів, обробленні і аналізі результатів досліджень зразків порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C та багатошарових фольг Al/Cu методами фазового та кількісного рентгеноструктурного аналізу.

Обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи, вибір методик дослідження при виконанні експериментів і обговорення отриманих результатів проведено разом з науковим керівником проф., д. ф.-м.н. Рудем О.Д. та к.ф.-м.н., с. н. с. Поліщуком С. С.

Всі інші експерименти із отримання, вивчення структурно-фазового стану та властивостей зразків сплавів та композитів різного хімічного складу виконувалися здобувачем самостійно або із іншими співавторами публікацій. Зразки порошкових композитів були одержані методами холодного пресування в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля сумісно із к.ф.-м. н. Клепко О. Ю та спікання в КНУ ім. Т. Шевченка сумісно із д.ф.-м. н. Поповим О. Ю. Отримання БФ проводилось разом із проф., д. ф.-м.н. Устіновим А. І., а вимірювання механічних властивостей з к.т.н. Демченковим С. О. (Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України). Дослідження методом диференційної скануючої калориметрії проведено у ЦККП "ДСК-ЦЕНТР" Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Раманівську спектроскопію проведено разом із к.ф.-м.н. Фесенко О. М. (Інститут фізики НАН України). Дослідження методом ядерного магнітного резонансу проведено разом із к.х.н. Трачевським В. В. (Технічний центр НАН України). Автору належить визначальна роль у виконаних у співавторстві дослідженнях. Написання, обговорення та підготовку до друку наукових статей та доповідей на конференціях проведено разом із співавторами публікацій та науковим керівником.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи були представлені на 6 міжнародних конференціях: 8th International Conference NANO-2020 (Львів, Україна, 2020), 6th International Conference HighMathTech 2019 (Київ, Україна, 2019); 7th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2019 (Львів, Україна, 2019); Наукова конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» FMIE-2019 (Київ, Україна, 2019); Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8» за підтримки Польської академії наук в Києві (Київ, Україна, 2018); 6th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials NANO-2018 (Київ, Україна, 2018)

Публікації. Основні результати дисертації викладені у 13 друкованих працях, з яких 2 статті опубліковані в іноземних виданнях, 6 статей у спеціалізованих

наукових виданнях, що відносяться до переліку наукових фахових видань України, затвердженого наказами МОН України і входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 5 – у збірниках праць міжнародних конференцій.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, переліку умовних позначень, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 163 сторінки, з них основний текст становить 116 сторінок. Дисертація містить 69 рисунків і 25 таблиць. Список використаних літературних джерел містить 189 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, описані наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, зв'язок роботи з науковими темами, об'єкт і предмет дослідження, наведено інформацію щодо апробації одержаних результатів і вказано особистий внесок здобувача.

У **першому розділі (огляд літератури)** проведено детальний огляд вітчизняної та зарубіжної літератури, розглянуто особливості структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей сплавів системи Al-Cu, які є основою більшості промислових алюмінієвих сплавів [1]. Незважаючи на тривалі дослідження у цьому напрямі, структура деяких метастабільних фаз у Al-Cu сплавах із більшим вмістом алюмінію [2], а також питання існування високотемпературної фази β_0 , прямого перетворення між високотемпературною і низькотемпературною γ -Al₄Cu₉ фазами та можливість формування певних нестехіометричних Al₄Cu₉ фаз [3-5] у Al-Cu сплавах із більшим вмістом міді досі потребують уточнення. Зазначено, що низка традиційних методик ливарництва і обробки таких сплавів, зокрема додаткове легування добавками перехідних або/і рідкісноземельних металів, може забезпечити обмежене зменшення розміру зерна і, відповідно, обмежене зростання міцності та досить низьку пластичність, а його суттєвими недоліками є деградація електричних властивостей через зміну хімічного складу та важкість отримання об'єктів складної форми [1].

Показано ефективність використання методу МЛ елементарних порошків Al та Cu із їх подальшим твердофазним спіканням та методів фізичного осадження БФ Al/Cu різних композицій [6]. Проаналізовано дані щодо можливості формування метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази у широкому концентраційному діапазоні від 21 до 82 мас.% Cu (від 10 до 67 ат.%) у порошкових композитах Al-Cu після МЛ, особливостей її структури, стехіометрії та послідовності фазових перетворень після наступних термомеханічних обробок [7]. Наведено відомості про можливість формування аналогічної фази після відпалів БФ Al/Cu різних композицій, а також послідовність фазових перетворень [8]. Висвітлено питання впливу добавок вуглецевих матеріалів, зокрема графіту (до 9 мас.%), на структурно-фазовий стан і властивості порошкових композитів Al-Cu/C [9]. Показано, що виготовлення такого роду ММК є перспективним, а їх дослідження є актуальним.

Показано, що єдина відома схема формування метастабільної ОЦК-Al₄Cu₉ фази в результаті зсувного перетворення ГЦК → ОЦК в процесі механічного легування порошків складу Al-44 мас.% Cu (25 ат.%) наведена у роботі Р. Бессона та

ін. [10]. Окрім того, відмічається можливість різних схем її впорядкування $A2 \rightarrow D8_3$ або $A2 + B2 \rightarrow D8_3$ у сплавах Al-Cu із дефектною структурою і вмістом міді 68-82 ат.% [5].

Розкритий стан проблеми дозволив сформулювати мету роботи та завдання дослідження.

У другому розділі наведено відомості про отримання досліджуваних зразків порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C методом МЛ, а також методику електронно-променевого осадження БФ Al/Cu. Їх усереднений хімічний склад та певні характеристики наведено у таблицях 1 і 2.

Таблиця 1 – Характеристики вихідних сумішей порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C

Концентраційна область	Позначення зразків	Вміст графіту, мас.% (ат.%)	Усереднений хімічний склад, мас.% (ат.%)
Доевтектичний склад	Al-17Cu	-	Al-17Cu (Al ₉₂ Cu ₈)
	Al-17Cu/5C	5 (12)	Al-16Cu/5C (Al ₈₁ Cu ₇ C ₁₂)
Евтектичний Склад	Al-33Cu	-	Al-33Cu (Al ₈₄ Cu ₁₆)
	Al-33Cu/5C	5 (12)	Al-31Cu/5C (Al ₇₄ Cu ₁₄ C ₁₂)
Область Al ₄ Cu ₉ фази	Al-80Cu/5C	5 (12)	Al-78Cu/5C (Al ₃₂ Cu ₅₆ C ₁₂)

Таблиця 2 – Характеристики багатошарових фольг Al/Cu

Концентраційна область	Позначення зразків	Усереднений хімічний склад, мас.% (ат.%)	Період λ , нм	Товщина, мкм
Евтектичний Склад	Al-33Cu	Al-33Cu (Al ₈₄ Cu ₁₆)	60	95
Область Al ₄ Cu ₉ фази	Al-80Cu	Al-80Cu (Al ₃₇ Cu ₆₃)	30	65

Після МЛ впродовж 8 годин методами холодного пресування та спікання порошкової шихти було отримано композити Al-Cu і Al-Cu/C у вигляді компактів. Нагрівання проводили шляхом пропускання електричного струму через графітову матрицю, яка в разі прикладання тиску відігравала роль прес-форми. Спікання композитів проводили у відкритій атмосфері. Параметри процесу спікання наведені у таблиці 3. Зразки мали форму дисків діаметром 10 мм і висотою 5 мм, які надалі піддавались механічній обробці за допомогою шліфувальних кругів і поліруванню поверхні зразків із використанням алмазних паст.

Окрім того, для дослідження структурно-фазового стану МЛ порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C, а також БФ Al/Cu, було проведено відпали зразків композитів тривалістю від 30 хвилин до 3,5 годин проводили в печі при температурах 120–500 °C і залишковому тискові у камері 10^{-3} Па.

Таблиця 3 – Параметри процесу спікання та характеристики порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після спікання

Концентраційна Область	Позначення зразків	Час витримки, хв	Температура T_{max} , °C	P, МПа	$\rho_{теор}$, г/см ³	$\rho_{експ}$, г/см ³	P, ±1%
Доевтектичний Склад	Al-17Cu	5	480	30	3,10	2,93	5
	Al-17Cu/5C	5	510	30	3,00	2,78	7
Евтектичний Склад	Al-33Cu	5	480	30	3,50	3,30	6
	Al-33Cu/5C	5	510	30	3,40	3,11	8
Область Al ₄ Cu ₉ Фази	Al-80Cu/5C	5	850	30	6,99	6,01	14

Структурні дослідження зразків були проведені методами: рентгеноструктурного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (раманівської спектроскопії) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Рентгеноструктурні дослідження виконані за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в монохроматизованому CoK_{α} випромінюванні ($\lambda = 0,179021$ нм). Дослідження температурних інтервалів перетворень та реакційної здатності (виділеного тепла в процесі екзотермічної реакції у зразках при нагріванні) проводились методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на калориметрі Netzsch DSC 404 F1 Pegasus в процесі неперервного нагріву до температури 530°C (до оплавлення) із швидкістю нагрівання 40 град./хв. в атмосфері гелію. Результати ДСК досліджень були порівняні із результатами досліджень високотемпературної in-situ рентгенівської дифрактометрії, що була проведена за допомогою рентгенівської високотемпературної установки (УРВТ), яка дозволяла проводити дослідження безпосередньо в процесі нагрівання зразків до аналогічної температури 530°C із швидкістю нагрівання 20 град./хв. та тиском у робочій камері 10^{-3} Па. Аналіз кристалографічної текстури БФ проводився методом текстурного рентгенівського аналізу на основі прямих полюсних фігур (ППФ), які отримували із використанням дифрактометра ДРОН-3 із текстурною приставкою (із діапазоном кутів сканування α від 0 до 80° з кроком 5° і кутів β від 0 до 360° з кроком 10°).

Спектри комбінаційного розсіювання порошкових композитів Al-Cu/C реєструвались при кімнатній температурі за допомогою мікрораманівського спектрометра inVia (Renishaw) із лазером з довжиною хвилі 633 нм в діапазоні раманівського зсуву (хвильового числа) 100–3000 см⁻¹. Спектри ЯМР ²⁷Al порошкових композитів Al-Cu/C і БФ Al/Cu у вигляді порошків вимірювали при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Bruker Avance 400.

СЕМ проводились на мікроскопі JEOL JSEM IT-300, обладнаному приставкою для мікроаналіза EDS XMax 80. Щоб виявити контраст границь зерен та виділень, попередньо зразки обробляли реагентом Келлера.

Питому площу поверхні зразків порошкових композитів визначали за даними низькотемпературної адсорбції газів методом БЕТ за допомогою автоматичного газо-адсорбційного аналізатору ASAP 2405N Micromeritics Instrument Corp. після дегазації зразків при температурі 150°C впродовж 20 годин.

Механічні властивості зразків вимірювали методом індентування трьохгранною алмазною пірамідою Берковича (кут при вершині $\gamma = 65,3^\circ$) за допомогою універсального індентометра «Мікрон-гамма». Кожен зразок був досліджений ~ 60 разів при фіксованому навантаженні 50 мН (5 г) та 0,3 Н (30 г) у автоматичному режимі із записом експериментальних точок у вигляді діаграм в координатах «Р (навантаження) – h (глибина проникнення)» та розрахунком мікротвердості по Мейєру (H_M), модулю Юнга (E) і коефіцієнту пластичності ($\delta_{пл}$).

Мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості композитів було порівняно із зразками відповідних сплавів Al-Cu - злитків, виготовлених у дуговій печі в інертній атмосфері.

У третьому розділі наведені результати дослідження структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 17, 33 та 80 мас.% Cu після МЛ та термомеханічних обробок, а також їх механічних властивостей та реакційної здатності.

За результатами фазового рентгеноструктурного аналізу порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин (рисунок 1) встановлено, що фазовий склад порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 33 мас.% був однаковим (Al + Al₄Cu₉ + Al₂Cu), але об'ємна частка фаз відрізнялась. Їх відпал при температурі 500 °C впродовж 2 години приводить до утворення фазового складу,

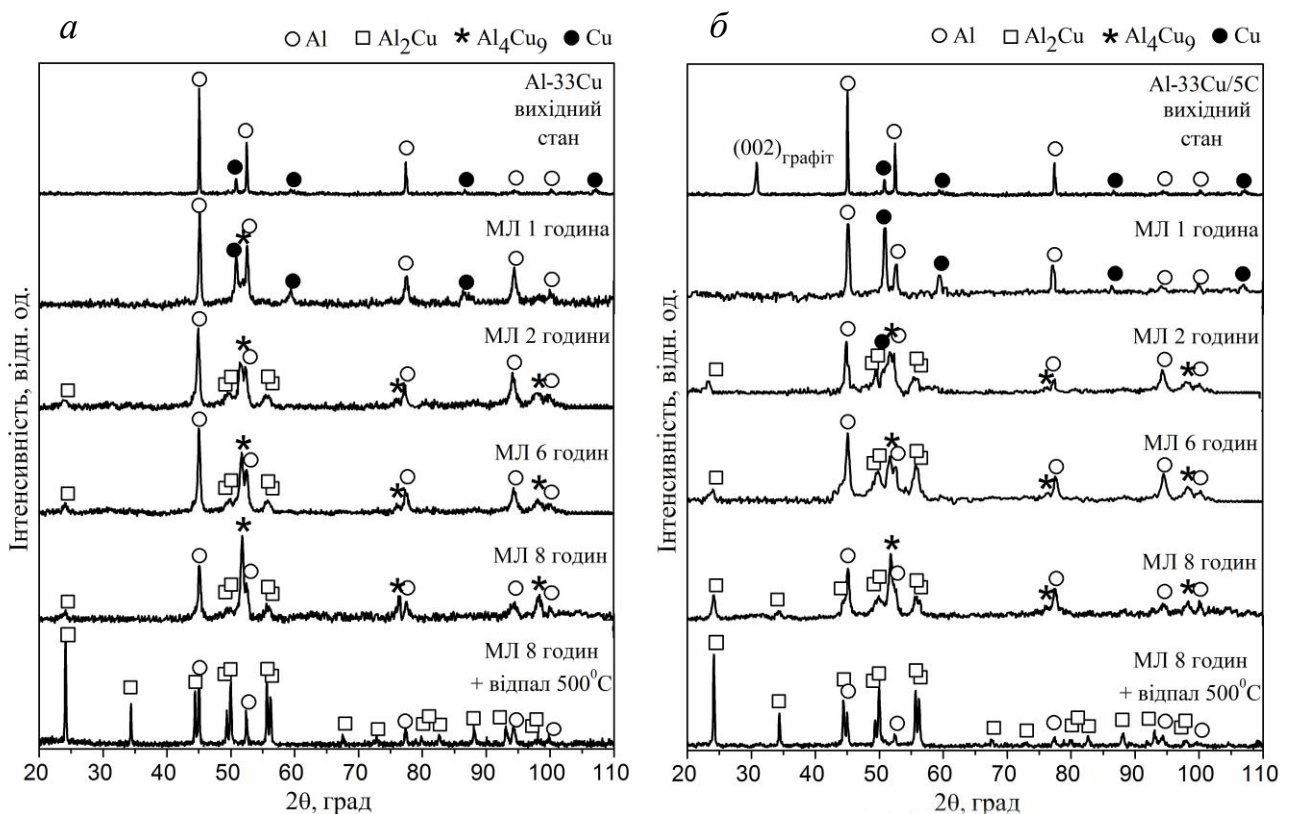


Рисунок 1 – Дифрактограми зразків порошків у вихідному стані, після МЛ та відпалів при 500°C впродовж 2 годин: а – Al-33Cu; б – Al-33Cu/5C

близького до рівноважного – $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$, а при температурі вище $250 - 280^\circ\text{C}$ метастабільна фаза зникає. Окрім цього, на дифрактограмах від порошку Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 1 години пік (002) графіту, що у випромінненні кобальтового аноду знаходиться на куті $2\theta = 31^\circ$ ($d_{002} = 0,3347 \text{ нм}$), зникає. Це свідчить про те, що кристалічний графіт в процесі помолу зазнав інтенсивного руйнування і перетворився на аморфний. Аналіз всіх дифрактограм порошків після МЛ також засвідчує про відсутність піків від оксидів та карбиду Al_4C_3 .

Помол впродовж 8 годин сумішей порошів Al і Cu усіх композицій без і з 5 мас.% графітової добавки приводить до появи метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази (рисунок 2). Відповідно до результатів СЕМ, її усереднений хімічний склад для порошкових композитів евтектичного складу $\sim 40 - 30 \text{ мас.\% Al}$ і $\sim 60 - 70 \text{ мас.\% Cu}$ ($\sim 60 - 50 \text{ ат.\% Al}$ і $\sim 40 - 50 \text{ ат.\% Cu}$) не відповідає рівноважному, а для зразків із вмістом 80 мас. % Cu її склад є близьким до рівноважного $\sim 15 - 21 \text{ мас.\% Al}$ і $\sim 79 - 85 \text{ мас.\% Cu}$ ($\sim 62 - 71 \text{ ат.\% Cu}$ і $\sim 29 - 38 \text{ ат.\% Al}$).

За положенням та інтегральною шириною піків від Al , Cu та 2-3 найінтенсивніших піків від інтерметалідів на дифракційних картинах зразків порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ оцінено параметр ґратки Al і Cu (а), концентрацію твердого розчину $\text{Al}(\text{Cu})$ і $\text{Cu}(\text{Al})$ (с), розмір кристалітів (областей когерентного розсіювання) (d) та мікроспотворення ґратки (ε) (таблиця 4). Виявлено, що у зразках евтектичного складу процес фазоутворення відбувається шляхом формування пересиченого твердого розчину: $\text{Al}(\text{Cu})$ із розчиненням міді до 11 мас.% (4,9 ат.%) після МЛ впродовж 1-2 годин. Відповідно до даних наведених у табл. 4 та локального хімічного аналізу, у зразках із вмістом 80 мас.% спостерігається формування $\text{Cu}(\text{Al})$ із розчинення алюмінію від 2,2 до 7,5 мас.% (16 ат.%). МЛ

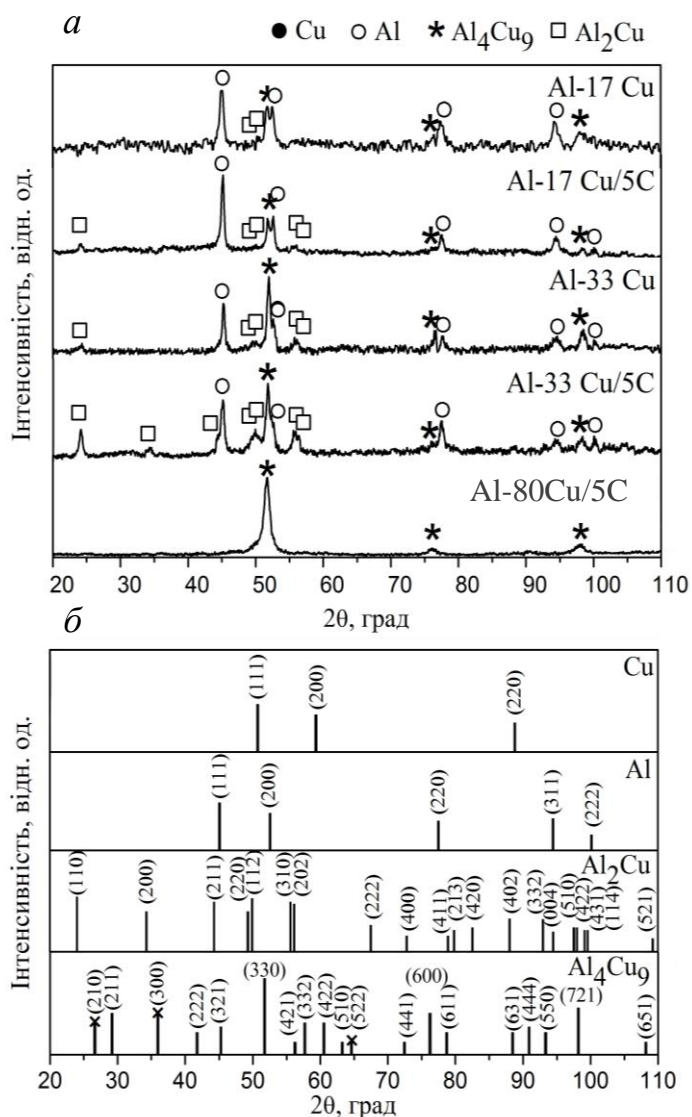


Рисунок 2 – Дифрактограми: а – порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C різного складу після МЛ впродовж 8 годин; б – штрих-діаграми Al (JCPDS-PDF 101-2989), Cu (JCPDS-PDF 04-0836), Al_4Cu_9 (JCPDS0-PDF 24-0003), Al_2Cu (JCPDS-PDF 25-0012)

впродовж 8 годин порошоків Al-33Cu приводить до зменшення D від 81 до 25 нм, а ε росте від 0,11 до 0,25 %. У той же час, для порошоків Al-33Cu/5C D зменшується від 56 до 17 нм, а ε росте від 0,11 до 0,77 %. Це можна пояснити тим, що введення 5 мас.% графіту в елементарні порошки Al і Cu різних композицій в процесі помолу сприяє їх кращому подрібненню та насиченню дефектами.

Таблиця 4 – Кристалографічні характеристики порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ

Позначення зразків	МЛ	Фазовий Склад	a_{Al} , нм $\pm 0,0001$	c_{Cu} , ат. % $\pm 0,5$	a_{Cu} , нм $\pm 0,0001$	c_{Al} , ат. % $\pm 0,5$	D , нм ± 10	ε , % $\pm 0,01$
Al-33Cu	вих. стан	Al + Cu	0,4049	0	0,3604	0	81	0,11
	1 год	Al + Al ₄ Cu ₉ + Cu(Al)	0,4050	0	0,3614	1,11	51	0,17
	2 год	Al(Cu) + Al ₄ Cu ₉ + Al ₂ Cu	0,4041	4,9	-	-	33	0,20
	6 год	Al + Al ₄ Cu ₉ + Al ₂ Cu	0,4049	0	-	-	29	0,23
	8 год	Al + Al ₄ Cu ₉ + Al ₂ Cu	0,4051	0	-	-	25	0,25
Al-33Cu/5C	вих. стан	Al + Cu	0,4049	0	0,3604	0	56	0,11
	1 год	Al + Cu(Al)	0,4053	0	0,3617	2,7	42	0,35
	2 год	Al(Cu) + Al ₄ Cu ₉ + Al ₂ Cu + Cu(Al)	0,4047	1,3	0,3618	3,3	30	0,69
	6 год	Al + Al ₄ Cu ₉ + Al ₂ Cu	0,4051	0	-	-	18	0,70
	8 год	Al + Al ₄ Cu ₉ + Al ₂ Cu	0,4053	0	-	-	17	0,77
Al-80Cu/5C	вих. стан	Al + Cu	0,4049	0	0,3604	0	71	0,11
	4 год	Cu(Al) + Al ₄ Cu ₉	-	-	0,3616	2,22	51	0,27
	8 год	Cu(Al) + Al ₄ Cu ₉	-	-	-	-	28	0,69

Дані ЯМР зразків порошкових композитів Al-80Cu/5C і Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин та відпалу при 500°C (рисунок 3) підтверджують результати

рентгеноструктурного аналізу. Так, сигнали в околі 1000 та 500 м.ч на ЯМР-спектрах ^{27}Al порошкових композитів Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин підтверджують присутність метастабільної неупорядкованої Al_4Cu_9 фази, а сигнал в околі 1400 м.ч., що Al_2Cu фаза присутня, вірогідно, у вигляді нестехіометричної $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ фази ($0,012 < x < 0,059$). Сигнал в околі 0 м.ч. пов'язаний із наявністю оксидних плівок (AlO_4 на 55 м.ч. і AlO_6 на 0 м.ч.), але із врахуванням явища скін-ефекту, його відносна інтенсивність може не відповідати реальній кількості оксидів у зразках.

Із співставлення результатів СЕМ та рентгеноструктурного аналізу очевидно, що введення 5 мас.% графітової добавки в процесі механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al і Cu сприяє їх кращому подрібненню, насиченню дефектами, обволікає металеві частинки, перешкоджає їх агломерації та уповільнює реакційні процеси. Це проявляється в тому, що залежність розподілу частинок зразків порошкових композитів Al-33Cu після МЛ

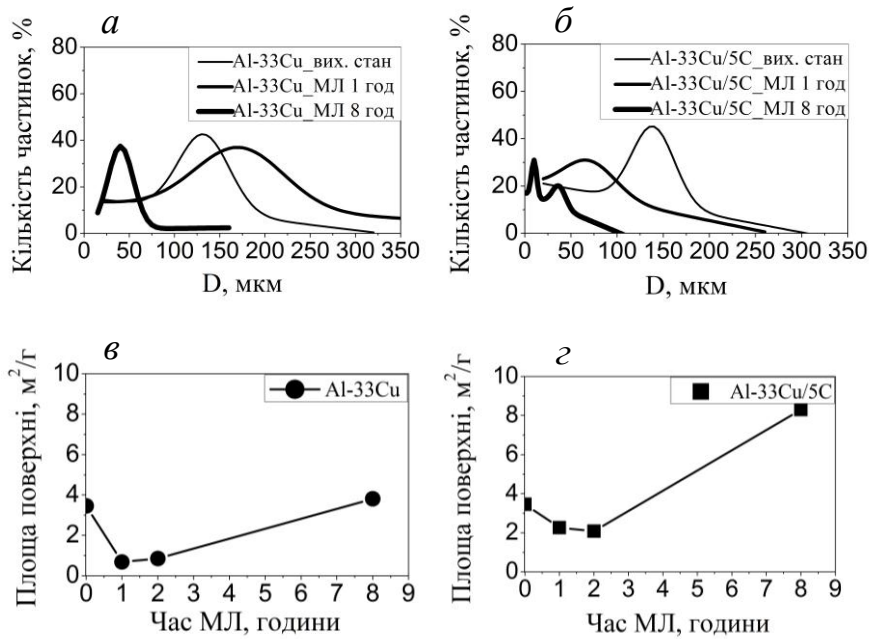


Рисунок 4 – Середній розмір частинок та площа поверхні порошкових композитів евтектичного складу після МЛ: а, в – Al-Cu; б, г – Al-Cu/C

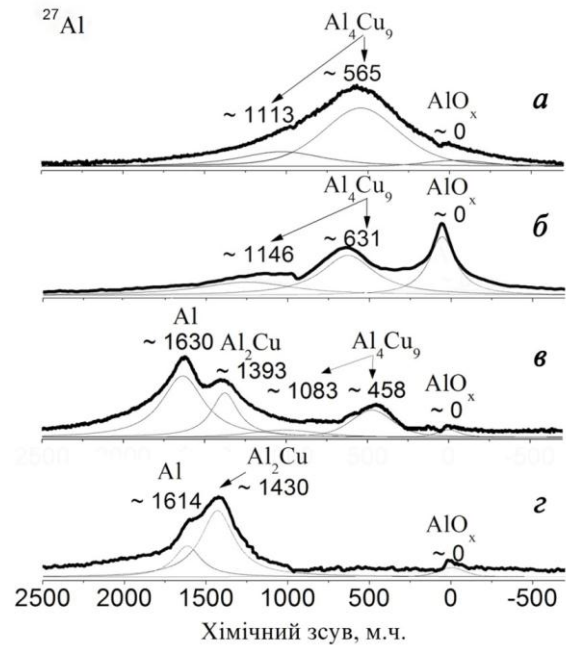


Рисунок 3 – ЯМР-спектри ^{27}Al порошкових композитів Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин і відпалу при 500 °C: а, б – із вмістом міді 80 мас.%; в, г – із вмістом міді 33 мас %

впродовж 8 годин має мономодальний характер із середнім розміром агломератів 45 ± 20 мкм, а зразків Al-33Cu/5C – із бімодальним розподілом: дрібні частинки із середніми розмірами $\sim 1-20$ мкм і крупніші частинки розміром 35 мкм (рис. 4а,б). Методом БЕТ було визначено, що питома площа поверхні порошків із графітовою добавкою після МЛ також в ~ 2 рази більше (до $8,3 \text{ м}^2/\text{г}$), ніж для Al-33Cu ($3,6 \text{ м}^2/\text{г}$) (рис.4в,г).

Дослідження методом раманівської

спектроскопії порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді 33 і 80 мас.% після МЛ та відпалів при 500 °С впродовж 2 годин виявило що кристалічний графіт в процесі помолу перетворюється на аморфний. Так, помол впродовж 1 години зразків Al-Cu/C евтектичного складу сприяє уширенню D-смуги (1327 cm^{-1}) і G-смуги (1598 cm^{-1}), а зміна співвідношення їх інтенсивностей (I_D/I_G) до 1,25, разом із уширенням та зменшенням інтенсивності 2D-смуги свідчать про зменшення розміру частинок, збільшення кількості дефектів та ступеню розупорядкування. Збільшення часу МЛ до 8 годин приводить до зміни співвідношення I_D/I_G до 1,5 і зникнення 2D-смуги, що вказує на аморфізацію графіту. Подібна динаміка спостерігається і для зразків порошкових композитів Al-80Cu/C (рисунок 5). Поява додаткових смуг в околі 485 і 850 cm^{-1} на раманівському спектрі порошків Al-33Cu/5C після відпалу свідчить про утворення карбіду Al_4C_3 . Окрім того, на спектрах зразків евтектичного складу після помолу впродовж 8 годин та відпалу також спостерігаються смуги на 103 і 260 cm^{-1} , які є характерними для ОЦТ- Al_2Cu фази, а також смуга в околі 220 cm^{-1} , яка характерна для молекулярних груп оксиду міді на поверхні. На відміну від цього, для зразків порошкових композитів Al-80Cu/C після МЛ та відпалів смуг, характерних для Al_4C_3 і ОЦТ- Al_2Cu фази, не спостерігалось.

Холодне пресування та спікання МЛ впродовж 8 годин порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C дозволило отримати ММК у вигляді компактів із підвищеним рівнем механічних властивостей (таблиця 5). Із співставлення оцінених за правилом суміші величин їх мікротвердості (модулю Юнга) із експериментальними виявлено, що зміцнення обумовлене комплексною дією зернограничного та дисперсійного механізмів зміцнення.

Поява на дифракційних картинах порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом

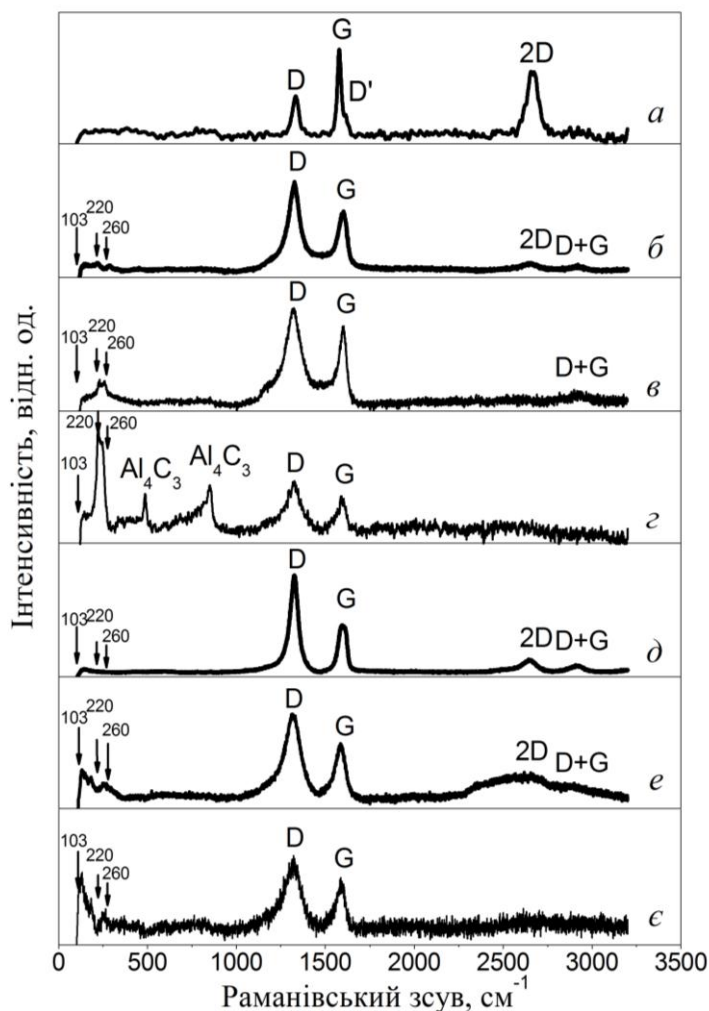


Рисунок 5 – Раманівські спектри порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді 33 ваг.%: а – вих. стан, б, в – після МЛ впродовж 1 та 8 годин, г – після відпалу при 500 °С, із вмістом міді 80 ваг.%: д, е – після МЛ впродовж 1 та 8 годин, є – після відпалу при 500 °С

міді 80 мас.% після спікання при 850 °С надструктурних (210), (300), (522) піків поряд із основними піками від рівноважної Al_4Cu_9 фази (рисунок 6), дозволяє зробити висновок про впорядкування ОЦК- Al_4Cu_9 фази у γ_2 - Al_4Cu_9 (структурного типу D8₃). Появу аналогічних, але менш інтенсивних піків було виявлено після відпалу впродовж 2 годин при 500 °С МЛ порошоків Al-Cu/C із вмістом міді 80 мас.%. Тому робиться висновок про її впорядкування при температурах 500 °С і вище. При цьому присутність карбіду виявлено не було.

Таблиця 5 – Механічні властивості порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C

Позначення зразків	Фазовий склад, % об.	$H_{ПС}$, ГПа $\pm 0,3$	$E_{ПС}$, ГПа ± 10	$H_{М EXP}$, ГПа $\pm 0,5$	E_{EXP} , ГПа ± 20	$\delta_{пл}$ $\pm 0,03$
Al-17Cu сплав	79 Al + 21 Al_2Cu	1	81	1,3	88	0,92
Al-17Cu композит (480°C)	76 Al + 24 Al_2Cu	1,1	82	1,7	101	0,88
Al-17Cu/5C композит (510°C)	61 Al + 36 Al_2Cu + + 3 Al_4C_3	1,7	95	2,4	114	0,84
Al-33Cu сплав	59 Al + 41 Al_2Cu	1,9	91	1,9	104	0,89
Al-33Cu композит ($T_{кімн}$)	37 Al + 56 Al_4Cu_9 + + 7 Al_2Cu	2,9	135	2,8	110	0,76
Al-33Cu композит (480°C)	57 Al + 43 Al_2Cu	2,1	93	3,4	112	0,83
Al-33Cu/5C композит ($T_{кімн}$)	37 Al + 47 Al_4Cu_9 + 16 Al_2Cu	2,5	121	2,2	107	0,77
Al-33Cu/5C композит (510°C)	34 Al + 63 Al_2Cu + + 3 Al_4C_3	3,1	110	5,5	180	0,75
Al-80Cu/5C композит (850°C)	100 γ_2 - Al_4Cu_9	4,1	180	6,2	148	0,8

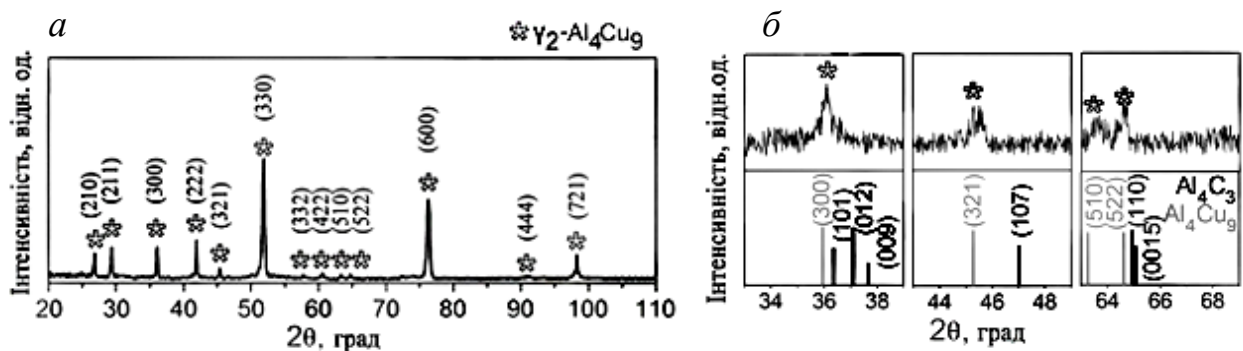


Рисунок 6 – Дифрактограми порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді 80 мас.% після спікання при 850 °С: а – загальна картина, б – її збільшений фрагмент

Рентгеноструктурний аналіз та СЕМ порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C доєвтектичного і евтектичного складу після спікання (рисунок 7) дозволили оцінити об'ємні частки фаз Al, Al_2Cu , Al_4Cu_9 та Al_4C_3 . Із рисунку 7а,б видно що, окрім 3-5 % об. карбіду, порошкові композити Al-Cu/C евтектичного складу містили найбільшу об'ємну частку ОЦТ- Al_2Cu інтерметаліду (до 63 % об.), що приблизно на 20 % вище, ніж у композитах і сплавах Al-Cu аналогічного складу. Результати СЕМ зразків порошкових композитів доєвтектичного і евтектичного складу, у порівнянні із відповідними сплавами, представлені на рисунку 7. Видно, що мікроструктура

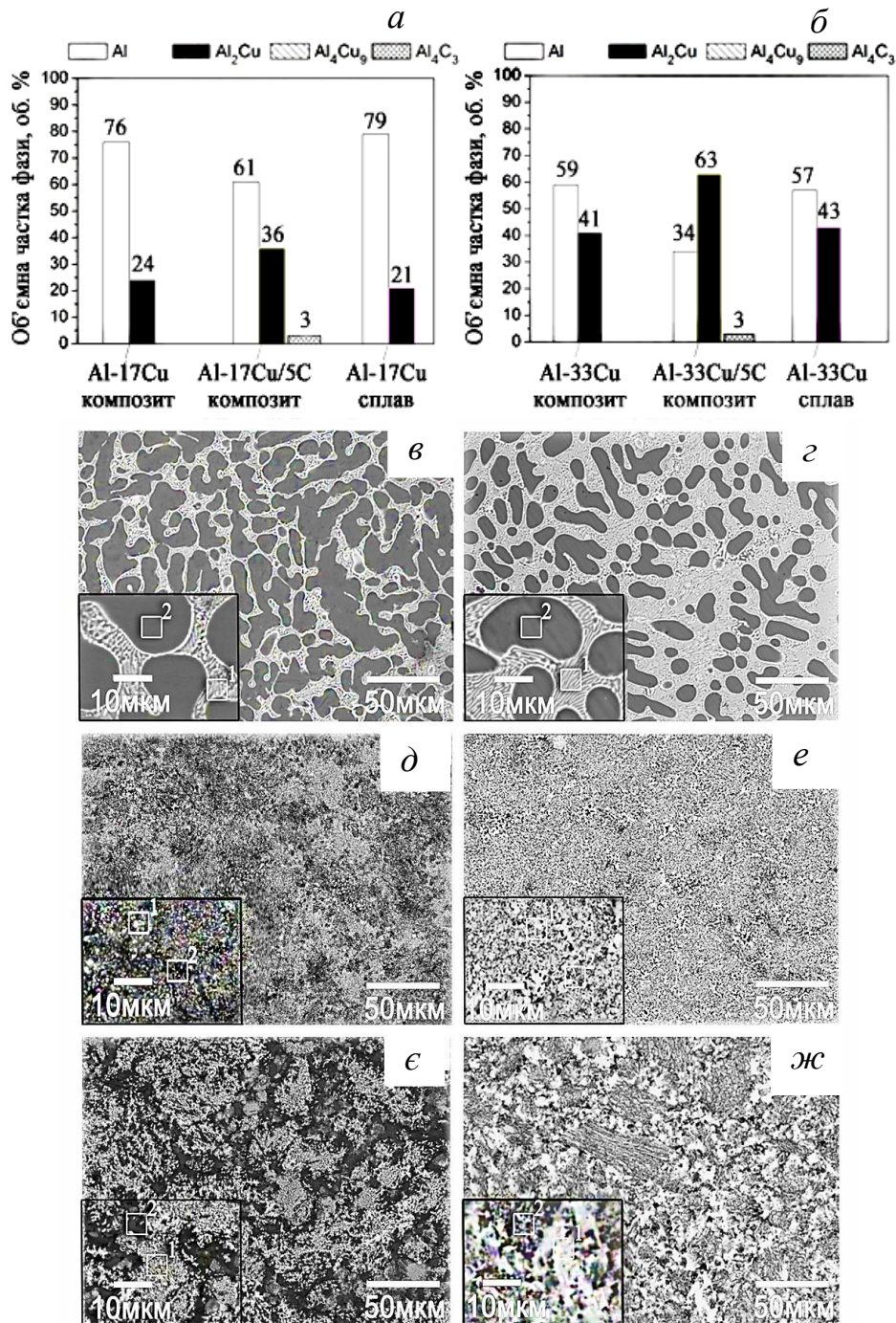


Рисунок 7 – Кількісний рентгеноструктурний аналіз зразків різного складу: а – доєвтектичного, б – евтектичного. СЕМ зразків: в, г – сплавів Al-17Cu та Al-33Cu; д, е – композитів Al-17Cu та Al-33Cu; є, ж – композитів Al-17Cu/5C та Al-33Cu/5C, відповідно.

композитів Al-Cu/C евтектичного складу містить менш однорідний розподіл включень Al_2Cu (світлішого контрасту), а агломерати частинок розміром 5 – 40 мкм, більш збагачених алюмінієм (темнішого контрасту), розташовані в середині областей зі світлим контрастом, розмір яких майже співпадає із середнім розміром частинок крупнішої фракції після МЛ (рис.7ж). В той же час, представлені у дисертації дані мапування та локального хімічного аналізу цих же Al-Cu/C композитів евтектичного складу свідчать про те, що вуглець рівномірно розподілений у вигляді високодисперсних включень по всьому об'єму зразку.

Слід відмітити, що за даними рентгеноструктурного аналізу жодних піків від оксидів на рентгенівських дифрактограмах порошкових композитів Al-Cu та Al-Cu/C із різним вмістом міді після спікання виявлено не було.

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень структурно-фазового стану БФ Al/Cu із вмістом Cu 33 мас.% і 80 мас.% (періоду 60 нм і 30 нм) у вихідному стані (після осадження) та після відпалів, а також їх механічні властивості та реакційну здатність.

За результатами фазового рентгеноструктурного аналізу БФ Al/Cu обох композицій після відпалу при температурі 150°C впродовж 30 хвилин виявлено формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази разом із фазою нижчої симетрії ОЦТ $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ (рисунок 8). Збільшення температури відпалу до 500°C приводить до поступового формування фазового складу, близького до рівноважного: $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$ у БФ Al/Cu із вмістом міді 33 мас.%, $\eta_2\text{-AlCu} + \gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ у БФ Al/Cu із вмістом міді 80 мас.%. Таким чином, у БФ Al/Cu евтектичного складу при температурі вище 250 – 280°C метастабільна неупорядкована ОЦК- Al_4Cu_9 фаза не спостерігається, а у БФ із вмістом міді 80 мас.% після відпалів при температурах 500 – 850°C спостерігається її впорядкування у $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ фазу (структурного типу D8₃).

На прикладі БФ Al/Cu евтектичного складу оцінено параметр ґратки Al і Cu та концентрацію пересиченого твердого розчину $\text{Al}(\text{Cu})$ і $\text{Cu}(\text{Al})$ до і після відпалів

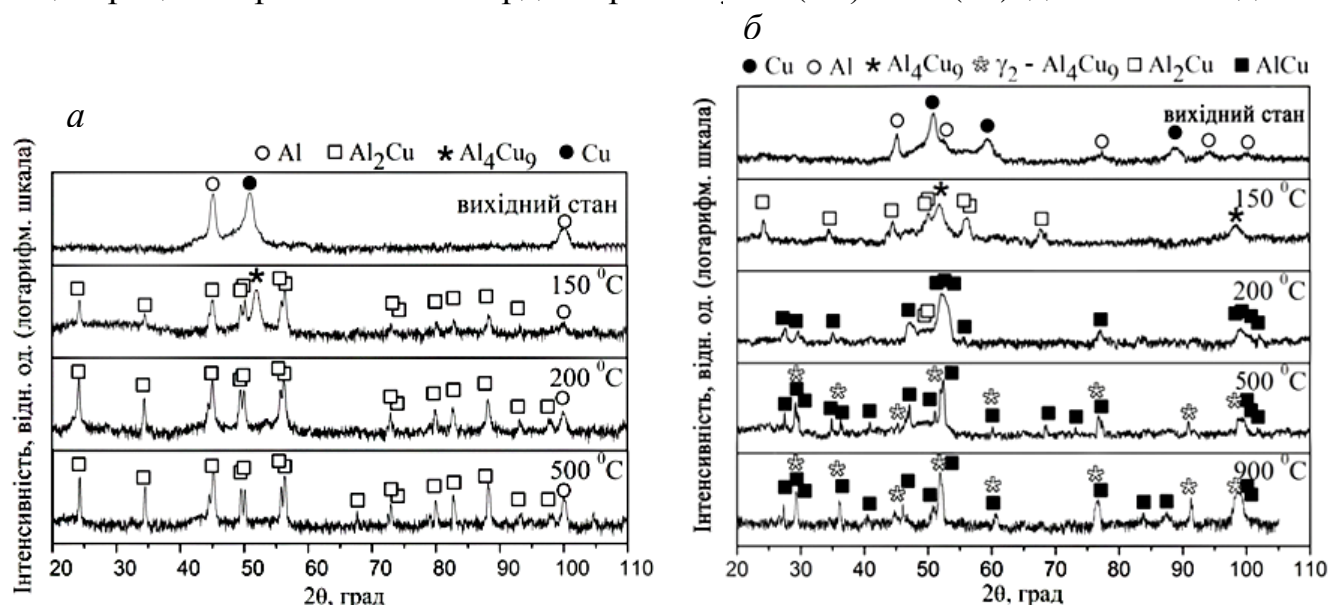


Рисунок 8 – Дифрактограми БФ Al/Cu із різним вмістом міді: а – 33 мас.%; б – 80 мас.%, до та після відпалів впродовж 30 хвилин

(таблиця 6). Показано, що процес фазоутворення відбувається із пересиченого твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді до 8 мас.% (3,2 ат. %) та Cu(Al) із вмістом алюмінію 1,9 мас. % (3,33 ат.%) у вихідному стані БФ.

Таблиця 6 – Кристалографічні характеристики багатошарових фольг Al/Cu

Позначення зразів	Температура відпалу, °C	a_{Al} , нм ±0,0001	c_{Cu} , ат. % ±0,5	a_{Cu} , нм ±0,0001	c_{Al} , ат. % ±0,5	D , нм ±10	ε , % ±0,01
БФ Al-33Cu	вих. стан	0,4043	3,2	0,3614	3,33	48	0,79
	120	0,4047	1,44	-	-	64	0,63
	150	0,4049	0	-	-	80	0,56
	170	0,4048	0,44	-	-	113	0,46
	200	0,4048	0,44	-	-	113	0,46
	500	0,4047	0,88	-	-	128	0,27

Вищезазначене, а також наявність найбільших мікроспотворень ґратки у вихідному стані БФ та орієнтаційного співвідношення (111)ГЦК/(110)ОЦК між кристалітами Al і метастабільної неупорядкованої Al_4Cu_9 фази після відпалу деяких БФ Al/Cu, а також відносно висока швидкість перетворення, свідчать про зсувний механізм ГЦК → ОЦК перетворення.

Дані ЯМР БФ Al/Cu із вмістом міді 33 і 80 мас.% після відпалу при 150 °C підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу. Так, на спектрах ЯМР ^{27}Al спостерігаються п'ять сигналів, із δ в околі 1600, 1400, 1000 та 500, 0 м.ч, що відповідають металевому Al, Al_2Cu і Al_4Cu_9 фазам та оксидам на поверхні порошків із БФ (рисунок 9). Слід відмітити, що сигнали на ЯМР-спектрах БФ Al/Cu та порошкових композитів Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин евтектичного складу є подібними (рисунок 3). На відміну від цього, ЯМР-спетри ^{27}Al БФ Al/Cu та порошкових композитів Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин із вмістом міді 80 мас.% відрізняються наявністю сигналу в околі 1400 м.ч.

Співставляючи оцінені за правилом суміші величин мікротвердості (модулю Юнга) із експериментальними БФ Al/Cu виявлено (таблиця 7), що їх зміцнення після відпалів обумовлене модифікацією структурно-фазового стану.

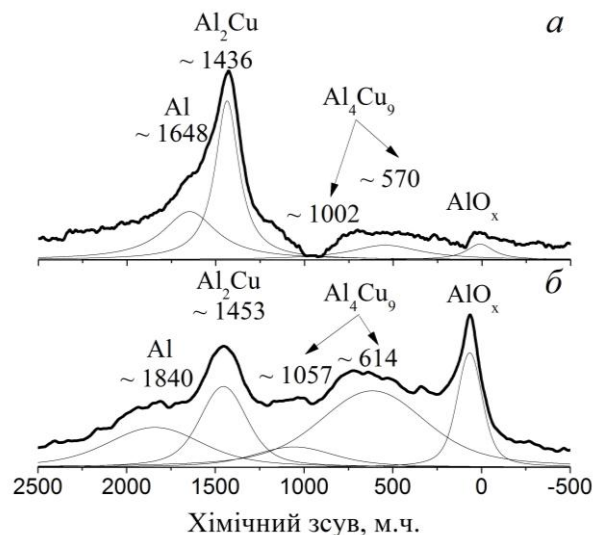


Рисунок 9 – ЯМР-спектри БФ Al/Cu із вмістом міді: а – 33 мас.%; б – 80 мас.%, після відпалів при 150 °C впродовж 30 хвилин

Таблиця 7 – Механічні властивості БФ Al/Cu

Позначення зразків	Фазовий склад, об. %	$H_{ПС}$, ГПа $\pm 0,3$	$E_{ПС}$, ГПа ± 10	$H_{М EXP}$, ГПа $\pm 0,5$	E_{EXP} , ГПа ± 20	$\delta_{нл.}$ $\pm 0,03$
Al-33Cu сплав	59 Al + 41 Al ₂ Cu	1,9	91	1,9	104	0,89
БФ Al-33Cu (вих.стан)	68 Al + 32 Cu	0,8	51	4,7	138	0,78
БФ Al-33Cu (150°C)	44 Al + 38 Al ₄ Cu ₉ + 24 Al ₂ Cu	3,2	80	5,6	147	0,74
БФ Al-33Cu (200°C)	61 Al + 39 Al ₂ Cu	1,6	91	5,3	136	0,74
БФ Al-33Cu (500°C)	55 Al + 45 Al ₂ Cu	1,8	94	4,7	136	0,77
БФ Al-80Cu (вих.стан)	18 Al + 82 Cu	0,9	52	4,7	141	0,79
БФ Al-80Cu (150°C)	55 Al ₄ Cu ₉ + 45 Al ₂ Cu	4,9	80	5,3	147	0,73
БФ Al-80Cu (200°C)	10 Al ₂ Cu + 90 AlCu	10,3	183	6,8	177	0,73
БФ Al-80Cu (500°C)	9 AlCu + 91 γ_2 -Al ₄ Cu ₉	10,6	176	4,5	131	0,73

У п'ятому розділі на основі експериментальних результатів рентгеноструктурного аналізу та літературних даних побудовано елементарні ґратки і відповідні рентгенівські дифрактограми інтерметалевих фаз та пересичених твердих розчинів. Підтверджено можливість формування метастабільної неупорядкованої Al₄Cu₉ фази та уточнено її структуру у вигляді ОЦК-ґратки із параметром $a = 0,2951$ нм (структурний тип A2, пр. група $Im\bar{3}m$) із заповненістю атомами Al і Cu (50 на 50 ат. %), що подібна до β -фази. Показано можливість її впорядкування у γ_2 -Al₄Cu₉ фазу (структурного типу D8₃, пр. група $P-43m$, $a = 0,8702$ нм). Розглянуто можливість формування ОЦТ θ -Al₂Cu фази як у вигляді стабільної θ -Al₂Cu фази (пр. група $I4/m\bar{3}m$ $a = b = 0,6067$ нм, $c = 0,4877$ нм), так і метастабільної θ' -фази (пр. група $Fm\bar{3}m$, $a = b = 0,4041$ нм, $c = 0,5800$ нм) як «проміжної» фази, що бере участь у ГЦК→ОЦК перетворенні. Побудовано елементарні ґратки твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді 4,94 ат. % (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0,4041$ нм) та Cu(Al) із вмістом алюмінію 16 ат. % (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0,3638$ нм), а також відповідні рентгенівські дифрактограми, за допомогою яких обґрунтовано можливість їх формування.

Вищезазначене разом із відмінністю залежності параметру ґратки Al та концентрації пересиченого твердого розчину Al(Cu), розмірів кристалітів та

мікростптворень ґратки Al від часу МЛ порошкових композитів Al-Cu та температури відпалів БФ Al/Cu евтектичного складу, оцінених за даними рентгеноструктурного аналізу (рисунк 10) надали можливість зробити припущення про різні механізми перетворень: зсувний – у БФ, дифузійний – у порошкових композитах.

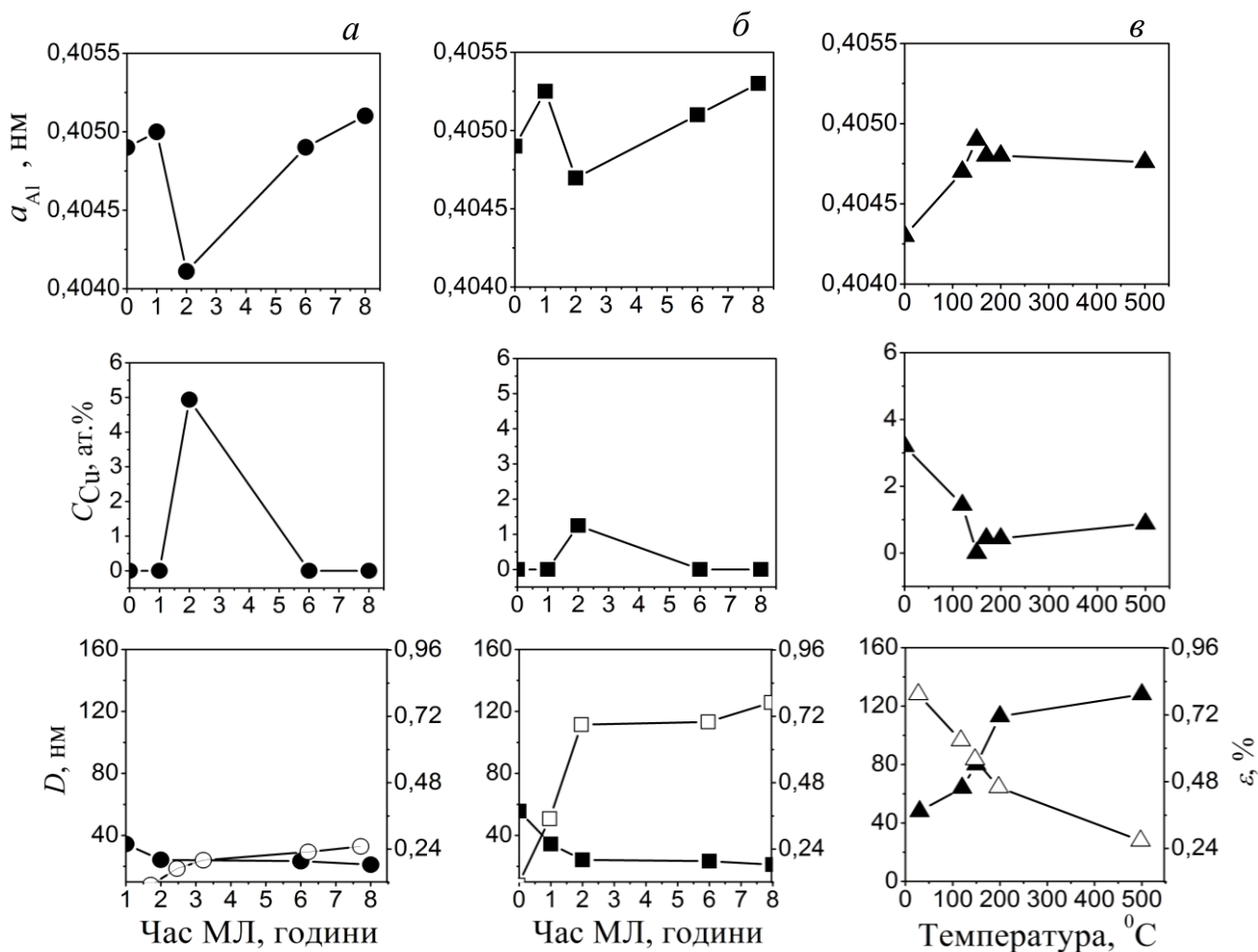


Рисунок 10 – Кристалографічні характеристики зразків евтектичного складу: а, б – порошкових композитів Al-Cu та Al-Cu/C після МЛ, в – БФ Al/Cu після відпалів

Показано, що результати ДСК і високотемпературної in-situ рентгенівської дифрактометрії корелюють між собою. Із рисунку 11 очевидно, що температурні інтервали перетворень 120 – 280 °C для БФ Al/Cu та порошкових композитів Al-Cu після МЛ впродовж 8 годин евтектичного складу співпадають. На фрагментах дифракційних картин після відпалів цих же композитів у аналогічному температурному інтервалі спостерігаються піки як від метастабільної невпорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 , так і від ОЦТ- Al_2Cu фаз. При температурі вище 250 – 280 °C пік від метастабільної невпорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази зникає, а відносна інтенсивність піків від ОЦТ- Al_2Cu фази зростає. Із зростанням температури відпалу до 500 °C формується фазовий склад, близький до рівноважного (Al + Al_2Cu). Із зростанням температури відпалу до 500 °C формується фазовий склад, близький до рівноважного (Al + Al_2Cu). Відповідно до даних ДСК, реакційна здатність БФ (193,4 Дж/г) є більшою, ніж порошкових композитів Al-Cu після МЛ впродовж 8 годин (114,2 Дж/г). Причому, із збільшенням часу МЛ від 2 до 8 годин реакційна здатність

порошкових композитів Al-Cu зменшується від 114,2 до 11,3 Дж/г, а найбільшу реакційну здатність 236,8 Дж/г мали БФ Al/Cu із вмістом міді 80 мас.%.

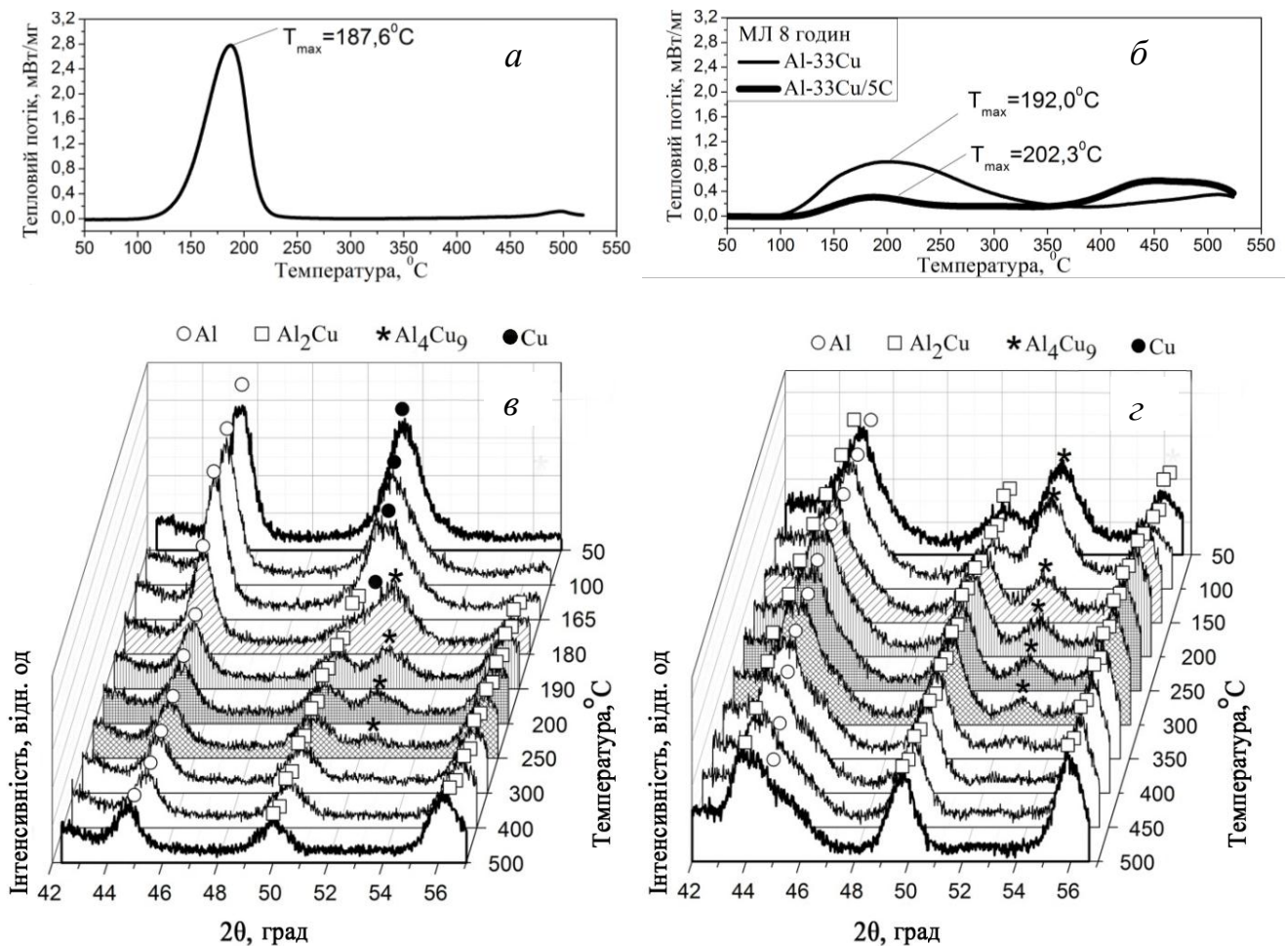


Рисунок 11 – Стабільність композитів евтектичного складу в умовах неперервного нагріву до 530 °С: а, б – ДСК БФ Al/Cu та порошкових композитів Al-Cu та Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин; в,г – фрагменти дифракційних картин БФ Al/Cu та порошкових композитів Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі одержані нові результати про вплив високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al і Cu без і з добавкою графіту, а також відпалів багатошарових фольг Al/Cu, отриманих електронно-променевим осадженням, на проходження твердофазних реакцій синтезу металоматричних композитів, їх структурно-фазовий стан і механічні властивості:

1. Вперше визначено умови формування метастабільної неупорядкованої Al₄Cu₉ фази в порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом Cu 17, 33 і 80 мас.% після механічного легування впродовж 1-8 годин, а також у фольгах Al/Cu із вмістом міді 33 і 80 мас.% після відпалу при температурі 150 °С. Встановлено, що для зразків доевтектичного і евтектичного складу спостерігається також утворення фази нижчої симетрії ОЦТ θ -Al₂Cu.

2. Уточнено структуру метастабільної неупорядкованої Al_4Cu_9 фази у вигляді ОЦК-ґратки із параметром $a = 0,2951$ нм (структурного типу A2). Показано, що у зразках із вмістом міді 17 і 33 мас.% її хімічний склад не відповідає рівноважному, а після відпалу при температурах вище 250–280 °С вона зникає. Для зразків із більшим вмістом міді її склад є близьким до рівноважного, а після відпалу при температурі 500 °С і вище вона впорядковується у $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ фазу (структурного типу D8₃).

3. Отримано залежності параметрів ґратки Al і Cu від часу механічного легування відповідних елементарних порошків без/з добавкою графіту та температури відпалу БФ Al/Cu, які носять немонотонний характер, що свідчить про те, що фазоутворення відбувається шляхом формування пересичених твердих розчинів Al(Cu) із розчинністю міді до 11 мас.% (4,9 ат.%) та Cu(Al) із розчинністю алюмінію до 7,5 мас.% (16 ат.%).

4. Вперше показано, що добавка 5 мас. % графіту до елементарних порошків Al і Cu під час механічного легування сприяє їх кращому подрібненню та насиченню дефектами. Кристалічний графіт, перетворюючись на аморфний і обволікаючи металеві частинки, перешкоджає їх агломерації та уповільнює реакційні процеси. Модифікація структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді 33 і 80 мас.%, отриманих механічним легуванням впродовж 8 годин з наступним спіканням при 30 МПа і температурах 480–510 °С і 850 °С, обумовлює суттєве (в 2-3 рази) підвищення рівня мікротвердості $H_M = 5,5$ ГПа ($E=180$ ГПа) та 6,2 ГПа ($E=148$ ГПа), відповідно, із збереженням пластичності 0,75-0,8 в порівнянні із традиційними сплавами аналогічного складу.

5. Встановлено, що формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 фази у порошкових композитах Al-Cu/C із вмістом міді 33 мас.% після холодного пресування при 8 ГПа і $T_{\text{кімн}}$ сприяє збільшенню мікротвердості H_M до 2,8 ГПа ($E = 110$ ГПа), а у багатошарових фольгах Al/Cu із вмістом міді 33 і 80 мас.% після відпалу при 150 °С – до 5,3–5,6 ГПа ($E = 147$ ГПа). Показано, що підвищення механічних властивостей зразків обумовлено комплексною дією зернограничного і дисперсійного механізмів зміцнення. Виявлено в ~2 рази більшу реакційну здатність багатошарових фольг у порівнянні із порошковими композитами Al-Cu аналогічного складу, яка може сягати 236,8 Дж/г у випадку фольг із вмістом міді 80 мас.%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Davis J. R. Aluminum and aluminum alloy (Associates, Handbook Committee). ASM International, 1993. 784 p.
2. Ouyang Y. F., Chen H. M., Tao X. M., Gao F., Peng Q., Du Y. A first-principles study of the structural, mechanical and electronic properties of precipitates of Al_2Cu in Al-Cu alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20. N2. P. 967–976.
3. Ponweiser N., Lengauer Ch. L., Richter K. W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase $\eta_1\text{-Al}_{1-8}\text{Cu}$. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. N11. P. 1737–1746.
4. Kisi E. H., Browne J. D. Ordering and structural vacancies in non-stoichiometric Cu–Al γ brasses. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*.

1991. Vol. 47. N6. P. 835–843.

5. Lanzini F., Gargano P. H., Alonso P. R., Rubiolo G. H. First principles studies of atomic ordering in bcc Cu-Al. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 19. N1. P. 015008.

6. Suryanarayana C. Phase formation under non-equilibrium processing conditions: rapid solidification processing and mechanical alloying. *Journal of Materials Science.* 2018. Vol. 53. N19. P. 13364–13379.

7. Li F., Ishihara K.N., Shingu P.H. The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system. *MTA.* 1991. Vol. 22. N12. P. 2849 - 2854.

8. Haidara F., Record M.-C., Duployer B., Mangelinck D. Investigation of reactive phase formation in the Al-Cu thin film systems. *Surface and Coatings Technology.* 2012. Vol. 206(19-20). P. 3851–3856.

9. Latief F. H., Sherif El-Dayed M. Effects of sintering temperature and graphite addition on the mechanical properties of aluminum. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2012. 18. P. 2129.

10. Besson R., Avettand-Fenoel M.-N., Thuinet L., Kwon J., Addad A., Roussel P., Legris A. Mechanisms of formation of Al_4Cu_9 during mechanical alloying: An experimental study. *Acta Materialia.* 2015. 87. P. 216-224

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ РОБІТ

Статті у наукових фахових виданнях:

1. Matvienko Ya. I., Polishchuk S. S., Rud A. D., Popov O. Yu., Demchenkov S. A., Fesenko O. M. Effect of graphite additives on microstructure and mechanical properties of Al-Cu composites prepared by mechanical alloying and sintering. *Materials Chemistry and Physics.* 2020. 254. P. 123437.

2. Matvienko Y., Rud A., Polishchuk S., Zagorodniy Y., Rud N., Trachevski V. Effect of graphite additives on solid-state reactions in eutectic Al-Cu powder mixtures during high-energy ball milling. *Applied Nanoscience.* 2020. 10. P. 2803–2811.

3. Матвієнко Я. І., Рудь О. Д., Поліщук С. С., Трачевський В. В., Фесенко О. М., Яремкевич А. Д., Хижун О. Ю. Спектроскопічні дослідження зміни структурно-фазового стану елементарних порошків системи Al-Cu/C в процесі механоактиваційного оброблення. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2020. Т. 18. № 1. С. 77–88.

4. Матвієнко Я. І., Поліщук С. С., Рудь О. Д., Міка Т. М., Устінов А. І., Демченков С. О. Вплив нерівноважних умов реакційної взаємодії Cu і Al в твердій фазі на процес формування Al_4Cu_9 фази в системі Cu-Al. *Металофізика та новітні технології.* 2020. Т. 42. №2. С. 143–157.

5. Матвиенко Я. И., Рудь А. Д., Полищук С. С., Рудь Н. Д., Демченков С. А., Клепко А. Ю. Фазовые превращения в процессе механического легирования порошков эвтектического состава систем Al-Cu и Al-Cu/C и их влияние на структуру и свойства композитов. *Металофізика та новітні технології.* 2019. Т. 41. №11. С. 1519–1538.

6. Матвієнко Я. І., Поліщук С. С., Рудь О. Д., Міка Т. М., Бондарчук В. І., Демченков С. О. Структура та механічні властивості Al–Cu/C композитів,

отриманих механічним легуванням та твердофазним спіканням. *Металофізика та новітні технології*. 2019. Т. 41. №8. С. 981–1000.

7. Ustinov A., Matvienko Ya., Polishchuk S., Shishkin A. Investigation of phase transformations and plastic deformation at continuous heating of Al/Cu multilayer foil. *The Paton Welding Journal*. 2009. 10. P. 23–26.

8. Олиховская Л. А., Мельниченко Т. В., Матвиенко Я. И., Устинов А. И. Фазовые превращения при нагреве многослойной фольги Al/Cu, полученной способом электронно-лучевого осаждения. *Современная электрометаллургия* – 2009. Т. 2. С. 27-31.

Публікації у міжнародних науково-технічних збірниках та матеріалах наукових конференцій

1. Matvienko Ya. I., Rud A. D., Polishchuk S. S., Fesenko O. M., Trachevski V. V., Khyzhun O. Y. Structure of Al-Cu/C nanocomposites synthesized by mechanical alloying of elemental powders. Abstract Book of the 8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» NANO-2020 – 2020. P. 114.

2. Matvienko Ya. I., Polishchuk S. S., Rud A. D., Ustinov A. I., Demchenkov S. A. Formation and ordering of bcc phase in Cu-20 wt. % Al mechanically alloyed powders and multilayered foils. Abstract Book of the 6th International Conference HighMathTech 2019 – 2019. P. 122.

3. Matvienko Ya. I., Polishchuk S. S., Rud A. D., Ustinov A. I., Demchenkov S. A. Formation of metastable structures in powder and multilayered Cu-Al nanocomposites. Abstract Book of the 7th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» NANO-2019 – 2019. P. 181.

4. Matvienko Ya. I., Rud A. D., Polishchuk S. S., Trachevsky V. V., Zagorodny Yu. A., Mika T. O., Marunyak O. V. Effect of graphite on structure of eutectic Al-Cu powder mixtures during ball milling. Збірник матеріалів міжнародної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 8» – 2018. С. 40–43.

5. Matvienko Ya. I., Polishchuk S. S., Lakhnik A. M., Rud A. D. Formation of metastable intermetallics in Al-Cu system during mechanical alloying. Abstract Book of the 6th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» NANO-2018 – 2018. P. 440.

АНОТАЦІЯ

Матвієнко Я.І. «Структура, стабільність та властивості інтерметалевих сполук системи Al-Cu та композитів на їх основі». – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. – Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2020.

Методами рентгеноструктурного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), ядерного магнітного резонансу (ЯМР), раманівської спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) досліджено структуру порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 17, 33 та 80 мас.% після високоенергетичного механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al та Cu без і з добавкою графіту (5 мас.%) та їх термомеханічних обробок (відпалів, холодного пресування та твердофазного спікання), багатошарових фольг Al/Cu

(періоду 60 і 30 нм) із вмістом Cu 33 і 80 мас.%, отриманих методом електронно-променевого осадження, до та після відпалів, а також її взаємозв'язок із механічними властивостями та реакційною здатністю композитів.

Встановлено особливості фазоутворення у всіх композитах після відповідних обробок. Показано, що процес фазоутворення в системі Al-Cu відбуваються шляхом формування пересиченого твердого розчину Al(Cu) і/або Cu(Al). У композитах евтектичного складу ГЦК→ОЦК перетворення відбувається за участі фази нижчої симетрії ОЦТ θ -Al₂Cu.

Виявлено можливість формування метастабільної неупорядкованої Al₄Cu₉ фази після механічного легування впродовж 8 годин порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C та відпалів при температурі 150°C багат шарових фольг Al/Cu у широкому концентраційному діапазоні. Уточнено її структуру, а також хімічний склад. Показано можливість її впорядкування при температурі 500°C і вище у зразках композитів із вмістом міді 80 мас. %. Вперше виявлено позитивний вплив метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al₄Cu₉ фази, що формується після відповідних обробок у всіх композитах, на підвищення рівня мікротвердості (модулю Юнга) в них із збереженням прийнятного коефіцієнта пластичності. Встановлено, що найбільший рівень реакційної здатності спостерігався у композитах із вмістом міді 80 мас. %.

Вперше комплексно та детально досліджено вплив добавки 5 мас.% графіту на мікроструктуру та фазовий склад порошкових композитів, отриманих механічним легуванням та термомеханічними обробками. Показано, що введення графіту до елементарних порошків Al і Cu сприяє їх кращому подрібненню та насиченню дефектами в процесі помолу. Кристалічний графіт під час помолу, перетворюючись на аморфний, обволікає металеві частинки, перешкоджає їх агломерації та уповільнює реакційні процеси. Одержано нові результати про вплив модифікації структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після холодного пресування та спікання, а також підтверджено ефективність введення графітової добавки в порошкові композити Al-Cu для підвищення рівня їх механічних властивостей та реакційної здатності.

Ключові слова: армовані графітом порошкові композити Al-Cu; металоматричні композити Al-Cu/C; високоенергетичне механоактиваційне оброблення; механічне легування; твердофазне спікання; порошкова металургія; багат шарові фольги Al/Cu; електронно-променеове осадження; метастабільна неупорядкована ОЦК-Al₄Cu₉ фаза.

ABSTRACT

Matvienko Y.I. « Structure, stability and properties of intermetallic compounds of Al-Cu system and composites based on it ». – Qualifying scientific paper printed as manuscript.

Thesis for acquiring PhD in Physics and Mathematics on speciality 01.04.13 “Metal Physics”. – G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2020.

The structure of Al-Cu and Al-Cu/C powder composites with 17, 33 and 80 wt.% of copper after high-energy ball milling of Al and Cu elemental powders without and with graphite additives (5 wt.%) and thermomechanical treatments (annealing, cold pressing

and solid-state sintering) as well as that of multilayered foils Al/Cu of the 60 and 30 nm period with 33 and 80 wt.% of copper, produced by electron-beam physical vapor deposition (EBPVD), before and after annealing were studied using X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry (DSC), nuclear magnetic resonance (NMR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties and reactivity (heat released during exothermic reactions of the composites were considered.

The peculiarities of phase formation in all synthesized composites after appropriate treatments were established. It is shown that the phase transformation process in the Al-Cu system occurs via the formation of a supersaturated solid solution of Al(Cu) or Cu(Al). Furthermore, fcc→bcc transformation occurs in the eutectic composites with bcc-Al₂Cu lower symmetry phase presence.

The possibility of metastable disordered Al₄Cu₉ phase formation after high energy ball milling during 8 hours of powder composites Al-Cu and Al-Cu/C, and annealing of multilayered foils Al/Cu at the temperature of 150 °C is revealed in a wide composition range. Its structure and chemical composition has been specified. The possibility of its ordering at 500 °C and above is shown in the composite samples with 80 wt.% of copper. The positive effect of metastable disordered bcc-Al₄Cu₉ phase formation after appropriate treatments in all composites on the development of composites with a high level of microhardness (Young's modulus) and an acceptable plasticity coefficient is identified and confirmed. The highest level of reactivity was determined in the composites with a higher copper content of 80 wt.%.

The effect of 5 wt.% graphite additives on the microstructure and phase composition of the powder composites obtained by mechanical alloying and thermomechanical treatments is comprehensively examined. It is established, that the addition of graphite to the elementary powders Al and Cu mixtures promotes better grain size decreasing and defect saturation during the milling process. The crystalline graphite is shown to transform into an amorphous one during milling, as well as wrapping around the metal particles preventing their agglomeration and slowing the reaction. Novel results about the effect of the microstructure and phase composition modification of Al-Cu and Al-Cu/C powder composites after cold pressing and sintering are obtained, as well as the efficiency of the graphite addition to Al-Cu powder composites for the synthesis of bulk material with a high level of mechanical properties and reactivity is confirmed.

Key words: graphite reinforced Al–Cu powder composites; metal matrix composites Al-Cu/C; high energy ball milling; mechanical alloying; solid-state sintering; powder metallurgy; multilayered foils Al/Cu; electron-beam physical vapor deposition; metastable disordered bcc-Al₄Cu₉ phase.