

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

*На правах рукопису*

**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

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник  
доктор фізико-математичних наук, професор  
Рудь Олександр Дмитрович

Київ-2020

## 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  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

Виявлено можливість формування метастабільної неупорядкованої Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази після механічного легування впродовж 8 годин порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C та відпалів при температурі 150°C багатошарових 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-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> 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-променеве осадження; метастабільна неупорядкована ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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-Al<sub>2</sub>Cu lower symmetry phase presence.

The possibility of metastable disordered Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> 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-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> 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-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> phase.

## 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<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> 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., Lakhtnik 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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	11
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ, СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛЕВИХ СПОЛУК СИСТЕМИ Al-Cu ТА КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ (огляд літератури) .....	21
1.1. Інтерметалеві сполуки у сплавах системи Al-Cu.....	21
1.2. Вплив високоенергетичних умов отримання на структурно-фазовий стан та механічні властивості сплавів системи Al-Cu.....	28
1.3. Структура та властивості порошкових композитів Al-Cu, отриманих механічним легуванням та термомеханічною обробкою.....	31
1.4. Вплив домішок вуглецевих матеріалів на структурно-фазовий стан і властивості порошкових композитів Al-Cu/C.....	37
1.5. Структура та властивості багатошарових композитів у вигляді фольг Al/Cu, отриманих фізичним осадженням.....	41
1.6. Схема формування метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> фази у композитах та її недоліки.....	45
1.7. Постановка задачі.....	52
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Al-Cu, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ	54
2.1. Матеріали та методика отримання порошкових композитів.....	54
2.2. Електронно-променеве осадження багатошарових фольг .....	57
2.3. Визначення питомої площі поверхні порошків .....	59
2.4. Рентгеноструктурний аналіз .....	59
2.5. Раманівська спектроскопія.....	63
2.6. Електронна мікроскопія .....	64
2.7. Ядерний магнітний резонанс .....	64
2.8. Диференційна скануюча калориметрія .....	65



2.9. Вимірювання механічних властивостей.....	65
2.10. Методика побудови елементарних ґраток та рентгенівських дифрактограм.....	68
<b>РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИТІВ Al-Cu I Al-Cu/C .....</b>	<b>70</b>
3.1. Вплив механічного легування і відпалу на структуру порошкових композитів .....	70
3.2. Формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $Al_4Cu_9$ та ОЦТ- $Al_2Cu$ фаз .....	77
3.3. Стан графіту у порошкових композитах Al-Cu/C після механічного легування та спікання.....	85
3.4. Термічна стабільність та реакційна здатність порошкових композитів .....	88
3.5. Кристалографічні характеристики порошкових композитів.....	90
3.6. Мікроструктура та фазовий склад порошкових композитів після холодного пресування та спікання .....	94
3.7. Механічні властивості порошкових композитів.....	101
Висновки до розділу 3 .....	106
<b>РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ФОЛЬГ Al/Cu .....</b>	<b>108</b>
4.1. Мікроструктура та фазовий склад фольг до та після відпалів ....	108
4.2. Формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $Al_4Cu_9$ та ОЦТ- $Al_2Cu$ фаз.....	112
4.3. Термічна стабільність та реакційна здатність багатошарових фольг.....	113
4.4. Кристалографічні характеристики багатошарових фольг.....	117
4.5. Текстурний аналіз багатошарових фольг.....	118
4.6. Механічні властивості багатошарових фольг.....	121
Висновки до розділу 4 .....	122

РОЗДІЛ 5. СТРУКТУРА ІНТЕРМЕТАЛЕВИХ ФАЗ ТА МОЖЛИВІ МОДЕЛІ ПЕРЕТВОРЕНЬ.....	124
5.1. Структура неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ фази.....	124
5.2. Структура проміжної і стабільної ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$ фази.....	128
5.3. Можливі схеми претворень у порошкових і багатошарових Al/Cu композитах .....	133
5.4. Висновки до розділу 5 .....	140
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	144

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АВТ –апарат високого тиску  
БФ – багатошарові фольги  
ВНТ – вуглецеві нанотрубки  
ВТМ – вакуумно-термічний метод  
ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка  
ДСК – диференційна скануючи калориметрія  
ЕПГ – електронно-променева гармата  
ЕПО – електронно-променеве осадження  
ІПД – інтенсивна пластична деформація  
ІПМ – іонно-плазмові методи осадження  
КМ – композиційний матеріал  
ЛМ – лазерний метод  
МЛ – механічне легування  
ММК – металоматричні композити  
МО – магнетронне осадження  
ОКР – область когерентного розсіяння  
ОЦК – об’ємноцентрована кубічна ґратка  
ОЦТ – об’ємноцентрована тетрагональна ґратка  
ПМО – плазмові методи осадження  
ППФ – пряма полюсна фігура  
ПС – правило суміші  
СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія  
ТО – термічна обробка  
ЯМР – ядерний магнітний резонанс

## ВСТУП

Завдяки малій вазі, високому рівню міцності та відмінній оброблюваності, сплави Al-Cu 2XXX серії широко застосовуються в авіаційній та автомобільній промисловостях. Необхідність зростання енергоефективності транспортних засобів вимагає подальшого підвищення рівня механічних властивостей матеріалів на основі таких сплавів, а також розширення температурного діапазону їх застосування. Відомо, що основними факторами, що впливають на комплекс їх властивостей є структурно-фазовий стан, стабільність виділень інтерметалевих фаз, які у свою чергу, обумовлені хімічним складом, режимами термічної обробки (ТО) та способом отримання (наприклад, швидкістю кристалізації). У свою чергу, сплави системи Al-Cu із більшим вмістом міді, маючи вищу міцність, а також електро- та теплопровідності, також є перспективними для застосування в автомобільній промисловості та електроніці. В той же час, підвищення концентрації міді, значно покращуючи міцність сплаву Al-Cu, погіршує його пластичність. Окрім того, такі сплави, отримані традиційним ливарництвом з наступною термообробкою, є крупнозернистими, що може забезпечити обмежене зростання міцності, а також низьку пластичність. Оскільки традиційні способи синтезу і обробки таких матеріалів не завжди забезпечують оптимальний комплекс фізико-механічних властивостей, необхідних для різноманітних умов експлуатації, то виникає необхідність пошуку нових методів їх отримання. Суттєвими недоліком таких сплавів є деградація електричних властивостей через зміну хімічного складу у випадку додаткового легування добавками перехідних або/та рідкісноземельних металів і важкість отримання об'єктів складної форми.

Із фундаментальної точки зору, незважаючи на тривалі дослідження у цьому напрямі, структура деяких метастабільних інтерметалевих фаз у Al-Cu сплавах із більшим вмістом алюмінію, а також питання існування високотемпературної інтерметалевої фази  $\beta_0$ , прямого перетворення між високотемпературною і низькотемпературною  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазами та можливості формування нестехіометричних Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фаз у Al-Cu сплавах із більшим вмістом міді досі

потребують уточнення. Велика кількість актуальних задач сучасного матеріалознавства зосереджена на розумінні структурно-залежних властивостей і термічної стійкості матеріалів, що містять такі метастабільні інтерметалеві сполуки. Їх формування може бути обумовлене композиційною (за рахунок неоднорідностей хімічного складу), структурною та морфологічною природою (розмірним фактором, дефектами і т.д). Загальна процедура отримання таких матеріалів заключається у переведенні їх у більш високоенергетичний стан і його «замороженні», а методи і умови їх синтезу можуть бути охарактеризовані як високоенергетичні і нерівноважні, відповідно.

Сплави системи Al-Cu евтектичного складу із вмістом міді 33 ваг. % (16 ат. %) є «природними» композиційними матеріалами (КМ) із характерною пластинчастою мікроструктурою. Так, наприклад, мікроструктура у вигляді матриці Al і високодисперсних включень  $Al_2Cu$  фази сприяє збільшенню мікротвердості до 4,68 ГПа із збереженням прийнятної пластичності 13,4-30,6 % після лазерної обробки сплаву Al-Cu евтектичного складу. Тому з практичної точки зору для синтезу такого роду композитів перспективними вважаються методи порошкової металургії і високошвидкісного фізичного осадження у вакуумі.

**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  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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 і 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- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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 D8<sub>3</sub>) 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- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  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 порошоків, 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.

**Зміст роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку цитованої літератури.

**У першому розділі** проаналізовано літературні дані стосовно отримання порошкових композитів Al-Cu методом МЛ елементарних порошків та БФ Al/Cu методами осадження, особливостей їх структурно-фазового стану до та після термомеханічних обробок, умов та схем формування неупорядкованої ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази у широкому концентраційному діапазоні, а також впливу добавок вуглецевих матеріалів на структурно-фазовий стан порошкових композитів Al-Cu/C та їх механічні властивості.

**У другому розділі** наведено відомості про методи отримання досліджуваних порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C та БФ Al/Cu, стисло описано методи

дослідження їх структурно-фазового стану, а також методику вимірювання їх механічних властивостей.

**У третьому розділі** наведено результати дослідження структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 17, 33 та 80 ваг. % Cu, після механічного легування за різних режимів та їх термомеханічних обробок. Окрім того, приведено результати експериментальних досліджень мікроструктури та фазового складу, а також реакційної здатності порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ і механічних властивостей композитів після холодного пресування та спікання у порівнянні із сплавами аналогічного складу.

**У четвертому розділі** наведено результати експериментальних досліджень структурно-фазового стану багатошарових фольг Al/Cu із вмістом Cu 33 і 80 ваг. % у вихідному стані (після осадження) та після відпалів. Досліджено вплив модифікації мікроструктури та фазового складу багатошарових фольг на їх механічні властивості та реакційну здатність.

**У п'ятому розділі** на основі експериментальних результатів рентгеноструктурного аналізу та літературних даних уточнено структуру (побудовано елементарні ґратки та рентгенівські дифрактограми) метастабільної неупорядкованої  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази у вигляді ОЦК-ґратки структурного типу A2 із параметром  $a = 0,2951$  нм. Показано можливість її впорядкування у рівноважну  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазу (структурного типу D8<sub>3</sub>). Зроблено припущення про дифузійний і зсувний механізми перетворень у порошкових композитах і багатошарових фольгах, відповідно.

## РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ, СТАБІЛЬНІСТЬ ТА ВЛАСТИВОСТІ  
ІНТЕРМЕТАЛЕВИХ СПОЛУК СИСТЕМИ Al-Cu ТА КОМПОЗИТИВ НА ЇХ  
ОСНОВІ (огляд літератури)

## 1. 1. Інтерметалеві сполуки сплавів системи Al-Cu

Сплави Al-Cu є основою більшості промислових алюмінієвих сплавів [1]. Завдяки малій вазі, високому рівню міцності та відмінній оброблюваності, сплави системи Al-Cu на основі алюмінію широко застосовуються в автомобільній та авіаційній промисловості [2], а сплави із більшим вмістом міді, завдяки високому рівню міцності, корозійної стійкості, електро- та теплопровідності - у машинобудуванні та електроніці [3]. Із зростанням енергоефективності сучасних транспортних засобів виникає необхідність підвищення рівня механічних властивостей деталей, виготовлених із цих сплавів, та розширення температурного діапазону їх застосування [4,5]. Відомо, що мікроструктура та механічні властивості сплавів залежать від їх хімічного складу та швидкості кристалізації [6].

Із діаграми стану системи Al-Cu (рис. 1.1.) видно, що у концентраційній області від 0 до 53 ваг.% Cu (0 – 33 ат.%) формується наступна структура: твердий розчин Al(Cu) (або  $\alpha$ -Al) і стабільна інтерметалева  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фаза. При кімнатній температурі Cu розчиняється у Al в кількості 0,2 ваг.% (0,1 ат.%). Із зростанням температури до евтектичної (евтектика при 548,2 °C із вмістом міді 33 ваг. % (16 ат. %)) максимальна розчинність Cu у Al(Cu) може становити до 5,65 ваг. % (2,48 ат. %), причому параметр гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК) Al може зменшуватись від 0,4049 до 0,4041-0,4038 нм [1-3, 7-10], а нерозчинена мідь знаходиться у  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фазі. За середніх температур розпад пересичено твердого розчину Al(Cu) приводить до формування «проміжних» метастабільних інтерметалевих фаз (рис. 1.2) [7-9].

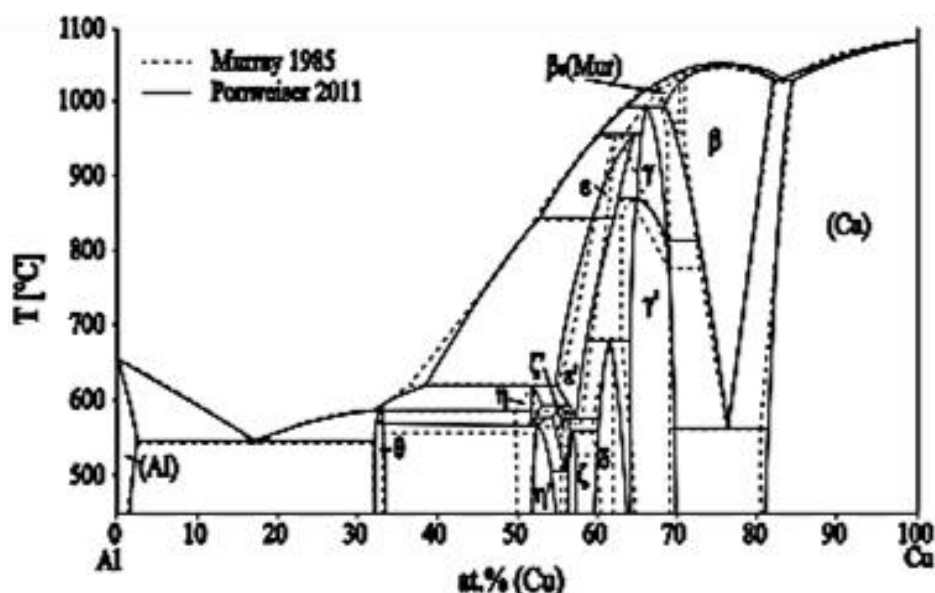


Рис. 1.1 Діаграма стану системи Al-Cu [16]

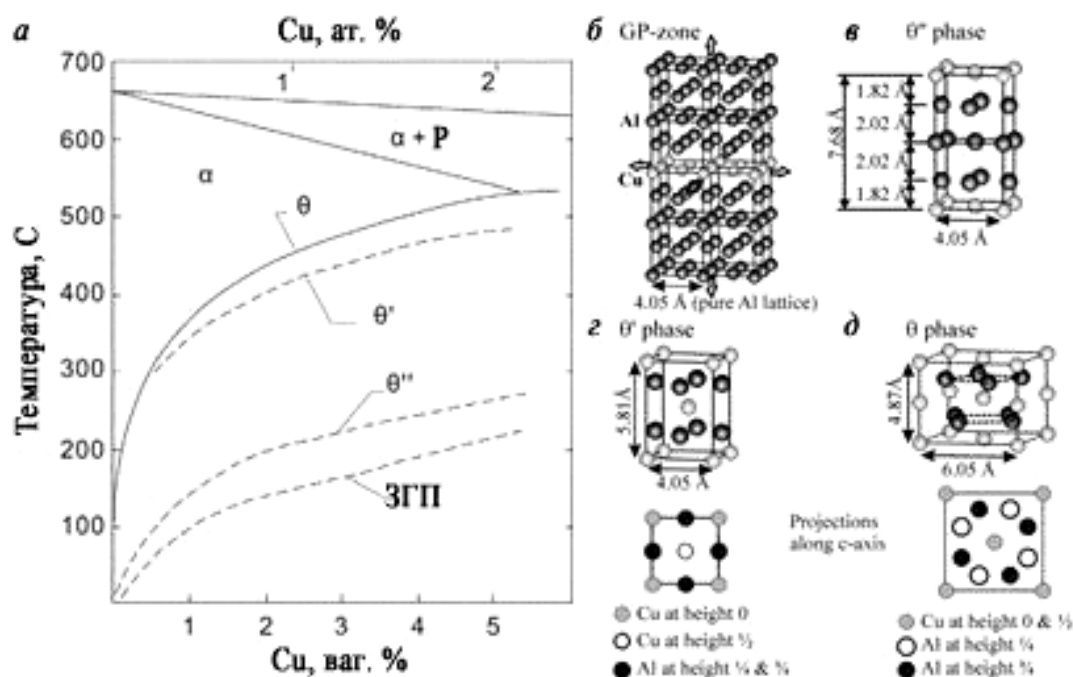


Рис. 1.2 Алюмінієвий кут діаграми стану Al–Cu (а). Елементарні ґратки ЗГП I (б), ЗГП II або  $\theta''$ -фази (в),  $\theta'$ - (г) та  $\theta$ -фази (д). Де ● - Cu, ○ - Al [17]

ТО при 90 – 190 °C сплавів Al-Cu у концентраційній області, наведений на рис. 1.2, приводить до утворення зон Гін'є - Престона (ЗГП I), які є збагаченими атомами Cu неупорядкованими або локально впорядкованими кластерами, повністю когерентними із матрицею Al, у областях формування яких ґратка Al спотворюється. Вперше їх було виявлено в 30-х роках минулого століття методами

рентгеноструктурного аналізу у вигляді тяжів на дифрактограмах від сімейства площин  $\{100\}$  оберненої ґратки Al [10, 11]. Такі ЗГП I формуються у вигляді пластин розміром від 2 до 10 нм [12]. Досі немає остаточного уявлення стосовно їх точного хімічного складу. Так, в ряді робіт їх було виявлено у вигляді шаруватих структур із вмістом Cu від 20 до 100 ат. %, причому найбільш стабільними є ЗГП I із вмістом міді 40–50 ат. % [13].

Із підвищенням температури до 100 - 120 °C на дифрактограмах з'являються чіткі дифракційні піки, що свідчить про утворення метастабільної  $\theta''$ -Al<sub>3</sub>Cu фази або ЗГП II, яка має об'ємноцентровану тетрагональну (ОЦТ) ґратку, відмінну від матриці Al.  $\theta''$ -Фаза виділяється у вигляді дисків товщиною ~10 нм і діаметром ~100-150 нм. Її структуру у 80-х роках минулого століття було запропоновано у вигляді ОЦТ-ґратки із параметрами  $a = 0,404$  нм і  $c = 0,79$  нм (рис.1.2), що складається із 2-х шарів Cu, розділених 2-ма або 3-ма шарами Al [10-13]. Окрім того, є роботи [13], в яких  $\theta''$ -фазі також приписують надструктури Al<sub>9</sub>Cu, Al<sub>7</sub>Cu та Al<sub>5</sub>Cu.

При температурі 250-370 °C спостерігаються дифракційні максимуми від метастабільної  $\theta'$ -Al<sub>2</sub>Cu фази (просторова група  $I-4m2$ ,  $a = 0,404$  нм і  $c = 0,58$  нм), причому фазоутворення супроводжується виділенням тепла (екзотермічним ефектом) та зростанням параметру ґратки Al. Виділення метастабільної  $\theta'$ -фази представляють собою прямокутні або восьмикутні пластини розміром до 250 нм, які є частково когерентними із матрицею Al і мають наступні орієнтаційні співвідношення:  $(100)_{Al} \parallel (100)_{\theta'}$ ,  $[001]_{Al} \parallel [001]_{\theta'}$ . В роботах [13, 14] було описано можливі схеми утворення метастабільних  $\theta''$ - та  $\theta'$  у вигляді структур по типу надґраток  $\theta''$ -Al<sub>13</sub>Cu<sub>5</sub>,  $\theta_C'$ -Al<sub>2</sub>Cu,  $\theta_O'$ -Al<sub>2</sub>Cu,  $\theta_t'$ -Al<sub>11</sub>Cu<sub>7</sub>,  $\theta_D'$ -Al<sub>5</sub>Cu<sub>3</sub>.

Із підвищенням температури до 430 - 480 °C утворюється стабільна  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu інтерметалева фаза. Вона має ОЦТ-ґратку (пр. гр.  $I4/mcm$ ,  $a = 0,6067$  нм і  $c = 0,4877$  нм). Її виділення мають вигляд некогерентних частинок округлої форми, що рівномірно розподілені у матриці Al і мають відповідні орієнтаційні співвідношення:  $(100)_{Al} \parallel (100)_{\theta}$ ,  $[001]_{Al} \parallel [001]_{\theta}$  [15].

Враховуючи викладене, послідовність перетворень в результаті ТО Al-Cu сплавів із вмістом Cu до 5,65 ваг. % узагальнено можна представити як: Al (Cu)  $\rightarrow$  ЗГП I

$(\text{Al}_9\text{Cu}, \text{Al}_7\text{Cu}, \text{Al}_5\text{Cu}, \text{Al}_3\text{Cu}) \rightarrow \text{ЗГП II} / \theta''\text{-Al}_3\text{Cu} (\theta_t''\text{-Al}_{13}\text{Cu}_5) \rightarrow \theta'\text{-Al}_2\text{Cu} (\theta_c'\text{-Al}_2\text{Cu}, \theta_o'\text{-Al}_2\text{Cu}, \theta_t'\text{-Al}_{11}\text{Cu}_7, \theta_D'\text{-Al}_5\text{Cu}_3) \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ . Причому максимальне зміцнення досягається саме за рахунок формування метастабільних інтерметалевих  $\theta''$  та  $\theta'$ -фаз, структура яких досі потребує уточнення, незважаючи на значну кількість досліджень у цьому напрямі.

У концентраційній області 18 – 20 ваг. % Al (32 – 37 ат. %) системи Al-Cu окрім фаз  $\beta$  і  $\gamma$  фази Юм-Розері або латуні, формуються додаткові фази структури яких досі є невідомими або неточними (рис. 1.1., таблиця 1.1.) [18-20].

Таблиця 1.1 Кристалографічні характеристики інтерметалевих сполук Al-Cu [16, 17].

Назва фази	Символ Пірсона	Пр. група	Прототип	Хімічний склад, ат.% Cu	Температура, °C	Параметр ґратки, нм
Al (Cu), $\alpha$ -Al, ГЦК Al	<i>cI2</i>	<i>Fm-3m</i>	Al	0 – 2,48	$\leq 660,5$	$a = 0,4049$
$\theta$ , $\text{Al}_2\text{Cu}$	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	$\text{Al}_2\text{Cu}$	31,9 – 33,0	$\leq 591$	$a = 0,6063$ , $c = 0,4872$
$\eta$ , $\eta_1$	<i>oP16</i> <i>oC16</i>	<i>Cmmm</i>	-	49,8 – 52,9	574-625	$a = 0,4087$ , $b = 1,200$ , $c = 8,635$
$\eta'$ , $\eta_2$	<i>mC20</i>	<i>C2/m</i>	AlCu	49,8 – 52,3	$\leq 581$	$a = 1,2066$ , $b = 0,4105$ , $c = 0,6913$ $\beta = 55,04^\circ$
$\zeta'$ , $\zeta_1$	<i>Imm2</i>	<i>P6/mmm</i>	$\text{Al}_3\text{Cu}_4$	55,2 – 59,8	298-561	$a = 0,8126$ , $b = 1,4498$ , $c = 0,9992$



Продовж. табл 1.1

Назва фази	Символ Пірсона	Пр. група	Прототип	Хімічний склад, ат.% Cu	Температура, °C	Параметр ґратки, нм
$\zeta, \zeta_2$	<i>Fmm2</i>	<i>Imm2</i>	$\text{Al}_3\text{Cu}_{4-x}$	55,2 – 53,3	507-597	$a = 0,4097,$ $b = 0,7031$ $c = 0,9979$
$\varepsilon, \varepsilon_1$	<i>Cubic?</i>	-	-	59,4 – 62,1	960-847	-
$\varepsilon', \varepsilon_2$	<i>hP4</i>	<i>P6_3/mmc</i>	NiAs	55,0 – 61,1	847-578	$a = 0,4146,$ $c = 0,5063$
$\delta, \text{Al}_5\text{Cu}_8$	<i>hR52</i>	<i>R3m</i>	$\text{Al}_4\text{Cu}_9$ (r)	59.3 – 61.9	$\leq 687$	$a = 0,8706,$ $\alpha = 89,74$
$\gamma, \gamma_0, \gamma\text{-CuZn}$	<i>cI52</i>	<i>I-43m</i>	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	59,8 – 69	993-800	$a = 0,8706$
$\gamma', \gamma_1, \gamma\text{-D8}_3$	<i>cP52</i>	<i>P-43m</i>	$\text{Al}_4\text{Cu}_9$	52,5 – 69	$\leq 874$	$a = 0,8706$
$\beta_0$	-	-	-	67,6 – 70,2	-	-
$\beta, \text{A2}, \text{ОЦК}$	<i>cI2</i>	<i>Im-3m</i>	W	68 – 82	1052 – 567	$a=0,2950$
$\alpha', \alpha_2$	-	-	надструктура $\text{Al}_3\text{Ti}, \text{Cu}_3\text{Au}$	76 – 79	$\leq 360$	-
Cu (Al)	<i>cF4</i>	<i>Fm-3m</i>	Cu	80,3-100	$\leq 1083$	$a = 0,3615$

Так, Мюррей та ін. [20] відмічали про можливість формування у даному концентраційному інтервалі окрім  $\gamma_1$  та  $\delta$  фаз високотемпературної фази  $\beta_0$ , структура якої є досі невідомою (рис. 1.1). Бредлі та ін. повідомляли, що всупереч правилу фаз, в концентраційній області 59 – 69 ат. % Al окрім стехіометричної  $\gamma$ -

фази із кубічною граткою, формуються структури нижчої симетрії – фази із моноклінною та ромбоєдричною кристалічними ґратками (рис. 1.3). Вестман [21] описує структуру нестехіометричної  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази із вмістом алюмінію від 31,3 до 36 ат. % Cu, що має ОЦК-ґратку (пр. група  $P-43m$ , структурний тип  $D8_3$ ,  $a = 0,8685 \div 0,8703$  нм, 52 атоми). Її можна представити у вигляді двох кластерів типу А і В із 26 атомами. Кластер А із центром (0,0,0), а кластер В із центром ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). Зокрема відмічається можливість спотворення ОЦК ґратки і формування інших низькосиметричних структур, наприклад, структури із ґраткою ромбоєдричної симетрії ( $\alpha = 89,8^\circ$ ) пр. групи  $R3m$  (N160), підгрупи  $P-43m$ . Зокрема Кіші та ін. [22] розглядають вплив структурних вакансій на формування нестехіометричної  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази і можливість формування структур іншої симетрії (рис. 1.4).

Окрім цього у літературі немає консенсусу стосовно претворення високотемпературної  $\gamma_0$  у низькотемпературну  $\gamma_1$  (в деяких роботах  $\gamma'$  і  $\gamma$ ), що складається із 26 кластерів типу С, на відміну від впорядкованої  $\gamma_1$ -фази. Так, Ліу та ін [23] не спостерігали формування  $\beta$  фази та евтектоїдної реакції  $\gamma_0 \rightarrow \beta + \gamma_1$ , а повідомляли про формування неупорядкованої  $\gamma_0$  (просторова група  $I-43m$ , структурний тип  $D8_2$ ) фази і можливість її впорядкування у  $\gamma_1$  (просторова група  $P-43m$ , структурний тип  $D8_3$ ) шляхом прямого перетворення  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_0$  при температурі від 700 до 900 °С (рис. 1.4). Понвейсер ін. [17] також підтверджують ці результати про відсутність двохфазної області у перетворенні між  $\gamma_1$  і  $\gamma_0$  та відмічають про відсутність  $\beta_0$  фази.

Таким чином, незважаючи на те, що система Al-Cu із більшим вмістом міді досліджувалася впродовж тривалого часу [3, 18-23], існує багато протиріч стосовно реакцій в концентраційній області 18 – 20% ваг. (32 – 37% ат.) Al, областей існування та типу їх кристалічної структури  $\gamma$  і  $\beta$ -фаз, формування яких суттєво впливає на комплекс фізико-механічних властивостей сплавів.

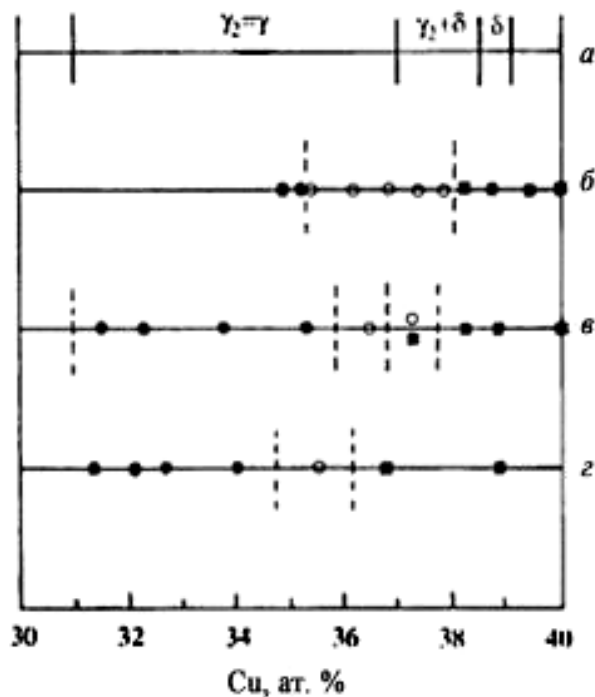


Рис. 1.3 Концентраційна область існування  $\gamma$  - ●,  $\gamma_1$  - ○ та  $\gamma_2$  - ■  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаз відповідно до робіт: Віллеу (а), Бредлі (б), Вестмана (в) та Кіші (г) [21].

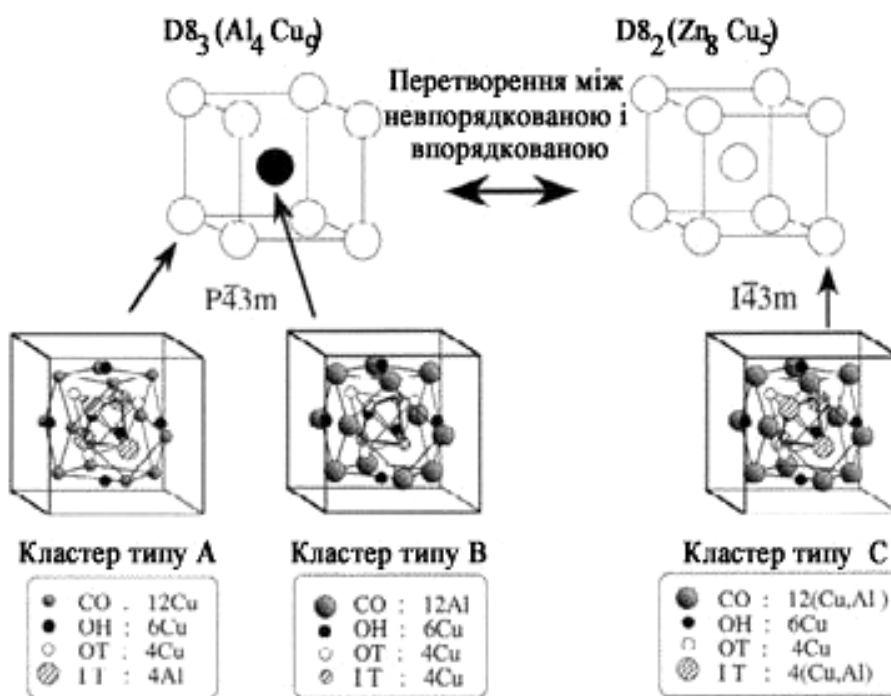


Рис. 1.4 Структура неупорядкованої  $\gamma_0$  ( $I-43m$ ,  $D8_2$ ) і упорядкованої  $\gamma_1$  ( $P-43m$ ,  $D8_3$ )  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаз. Де CO - кубо-октаедри, OH - октаедри, OT - зовнішні та IT - внутрішні тетраедри [22, 23].

## 1.2. Вплив високоенергетичних умов отримання на структурно-фазовий стан і механічні властивості сплавів системи Al-Cu

Відомо, що міцність сплавів визначається дією комплексу механізмів зміцнення, які в залежать від особливостей їх структури. Загалом зміцнення алюмінієвих сплавів можливе шляхом реалізації чотирьох основних механізмів: 1) твердорозчинне, 2) деформаційне або дислокаційне, 3) зернограничне, 4) дисперсійне. Таким чином для сплавів Al-Cu відповідні вклади кожного із механізмів зміцнення сумуються [6, 24]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{SS} + \sigma_d + \sigma_{GB} + \sigma_P \quad (1.1.)$$

де  $\sigma$  - загальна міцність Al-Cu сплаву,  $\sigma_0$  - умовна границя міцності чистого алюмінію,  $\sigma_{SS}$  - твердорозчинне зміцнення,  $\sigma_d$  - дислокаційне зміцнення,  $\sigma_{GB}$  - зернограничне зміцнення,  $\sigma_P$  - дисперсійне зміцнення.

Твердорозчинне зміцнення Al-Cu сплавів пов'язане із розчиненням атомів Cu в Al або Al в Cu із утворенням твердих розчинів Al(Cu) та Cu(Al), в результаті чого виникають спотворення кристалічної гартки, а поля напружень навколо таких дефектів перешкоджають руху дислокацій. Величина зміцнення за рахунок такого механізму:

$$\sigma_{SS} = \sum H_{SSi} C_i^n \quad (1.2.)$$

де  $H_{SSi}$  - константа  $i$ -го елементу, розрахована на основі міцності сплавів,  $C_i^n$  - концентрація  $i$ -го елементу у твердому розчині,  $n$  - константа, що враховує неоднорідний розподіл розчинених компонентів у сплаві.

Дислокаційне або деформаційне зміцнення пов'язане із тим, що після зняття навантаження на матеріал частина дислокацій залишається у структурі, а нові дислокації в процесі руху взаємодіють із уже присутніми. Зазвичай, дислокаційне зміцнення описують формулою Тейлора (Бейлі-Хірша):

$$\sigma_d = M\alpha Gb\sqrt{\rho_0 + \rho_d} \quad (1.3.)$$

де  $M$  - фактор Тейлора,  $\alpha$  - емпіричний коефіцієнт,  $G$  - модуль зсуву,  $b$  - модуль вектора Бюргерса,  $\rho_0$  - густина дислокацій на границях зерен,  $\rho_d$  - густина дислокацій на малокутових границях зерен.

Зернограничне зміцнення пов'язане із розміром зерна, оскільки границі зерен являються ефективним бар'єром для руху дислокацій. Для врахування цього вкладу використовують залежність Холла-Петча:

$$\sigma_{GB} = k_y d^{-1/2} \quad (1.4.)$$

де  $k_y$  – коефіцієнт зернограничного зміцнення, що є сталою для відповідного матеріалу за певної швидкості деформації і температури (для сплавів Al–Cu від 0,08 до 0,28 МПа×м<sup>1/2</sup>),  $d$  – середній розмір зерна.

В основі дисперсійного зміцнення лежить гальмування руху дислокацій частинками виділень інтерметалевих фаз, які утворюються в результаті розпаду твердого розчину з боку алюмінію чи міді. Причому характер взаємодії дислокацій залежить від типу, структури, когерентності, розмірів, форми, густини та характеру розподілу виділень. Відповідне зміцнення описується залежністю Орована:

$$\sigma_P = \frac{0.4MGb}{\pi L \sqrt{1-\nu}} \ln \left( \frac{D}{b} \right) \quad (1.5.)$$

де  $M$  – фактор Тейлора,  $G$  – модуль зсуву,  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $L$  – ефективна відстань між частинками виділень,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона,  $D$  – діаметр частинок.

З огляду на наведені міркування, сплави Al-Cu із вмістом міді менше 10 ат. % вважаються перспективними зважаючи на прийнятне співвідношення міцність - пластичність [25]. Підвищення концентрації міді може значно покращити міцність (твердість) сплаву Al-Cu в литому стані та після ТО за рахунок дії твердорозчинного і дисперсійного механізмів зміцнення. Але зазвичай такі сплави, отримані традиційними методами ливарництва, є крупнозернистими, і тому їх пластичність є низькою [26]. В зв'язку із цим впродовж останніх двох десятиліть з'явилася низка методик обробки металевих матеріалів та сплавів із можливістю зменшення розміру їх зерна. Однією із них є додаткове легування Al-Cu сплавів добавками перехідних або/і рідкоземельних металів (наприклад, Cr, Fe, Mn, Zr, Sc, Y та ін.) та наступною ТО [27]. Однак, на практиці такий підхід може забезпечити обмежене зменшення розміру зерна і, відповідно, обмежене зростання міцності (до ~2 ГПа), а його

суттєвими недоліком є деградація електричних властивостей через зміну хімічного складу та важкість отримання об'єктів складної форми.

Відомо, що сплави системи Al-Cu евтектичного складу (33 ваг. % Cu) є «природними» КМ із характерною пластинчастою (ламелярною) мікроструктурою, що складається із матриці Al і включень  $Al_2Cu$  фази, [28-30]. Повідомлялось, що такі КМ Al-Cu евтектичного складу, отримані методами із високими швидкостями кристалізації  $10^6$ - $10^9$  K/c), мають дрібнозернисті включення (від 0,08 до 5 мкм) та характеризуються високою міцністю із прийнятною пластичністю [31]. Окрім того, через низьку температуру плавлення  $548,2$  °C вони є перспективним для адитивних технологій [32]. Зважаючи на це, для отримання таких КМ системи Al-Cu є цікавими методи із високими швидкостями кристалізації, зокрема, високошвидкісні методи осадження, а також методи порошкової металургії [33, 34]. Окрім того, що ці методи дозволяють істотно зменшити розмір зерен, високоенергетичний вплив на порошок в процесі помолу, а також реакційна дифузія в БФ, отриманих осадженням, сприяють утворенню пересичених твердих розчинів, формуванню та фіксації метастабільних фаз, що у свою чергу, приводить до формування композиційної структури сплаву і може суттєво вплинути на його властивості [35]. Зокрема, Торнбул [36] вводить відповідну узагальнену класифікацію матеріалів за природою метастабільності (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2 Параметри, що визначають природу метастабільності [36].

Природа метастабільності	Приклад матеріалів	$A_{if}/V$ , см <sup>-1</sup>	$RT_m$
Композиційна	Пересичені тверді розчини	До $10^4$	$\leq 1$
Структурна	Інтерметаліди, аморфні матеріали	До $10^4$	$\leq 0.5$
Морфологічна	Дисперсоїди, модульовані плівки	$10^4 - 10^7$	$\leq 0.1$

Де  $A_{if}/V$  - густина міжфазних границь (співвідношення площі міжфазних границь до загального об'єму матеріалу),  $RT_m$  – величина надлишкової енергії, введеної у матеріал,  $T_m$  – температура плавлення компонентів.

### 1. 3. Структура та властивості порошкових композитів Al-Cu, отриманих механічним легуванням та термомеханічною обробкою.

Актуальним завданням сучасного матеріалознавства являється створення ММК, що мають низьку густину, високу питому міцність, прийнятну пластичність, корозійну стійкість і необхідні технологічні характеристики [37]. Зважаючи на можливість як твердорозчинного, так і дисперсійного зміцнення, широке застосування мають ММК на основі матриці Al-Cu, виготовлені різними методами, зокрема механічним легуванням [37, 38].

Історично метод МЛ набув стрімкого розвитку та застосування, починаючи із робіт Д. Бенджаміна із отримання та дослідження дисперсійно-зміцнених частинками оксидів КМ на основі Ni для газотурбінних двигунів [39]. В період із 1985 року по 2005 рік більша частина робіт стосувалась дослідження фазових перетворень в процесі МЛ для розуміння можливості синтезу та фіксації за кімнатної температури метастабільних фаз, а із середини 90-х років і до нинішнього часу основною тенденцією є отримання наноструктурованих матеріалів із комплексом покращених фізико-механічних властивостей [40]. Механічне легування – це процес обробки порошкових сумішей у млинах, в результаті якого відбуваються структурні перетворення, що приводять до формування в об'ємі порошку гранул композиційного матеріалу (КМ) (рис. 1.5). Окрім можливості отримання дисперсійно-зміцнених наноструктурованих КМ, високоенергетичний вплив на порошок в процесі МЛ сприяє проходженню твердофазних реакцій із утворенням пересичених твердих розчинів, формуванню метастабільних та стабільних інтерметалевих фаз [40, 41]. Відомо, що збільшення реакційної здатності може відбуватись за рахунок зменшення розміру структурних елементів, збільшення дефектів кристалічної ґратки та модифікації поверхні. Так, було показано, що МЛ порошку Al сприяє його подрібненню, модифікації поверхні та руйнуванню товстої плівки оксиду, збільшенню щільності дефектів кристалічної ґратки за рахунок деформації зсуву у місцях контакту порошку із розмелювальними тілами, що сприяє збільшенню реакційної здатності (хімічної активності), дифузії та можливості

подальшого спікання порошку у твердій фазі. Величину надлишкової механічної енергії, введеної у матеріал в процесі МЛ, можна охарактеризувати енергонапруженістю млина. Так, за оцінками, наведеними в роботах Бутягіна та Стрілецького [42], середня доза механічної енергії ( $D$ ), введеної у порошок в процесі помолу, може варіюватись від 4 до 700 кДж/г залежно від режимів процесу МЛ, характеристик млинів та матеріалів.

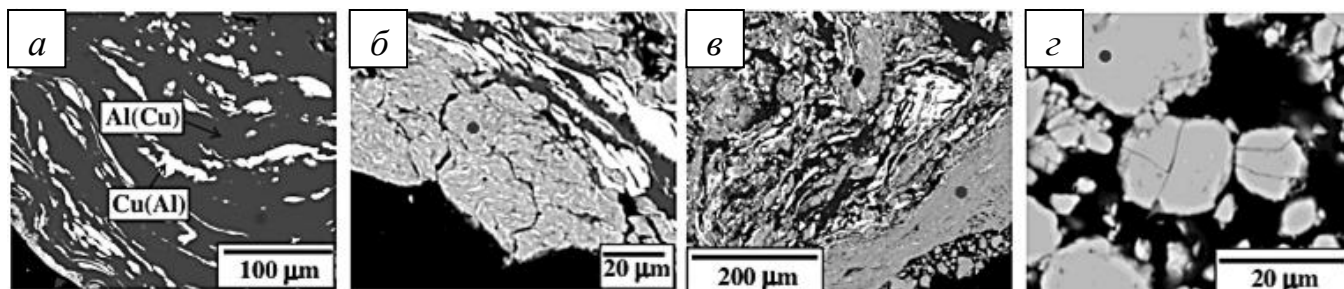


Рис. 1.5 СЕМ зображення порошкового композиту Al – 25 ат. % Cu після МЛ впродовж 5,5 (а), 15 (б), 45 (в) і 90 годин (г) [40].

У роботах [43-46] відмічається про формування пересиченого твердого розчину Al(Cu) після МЛ порошків Al – Cu близького до евтектичного складу із розчиненням міді в алюмінії до 2,7 % ат., що значно вище розчинності міді (0,1 % ат), відповідно до рівноважної діаграми стану при кімнатній температурі. При цьому параметр ґратки Al може зменшуватись від 0,4049 до 0,4036 нм (рис. 1.6а). В той же час, після МЛ порошків Al-Cu із більшим вмістом міді відмічалось, що параметр ґратки Cu може зростати від 0,361 до 0,366 нм і формуватись пересичений твердий розчин Cu(Al) із вмістом алюмінію до ~12 % ат. (рис. 1.6б) [47-49]. У роботах [43-49] відмічається про формування впорядкованої ( $\gamma_1$ ) або неупорядкованої ( $\gamma_0$ ) ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази після помолу порошків Al-Cu у широкому концентраційному діапазоні (рис. 1.6в). Лі, Катопаді та ін. [43, 48] показали, що метастабільна неупорядкованої ОЦК-фаза формується в результаті МЛ впродовж 800 годин порошкових сумішей Al - Cu із вмістом міді від 10 до 67 ат. % і має структурний тип A2, а стабільна ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза не була виявлена зовсім. В той же час, Маклоуф та Бачага теж відмічали про появу подібної ОЦК-фази із параметром ґратки 0,2897 нм після МЛ впродовж 4



годин, але із приблизною стехіометрією 50 на 50 ат.% та ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази після МЛ впродовж 6 годин порошоків складу  $\text{Al} - 20 \text{ ат. \% Cu}$  [45]. Рентгенівські дифрактограми порошоків  $\text{Al} - 25 \text{ ат. \% Cu}$  після МЛ впродовж 5,5, 15, 45 і 90 годин представлені на рис. 1.8 [40]. Очевидно, що піки від ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази присутні вже після 5,5 годин помолу, а піки від ОЦТ  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  фази з'являються лише після МЛ впродовж 90 годин (рис. 1.7). При цьому, присутність надструктурного піку (300) свідчить про присутність ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази у вигляді  $\gamma_1$  впорядкованої фази.

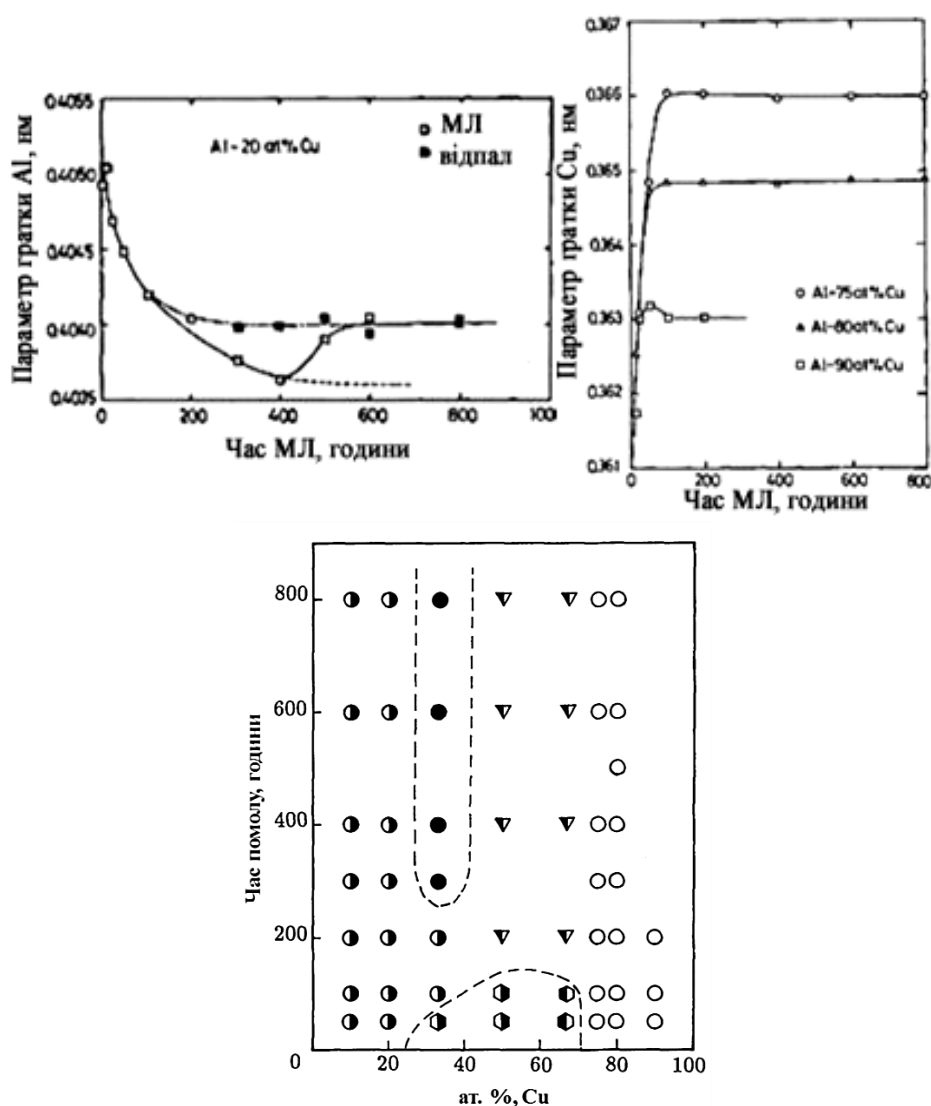


Рис. 1.6 Параметр ґратки  $\text{Al}$  (а) і  $\text{Cu}$  (б) від часу МЛ порошоків  $\text{Al-Cu}$  різного хімічного складу. Область існування фаз: ОЦК - ●, ОЦК +  $\text{Al}(\text{Cu})$  - ◐, ОЦК +  $\text{Al}_2\text{Cu}$  - ◑,  $\text{Cu}(\text{Al})$  - ▼ та ОЦК +  $\text{Al}(\text{Cu})$  +  $\text{Cu}(\text{Al})$  - ◐ від часу МЛ та хімічного складу порошоків  $\text{Al-Cu}$  (в) [43]

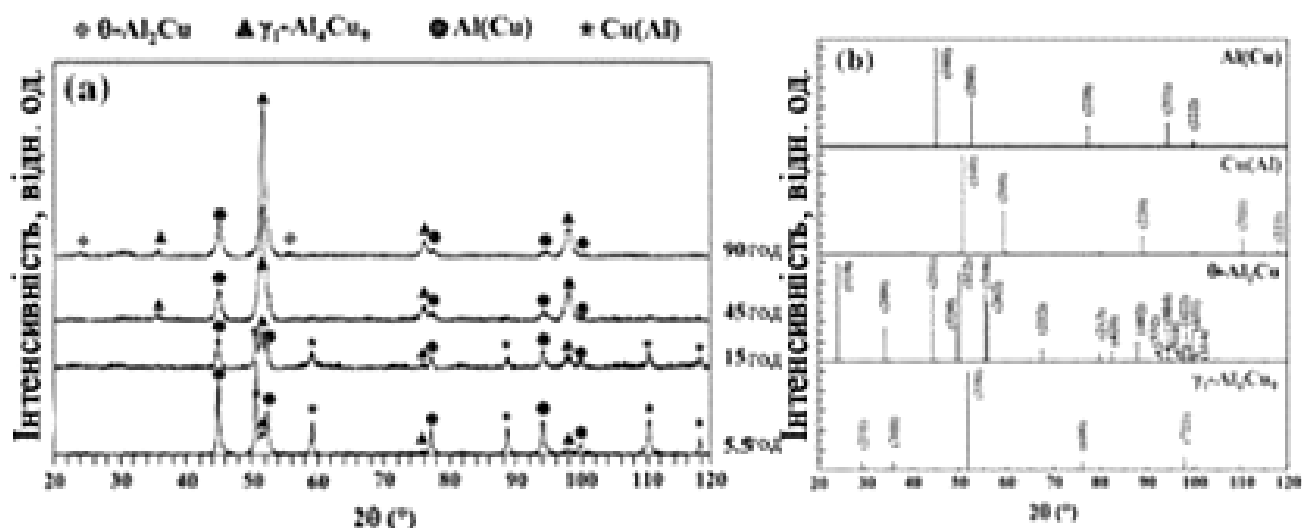


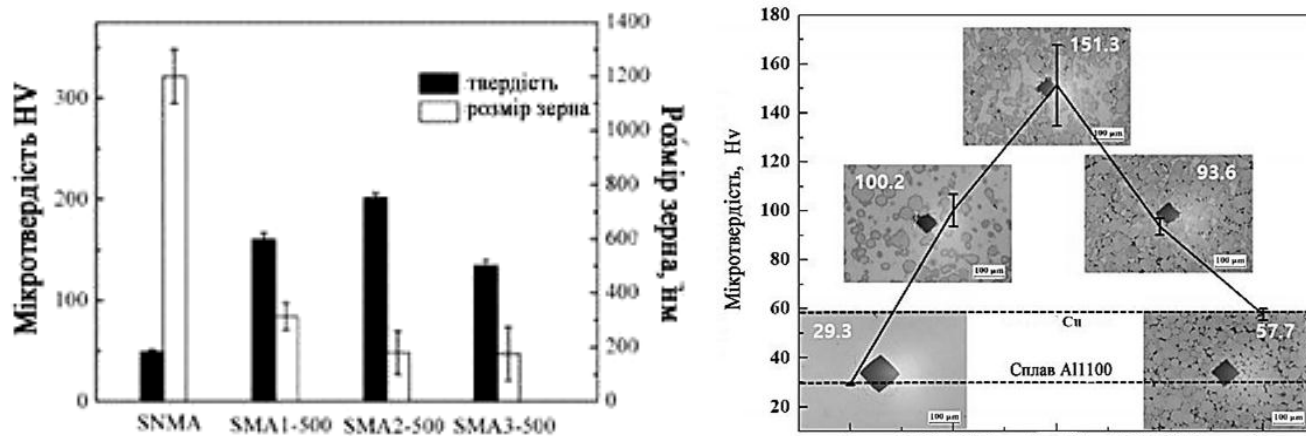
Рис. 1.7 Рентгенівська дифрактограма порошків Al - 25 ат. % Cu після МЛ (а) і теоретична інтенсивність фаз Al (JCPDS-PDF 04-0787), Cu (JCPDS-PDF 04-0836),  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (JCPDS-PDF 25-0012) і  $\gamma_1$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> (JCPDS-PDF 24-00023) (б) [40]

Нагрів МЛ порошків складу Al - 25 % ат. Cu до температури 500 °C приводить до зникнення піків від метастабільної Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази [40]. Автори роботи [50] також повідомляють про можливість переходу від метастабільної ОЦК до стабільної ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu після МЛ порошків і їх нагріву до 400 °C. В той же час, дані стосовно фазового складу МЛ порошків Al - 67 % ат. Cu після нагріву при 500 °C є суперечливими. Так, автори роботи [47] повідомляють про формування ОЦК  $\gamma$ -фази пр. гр. *I-43m* після МЛ впродовж 100 годин, а нагрів при температурі 500 °C впродовж 70 годин приводить до її впорядкування у ОЦК  $\gamma$ -фазу пр. гр. *P-43m*. Нагрів МЛ порошків Al – 65 ат. % Cu при температурі 650 °C впродовж 2 годин також сприяє формуванню впорядкованої ОЦК Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>-фази, але на проміжній стадії при температурі 190 °C також спостерігається формування метастабільної ОЦТ Al<sub>2</sub>Cu-фази [49]. Такі різномірні дані про послідовність фазових перетворень після відповідних ТО МЛ порошків евтектичного складу Al – 33 ваг. % Cu і склад, близького до рівноважної області існування ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази (Al – 80 ваг. % Cu), можуть бути пов'язані із впливом дефектної структури (високою концентрацією дислокацій) на можливість стабілізації ОЦК-фази Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> у широкому концентраційному діапазоні [51]. Зважаючи на це, важливим є дослідження фазових

перетворень і закономірностей їх протікання у порошкових композитах системи Al-Cu складу, близького до евтектичного, а також рівноважної області існування  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази в результаті МЛ та наступних термомеханічних обробок.

У ряді робіт [52-54] показано, що відповідна модифікація структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu в результаті МЛ може суттєво впливати на механічні властивості композитів після спікання. Зокрема у роботі [52] відмічається, що МЛ порошків складу Al – 22 ат. % Cu дає можливість знизити температури спікання і тиск до 400-525 °C і 30 МПа, відповідно. В той же час для синтезу композитів з пористістю до ~8% із порошкових сумішей Al-Cu різного складу методом атомізації необхідні були значно вищі температури і тиски спікання (450 - 1000 °C та 350 - 400 МПа) [56, 57]. В зв'язку із тим, що величини навантаження в процесі вимірювання механічних властивостей суттєво відрізняються, напряду значення мікротвердості порошкових композитів Al-Cu, наведені в роботах [52-57], порівнювати не коректно. Однак, загальну тенденцію впливу розміру структурних елементів, а також хімічного та фазового складу на механічні властивості порошкових композитів Al-Cu різних композицій показано на рис. 1.8. Очевидно, що найбільшу мікротвердість до 200HV ( $H_V = 1.961$  ГПа,  $H_M = 2.158$  ГПа) мали композити Al-22 ат. % Cu із розміром структурних елементів ~ 200 нм, отримані МЛ елементарних порошків впродовж 20-40 годин і спіканням при 500 °C і 30 МПа (рис. 1.8а) [52]. Із рис. 1.8б видно, що максимальну твердість до 151, 3HV ( $H_V = 1.484$  ГПа,  $H_M = 1.63$  ГПа) мали композити Al- 50 об. % Cu. Зважаючи на те, що першою фазою системи Al-Cu за рівнем твердості і величиною модуля Юнга є фаза AlCu (або фаза із стехіометрією, близькою до  $\text{Al}_3\text{Cu}_2$ ), другою -  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , а третьою, найменш міцною, -  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза [58], то такий рівень твердості Al - 50 об. % Cu композитів може бути обумовлений найбільшим вмістом  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (до 22,6 об. %) та  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (до 16,3 об. %) фаз у них. Слід відмітити, що у роботах [52, 53] з порошкових композитів Al-Cu складу, близького до евтектичного, метастабільна ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза зникла після спікання, тому її вплив на механічні властивості залишився невивченим. В той же час у випадку порошкових композитів Al-Cu із вмістом алюмінію 15 ваг. % [55] було показано, що ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза зберігається після

спікання при 500 °С і 500 МПа, а рівень їх мікротвердості ( $H_v$ ) досягає значень 6,2 - 7,88 ГПа ( $E = 177,4$  ГПа).



РРис.1.8 Залежність мікротвердості від розміру структурних елементів порошкових композитів Al – 22 ат. % Cu [52] (а), а також хімічного (фазового) складу порошкових композитів [53] (б)

З практичної точки зору порошкові композити Al-Cu із більшим вмістом алюмінію характеризуються меншою густиною ( $\sim 2,68 - 3,3$  г/см<sup>3</sup>), низькою температурою плавлення ( $T_m = 548,2$  °С), хорошим співвідношенням висока мікротвердість (модуль Юнга) та прийнятною пластичністю і є перспективними для використання в авіаційній, автомобільній промисловостях та для адитивних технологій [32, 59, 60]. У свою чергу, порошкові композити Al - Cu із більшим вмістом міді мають більшу густину ( $\sim 6,6$  г/см<sup>3</sup>), але завдяки високій мікротвердості також можуть застосовуватись в машинобудуванні (в якості масляних підшипників, клапанів, втулок, напрямних пластини та гальмівних колодок), а також для виготовлення сенсорів, актуаторів та матеріалів для термічного синтезу [55-57, 61].

#### 1. 4. Вплив домішок вуглецевих матеріалів на структурно-фазовий стан і властивості порошкових композитів Al-Cu/C

Окрім ряду вищезазначених інтерметалевих сполук та оксидів, ММК системи Al-Cu можуть бути армовані тугоплавкими добавками вуглецевих матеріалів (графіт, нанотрубки, фулерени), карбідів ( $Al_4C_3$ , SiC, TiC,  $B_4C$ ), нітридів (TiN, AlN, BN) та боридів (TiB,  $TiB_2$ ) [62]. Завдяки покращеному співвідношенню міцності та ваги, такі ММК вважаються перспективними для заміни звичайних алюмінієвих сплавів у багатьох галузях застосування [63]. В залежності від геометрії армуючих добавок (порошки або гранули, волокна, пластини) ММК класифікуються на: дисперсно-зміцнені, армовані безперервними і дискретними волокнами, пластинчасті або шаруваті. За структурою і розташуванням компонентів їх можна класифікувати на групи із матричною, шаруватою, каркасною і комбінованою структурою. Відповідно до схеми армування ММК можна розділити на дві групи - ізотропні і анізотропні. За розміром армуючих добавок їх також розрізняють на макро - ( $> 100$  нм) та нанокомпозити ( $< 100$  нм). За методами отримання такі композити можна класифікувати на: отримані рідкофазним і твердофазними методами, а також методами фізичного осадження - напиленням, комбінованими методами. Армуючі добавки можуть бути введені в Al-Cu матрицю за допомогою різних методів: рідкофазних (просочення рідким металом, спрямована кристалізація) або твердофазних (прокатка, екструзія, кування, штампування, дифузійне зварювання, волочіння, а також методами порошкової металургії (МЛ або перемішування елементарних порошків із їх наступним спіканням у твердій або рідкій фазах). Через нерозчинність вуглецю у рідкому Al, основними труднощами у виготовленні таких ММК є: кут змочування від  $120$  до  $160^\circ$  при  $700^\circ\text{C}$  на межі розділу Al/ вуглецевий матеріал; агломерація добавок у рідкій металевій матриці Al; проходження реакції  $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$  та формування виділень карбіду  $Al_4C_3$  при температурі від  $660$  до  $1500^\circ\text{C}$  [64]. В роботі [65] відмічається, що на границі Al/графіт зменшення кута змочування до  $62^\circ$  можливо досягти після витримки 209

хвилин при температурі 1100 °С і супроводжується формуванням шару карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . В той же час відомо, що поява включень карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$  спричиняє виникненню тріщин і повному окрихченню. Тому основною перевагою твердофазних методів порошкової металургії є можливість отримання АМК складних форм із ізотропними властивостями за рахунок однородіного розподілу армуючих добавок у металевій матриці [66].

Виготовлення ММК на основі системи Al-Cu із добавками вуглецевих матеріалів до 9 ваг. % методами порошкової металургії є перспективним через їх малу вагу [67-71]. Зокрема, такі моно- та гібридні ММК із графітовою добавкою до 5 ваг. % використовуються для виготовлення поршнів двигунів, гальмівних колодок, турбінних лопаток, карданних валів, тощо [72]. Про переваги ММК із добавками вуглецевих матеріалів над Al, Cu та Al-Cu композитами і можливість їх застосування для аддитивних технологій та електроніки відмічається в роботах [66, 73, 74]. Показано, що введення добавки графіту в Al-Cu матрицю із вмістом міді від 10 ваг.% МЛ із наступним твердофазним спіканням приводило до збільшення її твердості та модуля Юнга на 40 % [75-78]. Додатковою перевагою таких Al-Cu/C порошкових композитів є ізотропність, дешевизна і легкість у виготовленні порівняно із аналогічними композитами, армованими, наприклад, вуглецевими нанотрубками [68, 79-81]. Слід відмітити, що у літературі [79-81] у більшості випадків через розбіжність у використаних навантаженнях в процесі вимірювання механічних властивостей Al-Cu/C порошкових композитів, величини мікротвердості, одержані одним методом індентування, співставляти напрямую – некоректно. Але щоб прослідкувати загальну тенденцію впливу різного складу Al-Cu матриці, кількості і типу добавок вуглецевих матеріалів на механічні властивості моно- та гібридних ММК, результати різних авторів зведені до мікротвердості по Мейеру ( $H_M$ ) та модулю Юнга ( $E$ ) і представлені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 Механічні властивості ММК на основі системи Al-Cu.

Зразки АМК	Механічні властивості	Посилання
Al-BHT-SiC	$H_v = 3.3$ ГПа, $H_M=3.64$ ГПа, $E=180-201$ ГПа, $\sigma = 225$ МПа	[68]
Al-5Cu/ 2-4 об.% BHT	$\sigma = 214-261$ МПа, $E=80-93$ ГПа	[63]
Al6061-4 ваг.% Cu /4 об. % BHT	$H_v = 2.4$ ГПа, $H_M=2.64$ ГПа $\sigma = 230-240$ МПа	[76]
Al-1 об. % SiC-1 об. % BHT	$E = 213-215$ ГПа, $\sigma = 291-250$ МПа	[89]
Al7075 - 8 ваг. % графіту	$\sigma = 114-147$ МПа, $H_{B250} = 85-87$ , $H_v = 3.37$ ГПа, $H_M = 3.71$ ГПа	[65, 66]

Зміцнення Al-Cu/C порошкових композитів, отриманих МЛ і спіканням, пов'язане із дією комплексу механізмів зміцнення: зернограничного - за рахунок кращого диспергування частинок в процесі помолу у порівнянні із Al-Cu композитами, дисперсійного - за рахунок формування високодисперсних включень у матриці Al-Cu (інтерметалідів, оксидів, рівномірно розподілених добавок вуглецевих матеріалів або карбіду) [41]

У літературі представлено декілька робіт [82-84], де на прикладі МЛ порошкових композитів Al-Cu систематично розглянуто вплив добавок TiC та SiC на зміну параметру ґратки Al. Так, після МЛ порошків Al – 3 ваг. % Cu із добавкою 15 об % TiC твердофазна реакція не спостерігається, а залежність зміни параметру ґратки Al із часом МЛ (рис. 1.9) суттєво відрізняється від випадку МЛ порошків Al – 3 ваг. % Cu [82, 83]. У роботі [84] також відмічається аналогічний вплив добавки SiC на модифікацію мікроструктури і механічні властивості композитів Al-Cu-SiC.

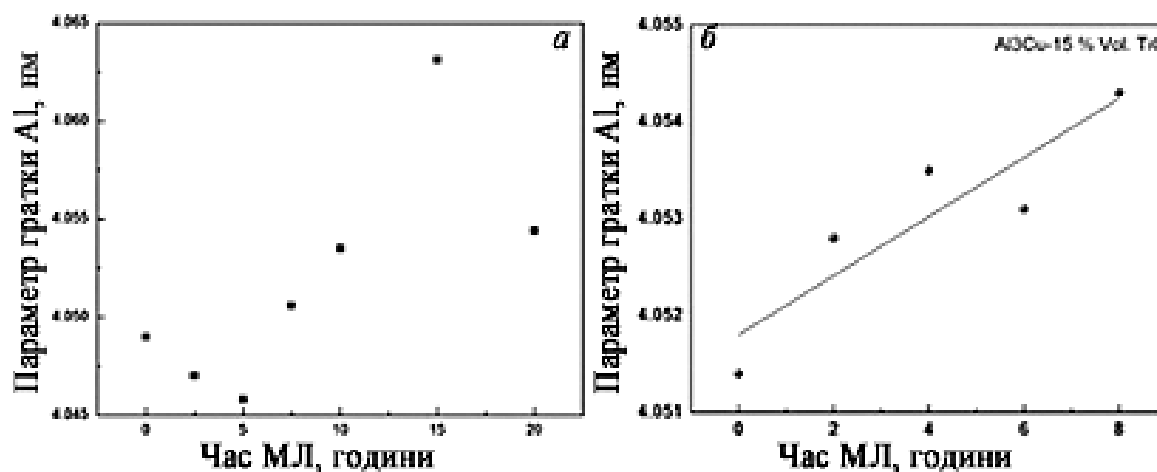


Рис. 1.9 Залежність параметру ґратки Al від часу МЛ порошків Al – 3 ваг. % Cu (а) та Al – 3 ваг. % Cu із добавкою 15 об % TiC [82]

Відомо, що високоенергетичний вплив в процесі МЛ порошків Al і графіту сприяє збільшенню кількості дефектів, ступеню розупорядкування та зміні структури графітових добавок (аморфізація, дифузія атомів вуглецю у алюмінієву матрицю, розшарування графіту і розподіл навколо металевих частинок) [85]. Зокрема в роботах [86, 87] на прикладі МЛ порошкових сумішей систем Cu-C та Mg-C також детально досліджено зміну кристалічної структури графітової добавки і встановлено, що: в процесі МЛ графіт перешкоджає окисленню та агломерації частинок, а помол впродовж 1 години приводить до зміни кристалічної структури графітових добавок на аморфну, оскільки характерний пік від кристалічного графіту при  $2\theta = 31^\circ$  ( $d_{002} = 0.3347$  нм) – зникає.

Окрім того, із збільшенням тривалості помолу ( $D \geq 35$  кДж/г) [88] або після відпалу МЛ Al-C порошків при температурі від 300 до 600 °C може відбуватись формуванням карбіду  $Al_4C_3$  [68, 81, 85]. В роботі [89] було показано, що введення в процесі помолу графіт у матрицю Al приводить формування 3-5 об. %  $Al_4C_3$  карбіду у вигляді високодисперсних включень довжиною 80 нм і ширною 20 нм після спікання при температурі 500°C і тискові 350 МПа, що у свою чергу сприяє збільшенню міцності Al- $Al_4C_3$  композитів до 215 Нv (Нv = 2.1 ГПа,  $H_M=2.32$  ГПа). Слід відмітити, що вплив об'ємної частки і розмірів включень  $Al_4C_3$  у матриці Al-Cu на механічні властивості порошкових композитів було досліджено лише на прикладі



композитів на основі сплаву Al7075 із добавкою графіту 0-1,5 ваг. %, отриманих спіканням або екструзією [90, 91]. Тому, невисвітленим у літературі залишилось питання впливу режимів МЛ та відпалу на зміну структури графітових добавок (зокрема формування карбіду  $Al_4C_3$ , його об'ємної частки і розмірів включень) у випадку порошкових композитів із Al-Cu доевтектичного та евтектичного складу.

### 1.5. Структура та властивості багатошарових композитів у вигляді фольг Al/Cu, отриманих фізичним осадженням

Завдяки здатності компонентів до реакційної дифузії та утворенню інтерметалевих сполук металеві БФ застосовують в якості матеріалів із високою реакційною здатністю - для твердофазного зварювання, а також створення мікроактуаторів [92 - 94]. Для оптимізації структури та режимів ТО, такі БФ потребують детальних досліджень послідовності фазових перетворень. Відомо, що для дифузійних пар і БФ Al/Cu, отриманих різними методами, після відпалу при температурі від 110 до 163 °C починаються реакційні процеси із і фазоутворенням, причому першою формується фаза більш збагачена на алюміній -  $\theta-Al_2Cu$ , а із збільшенням температури або часу відпалу відбувається формування фаз, збагачених міддю, -  $\eta-AlCu$ ,  $\zeta-Al_4Cu_3$ ,  $\varepsilon-Al_2Cu_3$ ,  $\gamma-Al_4Cu_9$ ,  $\alpha_2-AlCu_3$  (рис. 1.10, таблиця 1.4) [95-99].

На відміну зразків БФ Al/Cu товщиною 0,1 - 40 мм, отриманих вальцюванням або зварюванням тертям [100, 101], методи високошвидкісного фізичного осадження у вакуумі дозволяють зменшити товщини шарів від сотень до десятків нм [95-98, 102]. Розмір структурних, висока густина міжфазних границь, а також наявність дефектів – вакансій у таких БФ можуть суттєво впливати на дифузійну кінетику і, відповідно, процеси фазових перетворень [103, 104]. Так, у роботі [95] спостерігалось формування метастабільної фази  $Al_4Cu_9$  після відпалів БФ Al/Cu у концентраційному діапазоні від 29 до 77 ат. % Cu, отриманих різними методами фізичного осадження у вакуумі. Окрім того, при відпалі наношаруватих БФ Al-33% ваг. Cu також спостерігали формування метастабільної AlCu фази [93, 95].

Таблиця 1.4 Реакції в після відпалів БФ Al/Cu періоду ( $\lambda_{Al+Cu}$ ) 120 нм різного хімічного складу, отриманих МО на SiO<sub>2</sub> підкладинку при T<sub>кімн</sub> [96]

Реакція	T, °C	Хімічний склад зразків БФ Al/Cu, ат. % Cu							
		29	44	50	55	60	64	69	77
$2Al + Cu \rightarrow Al_2Cu$	120	X	X	X	X	X	X	X	X
$2Al_2Cu + 7Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	150	X	X	X	X	X	X	X	X
$Al_4Cu_9 + 14Al \rightarrow 9Al_2Cu$	170	X							
$Al_2Cu + Cu \rightarrow 2AlCu$	180						X		
$5Al_2Cu + Al_4Cu_9 \rightarrow 14AlCu$	190		X	X	X	X			
$4AlCu + 5Cu \rightarrow Al_4Cu_9$	200						X		
$6AlCu + Al_4Cu_9 \rightarrow 5Al_2Cu_3$	230					X			
$11AlCu + Al_4Cu_9 \rightarrow 5Al_3Cu_4$	300				X				
$xAl_4Cu_9 + (4-13x)Cu \rightarrow 4Cu_{1-x}Al_x$	325								X

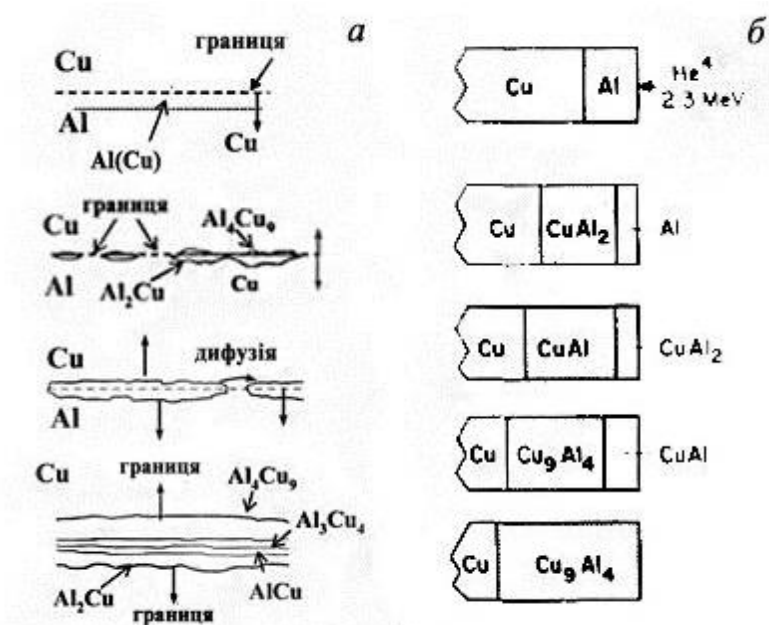


Рис. 1.10 Схема фазоутворення на границі у біметалевих фольгах Al/Cu із товщиною шарів Al -270 нм та Cu – 500 нм після відпалу впродовж 5, 10, 30 та 120 хвилин при температурі 300 °C (а) [100], а також біметалевих фольгах Al/Cu із товщиною шарів Al - 0,84 мм та Cu – 0,36 мм при температурі 200 °C впродовж 60, 600, 1800 та 9360 хвилин (б) [101].

Відомо, що розмір структурних елементів БФ Al/Cu [105 - 106] та зміна фазового складу за рахунок формування метастабільних та стабільних Al-Cu фаз після відпалів [98, 107] може суттєво впливати на їх механічні властивості. Так, в роботі [105] нанотвердість БФ Al/Cu, отриманих методом магнетронного осадження, зростала від  $\sim 2$  до 6 ГПа із зменшенням товщини шару від 200 до 50 нм, що пов'язано із зернограничним зміцненням (залежність Холла-Петча). Подальше зменшення товщини шару БФ Al/Cu до 1 нм приводило до зростання нанотвердості до 7,7 ГПа за рахунок дисперсійного зміцнення (залежність Орована) виділеннями інтерметалевих фаз. Від'ємна теплота формування інтерметалевих фаз в системі Al-Cu може сприяти змішуванню між атомами сусідніх шарів на межі розділу. Як видно із рис. 1. 11а, у БФ Cu /Al з періодом 5 нм об'ємна частка такого шару невелика, але із зменшенням товщини до 1 нм ця область збільшується. Окрім того, через спорідненість між ГЦК ґратками Cu та Al на границях шарів концентрація дефектів пакування збільшується та утворюються двійники (рис. 1.11б), які, у свою чергу, можуть слугувати рушійною силою реакційних процесів [106]. Відпали БФ Al/Cu різного складу приводять до активізації реакційної дифузії на границі шарів і модифікації структурно-фазового стану таким чином, що зростанню рівня мікротвердості до 5,12 ГПа і електроопору до 53-57 мкОм·см сприяє утворення саме  $Al_4Cu_9$  (або одночасне формування AlCu і  $Al_4Cu_9$  фаз) [96, 99 108, 109]. Зокрема в роботі [110] відмічається, що  $Al_4Cu_9$  фаза є апроксимантом квазікристалів і представляє собою проміжну структуру між квазікристалічною і кристалічною, а також може використовуватись як проміжний шар, нанесений методом хімічного осадження між металевими підкладками та квазікристалічними покриттями.

Методи фізичного осадження БФ відрізняються між собою величинами енергетичних впливів на матеріал в процесі осадженні і конденсації парової фази [111, 112]. Порівнюючи енергію електронного потоку в процесі електронно-променевого осадження (ЕПО), що може варіюватись від 5 до 20 кеВ (іноді до 40 кеВ), яка іде на нагрів і випаровування матеріалу [113] із енергетичними характеристиками інших процесів можна зробити висновок про набагато більший високоенергетичний вплив ЕПО на матеріал. Оскільки швидкість осадження

частинок на підкладинку може складати  $10\div 60$  нм/с, то додатковими перевагами ЕПО є найбільші швидкості кристалізації  $10^{12}\text{-}10^{13}$  К/с. (рис.1.13), Параметри, за допомогою яких можна керувати і впливати на характеристики кінцевих покриттів або БФ наступні: (1) температура підкладки ( $T_s$ ), (2) тиск в камері, (3) форма, структура, хімічний склад та чистота мішені, (4) різниця електричних потенціалів між мішенню та підкладинкою [8]. За умови, якщо температура підкладки  $T_s < 2/3 T_m$  ( $T_m$  – температура плавлення матеріалу мішені), атоми конденсуються безпосередньо із пари у тверду фазу – «заморожуються» (рис. 1.12) [111]. Таким чином, отримані ЕПО покриття або БФ можуть бути морфологічно або "топологічно" метастабільними структурами. У них формування морфологічної метастабільності обумовлене розмірним фактором – товщиною шарів та нанорозмірним масштабом зерен, значною щільністю міжзеренних та міжфазних границь, а "топологічної" – за рахунок неоднорідностей хімічного складу на границі між шарами через велику кількість дефектів вакансійного типу і, відповідно, можливого формування пересичених твердих розчинів та метастабільних фаз іще у процесі осадження. Слід відмітити, що досліджень БФ Al/Cu, отриманих ЕПО, представлено небагато [93, 97], тому дослідження зміни їх структурно-фазового від хімічного складу та товщини шарів є актуальним.

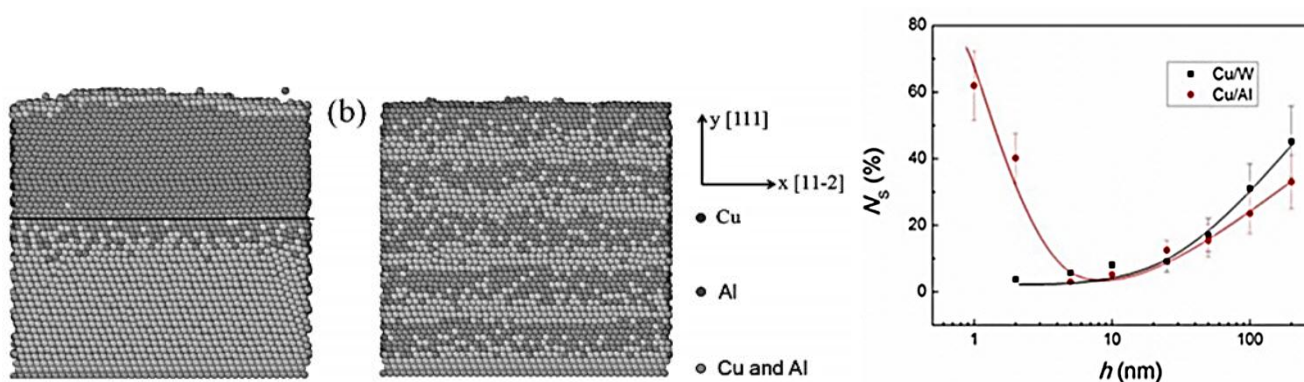


Рис. 1.11 Змодельовані методом молекулярної динаміки атомні структури границь БФ Al/Cu товщиною 5 і 1 нм (а) та співвідношення кількості зерен Cu, що містять дефекти пакування та двійники, до товщини шару БФ Al/Cu, отриманих магнетронним осадженням на SiO<sub>2</sub> (б) [105].

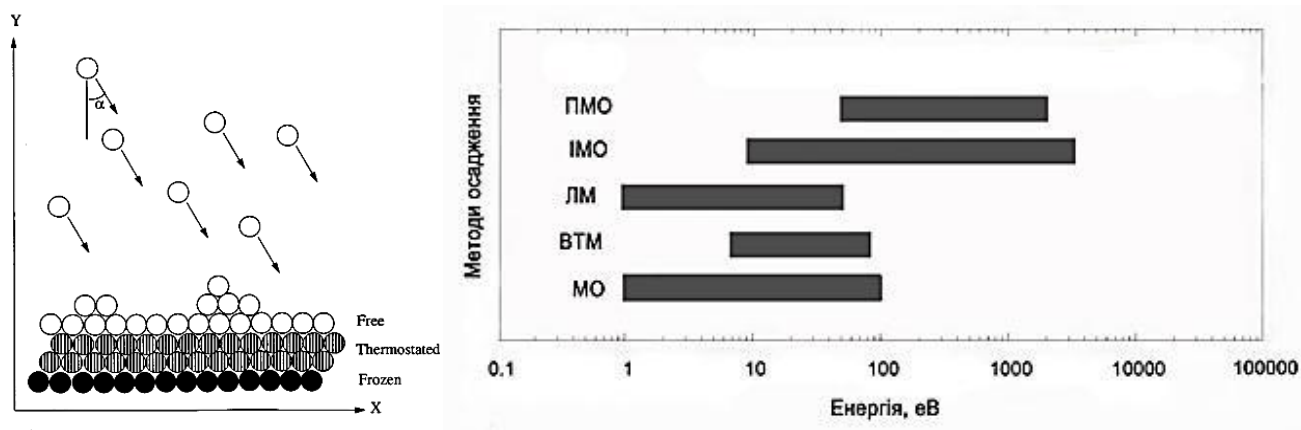


Рис. 1.12 Схема процесу конденсації із парової фази (а) [111]. Порівняльна гістограма величин енергетичних впливів на матеріал в процесі осадження різними методами: плазмові методи осадження (ПМО); іонні та іонно-плазмові методи осадження (ІМО); лазерний метод (ЛМ); вакуумно-термічний метод (ВТМ); магнетронне осадження (МО) [112].

#### 1.6. Схема формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ фази та її недоліки.

Єдиною роботою, у якій була запропонована схема формування метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  у МЛ порошкових композитах складу близького до евтектичного  $\text{Al} - 25$  ат. %  $\text{Cu}$ , є робота Бессона та ін. [40]. Авторами було показано, що перетворення в процесі МЛ відбувалось у дві стадії: формування пересиченого твердого розчину  $\text{Al}(\text{Cu})$ , перетворення за зсувним механізмом ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК по типу перетворення Бейна у сталях [114].

Слід відмітити, що у роботі [40] структура метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази була представлена лише у вигляді впорядкованої  $3 \times 3 \times 3$  надґратки, що складається із декількох ґраток  $\text{CsCl}$  типу із двома вакансіями (рис. 1. 13). В той час як у роботах [46, 51] цієї ж робочої групи з моделювання реакційних процесів подібних системах із дефектною структурою на основі сплавів  $\text{Al-Cu}$  із вмістом алюмінію від 50 до 80 % ат. відмічалось про можливість формування певної нестехіометричної  $\gamma'$ -фази (із вмістом 62,5 ат. %  $\text{Cu}$ ) у вигляді прекурсору до  $\gamma_1\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  (69 ат. %  $\text{Cu}$ ) Порівняння структур змодельованої нестехіометричної  $\gamma'$ -фази і  $\gamma_1$  фази виявляє їх



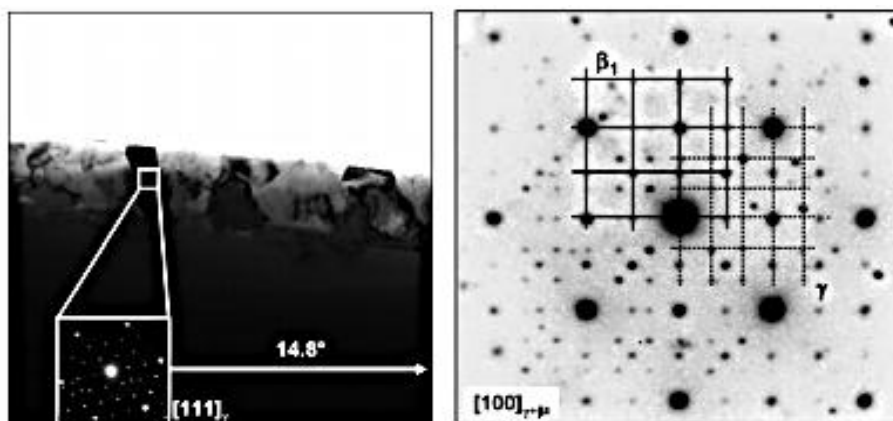


Рис. 1. 15 Світле поле зони із зерном  $\gamma$  у напрямі  $[111]$  (а) та дифракція електронів отримана поворотом зразків на кут  $14,8^{\circ}$  таким чином, щоб спостерігати  $\gamma$  – фазу вздовж напрямку  $[110]$   $[100]$

Впродовж останнього десятиліття вплив добавок 3d-металів (Fe, Ni, Co та ін.) на кристалічну структуру, термодинамічну стабільність та фазові перетворення інтенсивно досліджувався для впорядкованих  $\beta$  (CsCl типу) фаз Al–Cu ( $\eta$ -AlCu,  $\zeta$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>,  $\phi$ -Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>1</sub>) [116-118]. Завдяки формуванню пентагональних зв'язків за структурою ці фази є спорідненими до квазікристалічних і вважаються неканонічними апроксимантами (декагональними або ікосаедричними структурами, які описуються як фази Юм-Розері із «плаваючою» електронною концентрацією (e/a). Зокрема в роботі [116] відмічалось, що при температурі 1173K область існування B2 фази (CsCl типу) зсувається в концентраційну область із більшим вмістом міді, а теплоти формування її зменшуються із зростанням  $x$ , що у свою чергу послаблює Al-Cu зв'язок, а B2 кристалічна структура стає нестабільною у складі AlCu. На прикладі системи Al–Cu–Fe із вмістом міді до 1.5 ат.% було показано, що впорядкована  $\eta_2$ -AlCu (пр. гр.  $I12/m1$ ) формується на основі  $\beta$ -фази із пересиченого твердого розчину  $\beta$ -AlCu(Fe) (Al<sub>50</sub>Cu<sub>50-x</sub>Fe<sub>x</sub> із  $x \sim 4$  ат.%) в температурному інтервалі від 620 до 590 °C, яка має орієнтаційні співвідношення із  $\beta$  ОЦК-фазою (CsCl типу) та може бути побудована на основі підґраток CsCl-типу [117, 118]. Причому впорядкування  $\eta_2$ - AlCu фази відбувається із внутрішнім впорядкуванням підґраток CsCl-типу, коли відбувається заміщення атомів алюмінію і міді у кластерах по типу поліедрів (кубічних та октаедричних) [117]. В той же час

із літератури відомо, що у сплавах систем Cu-Zn [119] та Al-Cu [120] впорядкування у рівноважну (структурний тип  $D8_3$ ) відбувається із високотемпературної неупорядкованої  $\beta$ -фази (структурний тип A2) (рис. 1.16). Зокрема, повідомлялось, що досить складна за структурою  $\gamma$ - $Al_4Cu_9$  фаза є похідною від ОЦК-фази у вигляді надструктури  $3 \times 3 \times 3$ , яку можна представити у вигляді підґраток CsCl із двома вакансіями в центрі і вершинах [41, 119, 120]. Зокрема у роботі [120] зазначається про можливість двох схем перетворення в концентраційній області 68 і 82 ат. % Cu у сплавах Al-Cu із дефектною структурою:  $A2 \rightarrow D8_3$  та  $A2 + B2 \rightarrow D8_3$ .

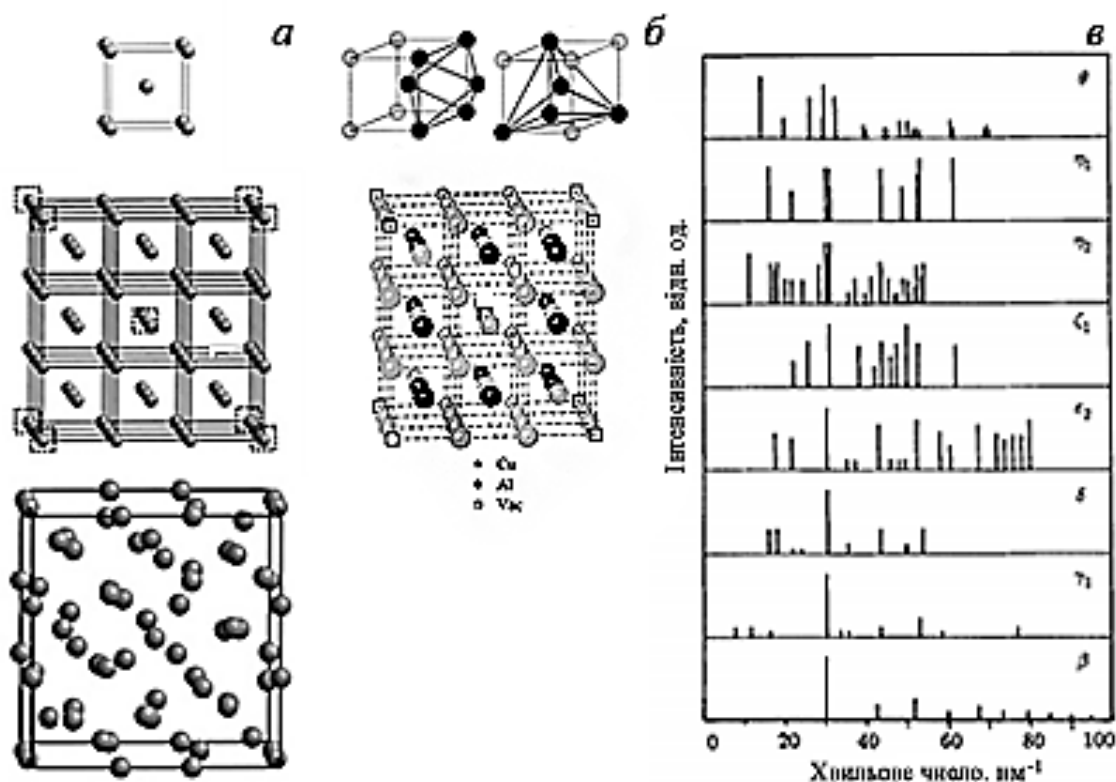


Рис. 1.16 Елементарні ґратки  $\beta$ - фази, впорядкована  $3 \times 3 \times 3$  над ґратка  $\beta$ - фази та  $\gamma$  – фази системи Cu-Zn (а) [99], Штрих-діаграми дифракційних піків різних інтерметалідів системи Al-Cu (б) [43]

Як відмічалось у попередніх розділах, Лі та Катопаді та ін. [44, 49], метастабільна фаза може формуватись у вигляді неупорядкованої ОЦК-структури і структурного типу A2, а структура фаз  $\eta_2$ ,  $\epsilon_2$  та  $\gamma_1$  фаз є спорідненою із нею (рис. 1.16в). Окрім того, відповідно до фазової діаграми Al-Cu та робіт [23, 47] відомо про



можливість формування ОЦК  $\gamma_0$ -фази (пр. гр.  $I-43m$ , структурного типу  $D8_2$ ) та її впорядкування після нагріву при температурах від 500 до 900 °С у ОЦК  $\gamma_1$ -фазу (пр. гр.  $P-43m$ , структурного типу  $D8_3$ ), із появою надструктурних рефлексів (210), (300) і (522) т основних піків від рівноважної  $Al_4Cu_9$  фази. Слід відмітити, що Квон та ін. [51] порівнюють перехід між частково впорядкованою  $\gamma_0$  і впорядкованою  $\gamma_1$ -фазами із переходом  $A2 \rightarrow B2$ . Відповідно до цього можна стверджувати, що структура метастабільної ОЦК- $Al_4Cu_9$  фази представлена у вигляді впорядкованої  $3 \times 3 \times 3$  надгратки в моделі Бессона ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК перетворення у порошкових композитах Al-Cu є недостатньо коректною, оскільки має бути врахована і присутність «проміжної» неупорядкованої фази.

Такого роду перетворення ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК детально вивчалися не лише на прикладі сталей [114, 121, 122], але у різних металевих матеріалах із ГЦК-граткою [123]. Слід відмітити, що у роботах Кайрона та ін. [103, 104] відічається про можливість прямого одностадійного перетворення ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК. В той же час у роботах Коматоса та Грімвала [122, 123] відмічається про ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК/ ОЦТ, тобто перетворення за участі ОЦТ-фази. Окрім того у роботах [12, 124, 125] було показано, що у класичних старіючих сплавах Al-Cu стабільна інтерметалева ОЦТ-фаза  $\theta-Al_2Cu$  може формуватись через проміжні ЗГП,  $\theta'$ - та  $\theta''$ - фази також шляхом зсувного перетворення ГЦК  $\rightarrow$  ОЦТ перетворення (рис. 1.17). Враховуючи це, ще одним недоліком моделі Бессона є те, що можливість утворення і участь  $\theta-Al_2Cu$  фази із ОЦТ граткою у зсувному перетворенні ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК зовсім не була врахована.

Основними факторами, що визначають послідовність фазових перетворень на границі метал-метал є кінетичні і термодинамічні фактори. Важливими кінетичним фактором росту інтерметалевих фаз системи Al-Cu є коефіцієнт дифузії компонентів та активаційна енергія, яка фігурує у рівнянні Ареніуса:

$$D^2 = D_0^2 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad (1.6)$$

Де  $D_0^2$  – фактор повторюваності,  $E_a$  – активаційна енергія,  $R$  – газова стала (8,314 Дж/ моль  $\cdot$  К),  $T$  – абсолютна температура.

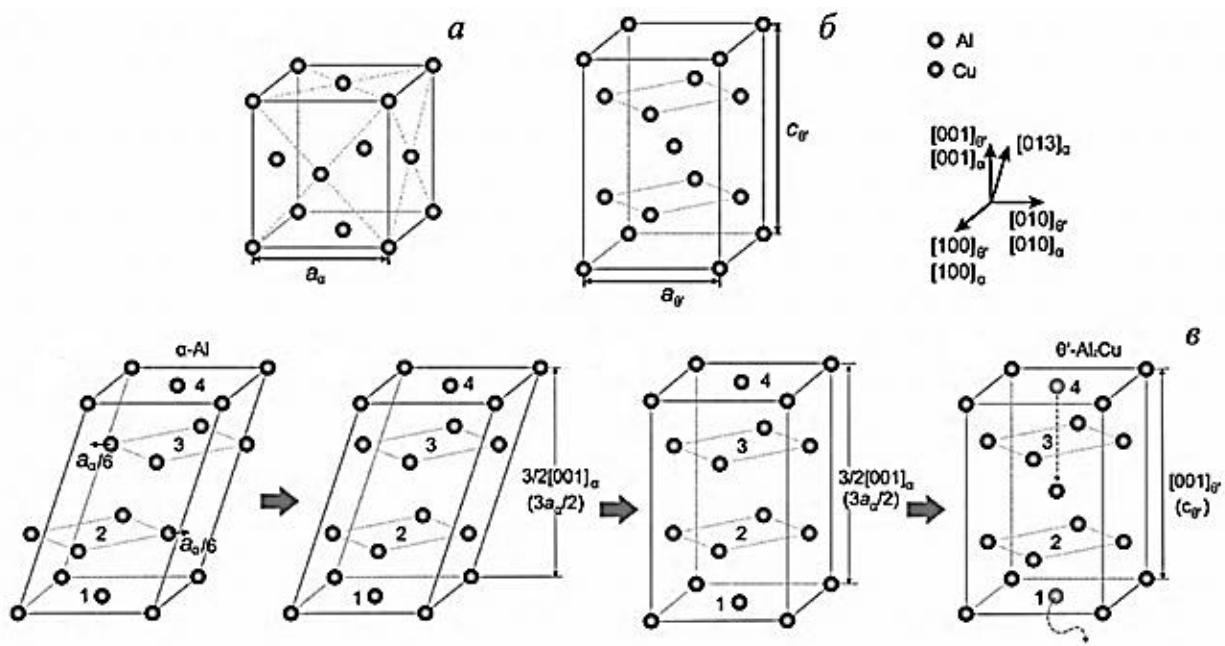


Рис. 1. 17 Елементарні ґратки пересиченого твердого розчину Al (Cu) (а),  $\theta'$ -фази (б), зв'язок між ґратками Al (Cu) і  $\theta'$ -фази [12].

Так, у роботі [57] в процесі спікання порошків Al – 91 wt. % Cu при 480°C було визначено, що коефіцієнт дифузії Cu в Al приблизно в  $10^5$  разів більше, ніж Al в Cu (рис.1.18а). Оскільки відповідно до фазової діаграми Al-Cu [16] при 480 °C максимальна розчинність Cu в Al лише 2.48 ат. %, а Al в Cu може сягати до 19,7 ат. %, то пересичений твердий розчин Al(Cu) може утворюватись швидше, а  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза формуватиметься першою. Окрім того, відповідно до робіт [126], першою на границі Al/Cu формуватиметься  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза, оскільки вона має найменшу активаційну енергію ( $E_{\text{Al}_2\text{Cu}} = 71,7 \pm 2,6$  кДж/моль).

Найефективнішою відомою на сьогодні термодинамічною моделлю є модель ефективної теплоти формування Преторіуса та ін. [127]. Ефективна теплота формування ( $\Delta G_{ei}$ ) певної фази, утвореної в результаті твердофазної реакції на границі системи метал-метал, визначається як:

$$\Delta G_{ei} = \Delta G_i \frac{C_e}{C_1}, \quad (1.7)$$

де  $\Delta G_i$  – зміна вільної енергії Гібса в результаті формування  $i$ -ої фази,  $C_e$  – ефективна концентрація лімітуючого елемента на границі (елементу, який буде використаний для формування даної фази у першу чергу),  $C_1$  – концентрація

лімітуючого елементу у сполуці. Розраховані відповідно до рівняння (1.7) значення ефективної теплоти утворення для системи Al-Cu представлені на рис. 1.18б. Очевидно, що в концентраційній області 0-34,8 ат. % Cu першою формуватиметься  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза, 34,8-59,2 ат. % -  $\text{AlCu}$  фаза, а при 59,2-100 ат. % -  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза [57, 126]. Другою, наприклад, у системі Al-Cu із більшим вмістом Cu на границі пересичений твердий розчин  $\text{Cu}(\text{Al})$ /  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза формуватиметься  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза [126].

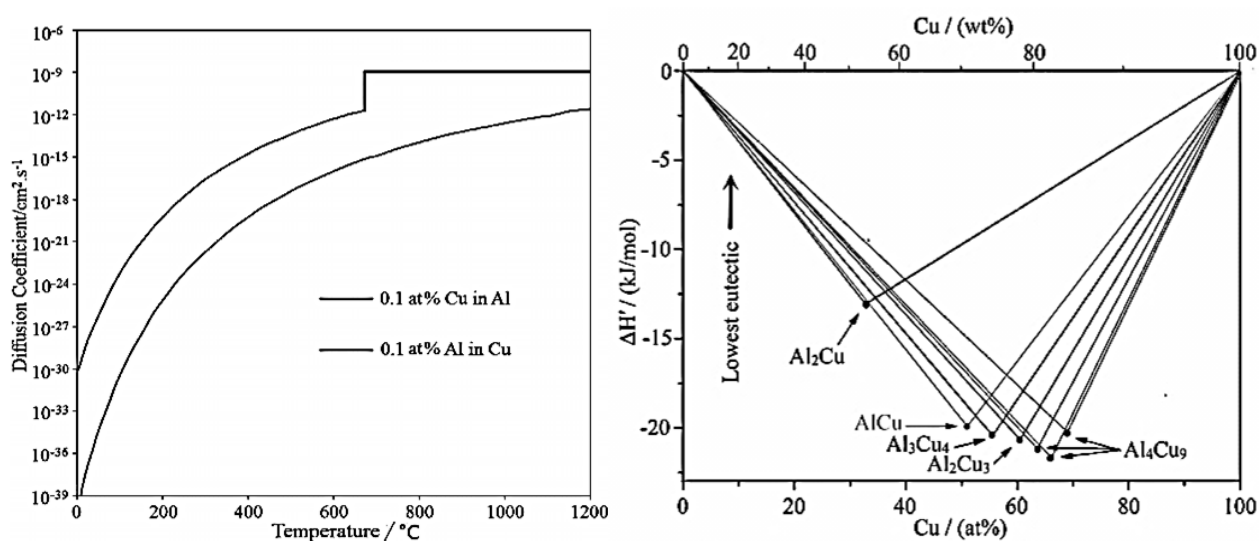


Рис. 1.18 Коефіцієнти дифузії атомів Al і Cu, оцінені в процесі спікання порошків Al – 91 wt. % Cu (а) [57]. Ефективні теплоти формування інетметалідів системи Al-Cu (б) [126]

Обґрунтування можливості формування метастабільної ОЦК-фази  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  у широкому концентраційному діапазоні було підтверджено експериментально – для МЛ порошки Al - 25 ат. % Cu, а також моделювання сплавів із дефектною структурою із вмістом міді від 50 до 80 ат. %, за рахунок впливу дефектної структури і розглянуто в невеликій кількості робіт [40, 46, 51]. Окрім того у роботі [51] було показано можливість формування нестехіометричної  $\text{Al}_{4+x}\text{Cu}_9$  у широкому концентраційному діапазоні, значення вільної енергії (рис. 1.19а) якої збільшується із надлишком Al, тому її утворення може конкурувати із формуванням ЗГП II,  $\theta'$  та  $\theta$  фазами, твердими розчинами у матеріалах після ІПД на основі сплавів Al-Cu із більшим вмістом Al. Порівняльні залежності хімічної рушійної сили (рис. 1.19б) у

цій же концентраційній області також свідчать про енергетично більш «вигідну» можливість формування  $\gamma_1$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази порівняно із ЗГП II,  $\theta$ ,  $\theta'$  фазами.

Зважаючи на це, важливо встановити закономірності протікання фазових перетворень, а також визначити умови формування Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази в нанокompозитах системи Al- Cu у широкому концентраційному діапазоні із різним типом дефектної структури: високою концентрацією дислокацій (МЛ порошки) та високою щільністю границь і вакансій (БФ).

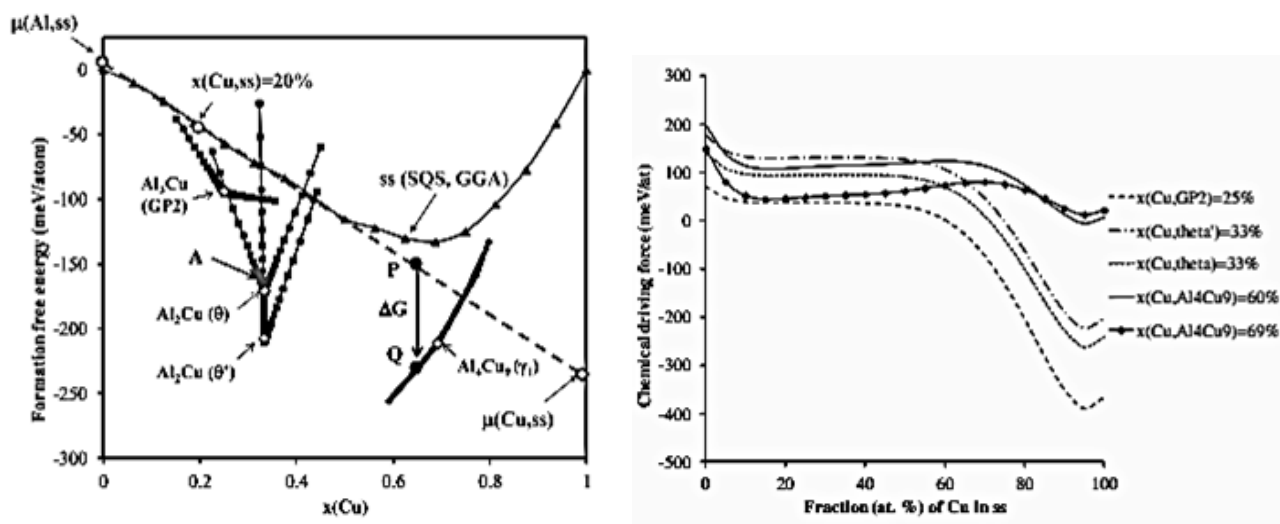


Рис. 1.19 Енергія формування ЗГП II,  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\gamma_1$  фаз та пересичених твердих розчинів системи Al-Cu (а). Порівняльна залежність хімічної рушійної сили ЗГП II,  $\theta$ ,  $\theta'$ ,  $\gamma_1$  фаз (б) [51]

### 1.7. Постановка задачі

Аналіз літератури показує, що МЛ і спікання, а також ЕПО є ефективними методами отримання нанокompозитів Al-Cu та Al-Cu/C у вигляді порошків та БФ. Ці методи можуть забезпечити формування високодисперсної структури композитів, розширення області розчинності в твердому стані, формування стабільних та метастабільних фаз. Процеси структурних та фазових перетворень під дією високоенергетичних впливів (термічні та механічні навантажень) у таких системах на наномасштабному рівні є набагато складнішими, ніж в класичних рівноважних

моделях через наявність метастабільних фаз та вплив структурних факторів (розмір зерен, густина міжфазних границь, дефекти, напруження, текстурованість). Окрім того, в літературі дані про перебіг твердофазних реакцій та послідовність фазових перетворень у подібних композитах системи Al-Cu є досить суперечливими. Також це стосується стехіометрії, структури та схеми формування метастабільної ОЦК фази і потребують уточнення як для порошкових композитів, так і БФ евтектичного складу Al-33% мас. Cu і складу Al- 80 мас. %. Поза увагою в літературі залишилось питання щодо впливу графітової добавки на структурно-фазовий стан порошкових композитів Al-Cu евтектичного складу, отриманих МЛ та спіканням, що є важливим для розробки нанокомпозитів Al-Cu/C як матеріалів із керованими властивостями.

Тому у даній роботі було поставлено 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<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> 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.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Al-Cu, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

#### 2.1. Матеріали та методика отримання порошкових композитів

В якості вихідних матеріалів для підготовки сумішей елементарних порошків різного складу (таблиця 2.1.) використовували порошок Al (чистота 99,5%, середній розмір частинок  $< 150$  мкм), Cu (чистота 99,95%, середній розмір частинок  $< 90$  мкм) і графіту (середній розмір частинок  $< 50$  мкм). МЛ гомогенізованих порошкових сумішей здійснювали в атмосфері аргону у високоенергетичному планетарному млині Fritsch "Pulverisette-6" із швидкістю обертання 400 об/хв впродовж 1, 2, 4, 6 та 8 годин. Така тривалість МЛ відповідала веденій механічній енергії у порошок у 4, 8, 16, 24 і 32 кДж/г, яка була оцінена за методикою Бутягіна і Стрелецького [128, 42]. Введена механічна енергія у порошок або енергонапруженість ( $D$ ) – є універсальною характеристикою інтенсивності процесів МЛ, оскільки це кількість енергії, що передається речовині під час обробки в одиницю часу. Метод тест-об'єкту заснований на тому, що робота на утворення "свіжої" поверхні порошку графіту визначається дозою деформаційного впливу на нього, а із залежності зміни питомої поверхні матеріалу від часу помолу експериментально оцінюється доза кінетичної енергії  $D$ , введена у матеріал [129]:

$$D = J_v \times (\tau/m_n), \quad (2.1)$$

де  $J_v = A_s \times (dS/dt) \times m_c$  – енергонапружений стан млина,  $A_s$  – робота утворення свіжої поверхні,  $dS/dt$  – швидкість росту питомої поверхні порошку,  $m_c$  та  $m_n$  – вага графіту та зразку,  $\tau$  – тривалість обробки.

Помол проводили у сталевому стакані, який містив розмелювальні тіла - 24 сталевих кульки із діаметром 16 мм кожна, із ваговим співвідношенням маси розмелювальних тіл до порошкової суміші 8:1. Обраний режим роботи - 10 хвилин помолу/ 5 хвилин зупинки (охолодження) із зміною напрямку обертання на

протилежний. Для запобігання окисленню завантаження порошку до розмелювального стакану та вивантаження після МЛ здійснювалось в атмосфері аргону у спеціальному герметичному боксі, оснащеному шлюзовою камерою.

Таблиця 2.1 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 <sub>92</sub> Cu <sub>8</sub> )
	Al-17Cu/5C	5 (12)	Al-16Cu/5C (Al <sub>81</sub> Cu <sub>7</sub> C <sub>12</sub> )
Евтектичний Склад	Al-33Cu	-	Al-33Cu (Al <sub>84</sub> Cu <sub>16</sub> )
	Al-33Cu/5C	5 (12)	Al-31Cu/5C (Al <sub>74</sub> Cu <sub>14</sub> C <sub>12</sub> )
Область Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> фази	Al-80Cu/5C	5 (12)	Al-78Cu/5C (Al <sub>32</sub> Cu <sub>56</sub> C <sub>12</sub> )

Після МЛ порошків впродовж 8 годин методами холодного пресування та спікання було отримано композити Al-Cu і Al-Cu/C у вигляді компактів із складом наведеним у табл. 2.1. Холодне пресування порошків евтектичного складу здійснювалось за допомогою апарату високого тиску (АВТ) типу «тороїд» [130]. Порошок у комірці АВТ, витримувався впродовж 3 хвилин при кімнатній температурі і тискові 8 ГПа. Спікання порошків здійснювали при тискові 30 МПа із максимальною температурою 480-510°C - для порошків із вмістом міді 17 та 33 ваг. % була, а також 850 °C – для зразків із 80 ваг. % Cu. Відповідні режими спікання дозволили отримати зразки композитів із найбільшою густиною (рис. 2.1. та табл.2.1). Спікання порошків здійснювали із використанням установки (рис.2.2.), створеної в КНУ ім. Т. Г. Шевченка [131]. Нагрів порошкової шихти в процесі гарячого пресування проводився 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.

Експериментальна густина композитів після спікання визначалась за допомогою методу Архімеда (гідростатичного зважування), в основі якого лежить порівняння ваги зразку у повітрі із вагою зразку у рідині (воді) відповідно до залежності:

$$\rho_{\text{експ}} = \rho_{\text{рід}} \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}} - m_{\text{рід}}} \quad (2.2.)$$

де  $\rho_{\text{рід}}$  – густина рідини,  $m_{\text{сух}}$  – маса зразку після зважування у повітрі,  $m_{\text{рід}}$  – маса зразку після зважування у рідині.

Теоретична густина композитів розраховувалась за наступною формулою:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{\rho_1 \rho_2 \rho_3}{\eta_1 \rho_2 \rho_3 + \eta_2 \rho_1 \rho_3 + \eta_3 \rho_1 \rho_2} \quad (2.3.)$$

де  $\rho_1 \rho_2 \rho_3$  – густини алюмінію, міді і графіту та  $\eta_1 \eta_2 \eta_3$  – масові частки.

Закрита пористість зразків композитів оцінювалась за наступною формулою:

$$П = \left( 1 - \frac{\rho_{\text{експ}}}{\rho_{\text{теор}}} \right) \cdot 100\% \quad (2.4.)$$

Таблиця 2.2 Параметри процесу спікання та характеристики порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після спікання

Концентраційна Область	Позначення зразків	Час витримки, хв	Температура $T_{\text{max}}$ , °C	P, МПа	$\rho_{\text{теор}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{експ}}$ , г/см <sup>3</sup>	П, ±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 <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> Фази	Al-80Cu/5C	5	850	30	6,99	6,01	14



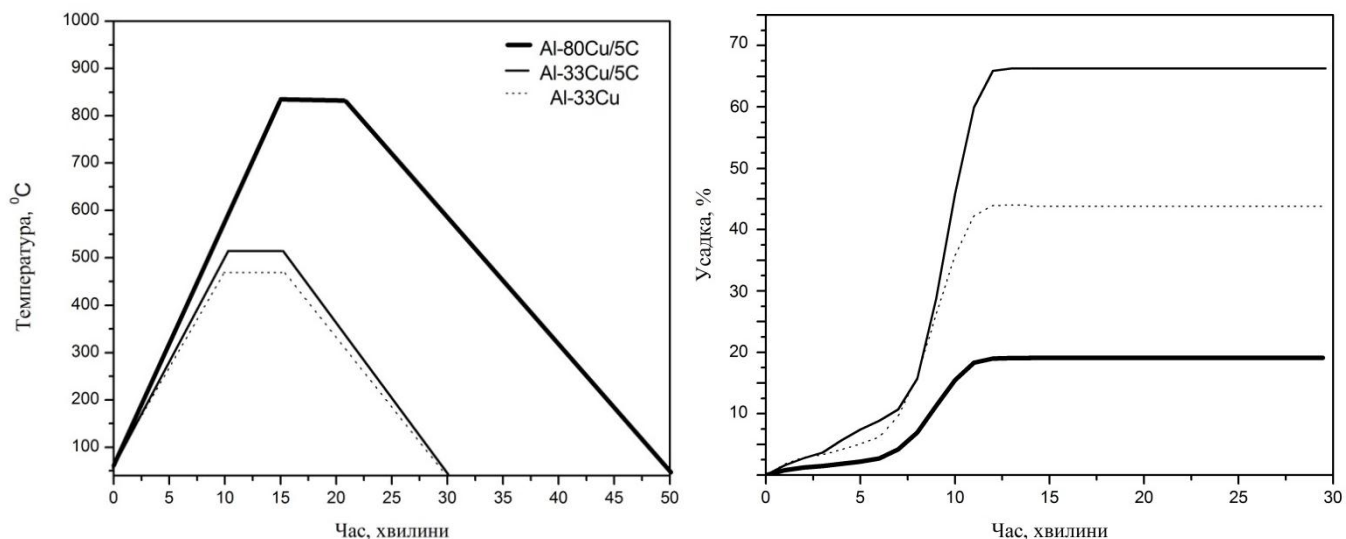


Рис. 2.1 Режими процесу (а) та усадка під час спікання (б) порошкових композитів

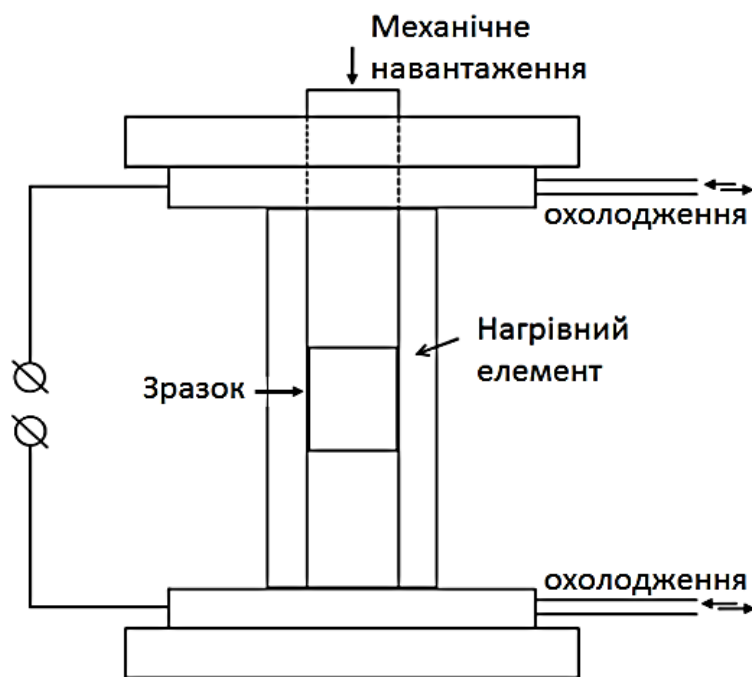


Рис. 2.2. Блок-схема установки для спікання порошкових композитів [132]

## 2.2. Електронно-променеве осадження багатошарових фольг Al/Cu

Багатошарові фольги Al/Cu було отримано методом електронно-променевого осадження (ЕПО) за допомогою установки, що дозволяла обертати плоску підкладку, виготовлену із нержавіючої сталі (СтЗсп) діаметром 450 мм, на відстані 350 мм від випаровувачів (рис. 2.3). Для випаровування використовувались

відливки Al (99,95 %) та Cu (99,98 %), які розміщувались в окремих випаровувачах. Для запобігання перемішуванню парових потоків вакуумна камера розділась на дві частини за допомогою непрозорого екрану. Щоб відокремити отримані фольги від підкладки, на її поверхню попередньо наносився шар солі NaCl. Температура підкладки в процесі осадження складала 90 - 110 °С, а швидкість осаждения ~ 30-40 нм/с. Вибір відповідного співвідношення густини парового потоку і швидкості обертання підкладки дозволяв отримати БФ періоду 30 і 60 нм (товщина шару Al і Cu), загальної товщини 65 і 95 мкм із та різним хімічним складам (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 Характеристики багатшарових фольг Al/Cu

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

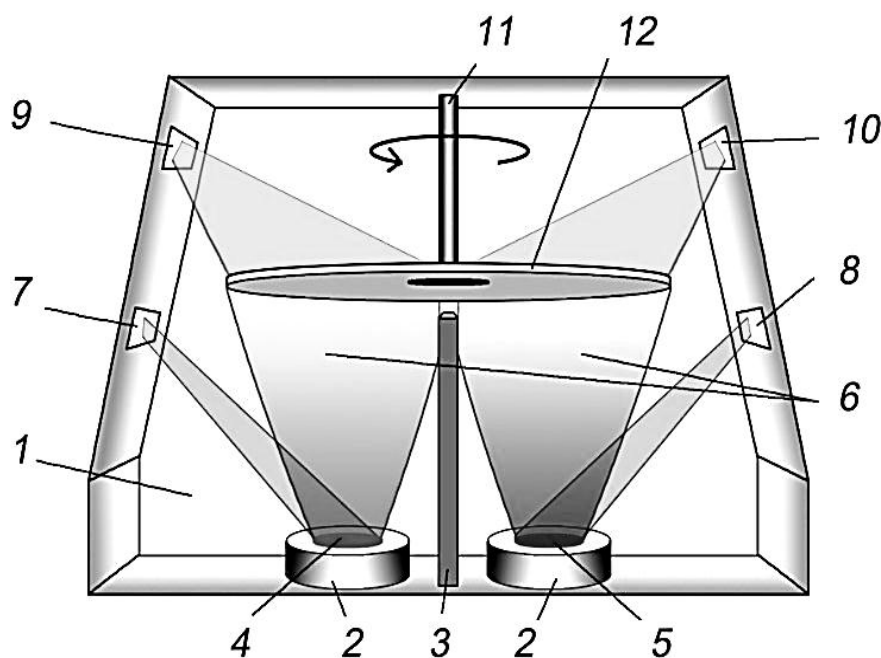


Рис. 2.3. Схема ЕПО: 1 – камера; 2 – водоохолоджувані тиглі; 3 - екран; 4, 5 – відливки; 6 – парові потоки; 7, 8 – електронно-променеві гармати (ЕПГ) для випаровування; 9, 10 – ЕПГ для нагрівання підкладки; 11 – тримач, 12 – підкладка

### 2.3. Визначення питомої площі поверхні порошків

Питому площу поверхні порошків визначали за даними низькотемпературної адсорбції газів методом БЕТ [132] за допомогою автоматичного газо-адсорбційного аналізатору ASAP 2405N Micromeritics Instrument Corp. після дегазації зразків за температури 150 °C впродовж 20 годин. Похибка вимірювання становила 1,5-2 %. В процесі дослідження записувалися ізотерми адсорбції, об'єм адсорбованого газу в залежності від тиску, після чого визначалася кількість адсорбованого газу у вигляді мономолекулярного шару.

### 2.4. Рентгеноструктурний аналіз

Найбільш поширеним методом визначення структури твердих тіл є рентгеноструктурний аналіз. Відомо, що для рентгенівських променів кристалічна ґратка являється дифракційною. Умовою дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці являється закон Вульфа-Бреггів, що пов'язує між собою кут дифракції ( $\theta$ ) та відстань між атомними площинами ґратки ( $d$ ) при певній довжині хвилі електромагнітного випромінювання ( $\lambda$ ):

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Де  $n$  – номер дифракційного максимуму.

Кожна дифрактограма характеризується розподілом Бреггівських піків із відповідними значеннями міжплощинних відстаней ( $d$ ), що визначаються параметрами елементарної ґратки ( $a, b, c$ ), і їх інтенсивностей ( $I$ ), які, у свою чергу, визначаються розподілом атомів у ґратці. Таким чином, матеріал може бути ідентифікований шляхом порівняння  $d$  та  $I$  експериментальних дифракційних картин із довідковими дифрактограмами, що зберігаються в базі дифракційних даних JCPDS.

В даній роботі рентгеноструктурні дослідження були виконані за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в монохроматизованому  $\text{CoK}_\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 0,179021$  нм), робочих режимах  $U = 30$  кВ та  $I = 20$  мА та цифровою реєстрацією

інтенсивності. Запис дифрактограм проводився в геометрії Брегга-Брентано в режимі сканування кутів  $2\theta$  із кроком  $0.02-0.04^\circ$  і експозицією в кожній точці 3–12 с в залежності від поставленої задачі дослідження.

Якісний фазовий аналіз порошків здійснювали із використанням електронної бази даних Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) Powder Diffraction File <sup>TM</sup> (PDF-2).

Оскільки зйомку проводили у  $K_\alpha$  випромінюванні із використанням  $\beta$ -фільтру, так що падаюче випромінювання представляло собою дублет  $K_{\alpha 1}$  і  $K_{\alpha 2}$ , тому було проведено виділення компонент  $K_{\alpha 1}$  і  $K_{\alpha 2}$  кожного із аналізованих профілів за допомогою стандартної програми обробки спектрів PeakFit. За допомогою апроксимації профілів у вигляді функції Войгхта визначались їх точне положення, інтегральні інтенсивності та напівширини. Для виділення фізичного профілю із експериментального в тій же геометрії зйомки реєстрували лінії від порошкових еталонів NaCl та SiO<sub>2</sub>, що підмішувалися до порошкових сумішей або були нанесені тонким шаром на поверхню порошкових композитів у вигляді компактів та БФ. На основі максимально точної підгонки експериментального профілю (коефіцієнт кореляції 0,99) визначалось положення та інтегральна ширина компонент.

Кількісний рентгеноструктурний аналіз здійснювали за співвідношенням інтегральних інтенсивностей ліній на дифрактограмах [133, 134]. В роботі застосовувався прямий метод, який не потребує наявності еталону і може використовуватись, якщо відома кристалічна структура всіх фаз, присутніх у зразку. Наприклад, використовуючи інтегральні інтенсивності фаз А і В в двофазній суміші, можна розрахувати їх об'ємні частки таким чином:

$$1 = Q(p_A) + \frac{I_{hkl}^B \cdot K_A \cdot \rho_B}{I_{hkl}^A \cdot K_B \cdot \rho_A} \cdot Q(p_B) \quad (2.6)$$

де  $Q(p)$  – об'ємні долі фаз А і В,  $I_{hkl} = C \cdot L(\theta) \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot P_{hkl} \cdot e^{-2M} \cdot A(\theta) = C_1 \cdot K_{hkl} \cdot Q(p)$  – інтегральна інтенсивність.

Середній розмір кристалітів ( $D$ ) (областей когерентного розсіяння) і величину спотворень (мікронапружень) кристалічної ґратки ( $\varepsilon$ ) визначали на основі уширення дифракційних піків (111), (200), (220), (311) і (222) від Al, аналогічних наявних піків

від Cu та 2-3 найінтенсивніших піків від інтеметалевих фаз після відпалів за допомогою залежності Вільямсона-Холла [135]:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 2\varepsilon \left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right), \quad (2.7)$$

де  $\beta$  - інтегральна ширина піку,  $\theta$  – Бреггівський кут (положення піку),  $D$  - середній розмір кристалітів,  $\varepsilon$  - величина мікроспотворень ґратки.

Графік залежності  $(\beta \cos \theta)/\lambda$  від  $(2 \sin \theta)/\lambda$  дає значення  $\varepsilon$  із нахилу прямої, а величина  $D$  визначається із перетину із віссю ординат.

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

Відомо, що за положенням дифракційного піку ( $2\theta$ ) і відповідним значеннями міжплощинних відстаней ( $d_{hkl}$ ) можна розрахувати параметри ґратки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ). Наприклад для кубічної сингонії, до якої відноситься ГЦК-ґратки Al та Cu, розрахунок ведеться за формулою:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.8)$$

Основним недоліком даного методу є нелінійна залежність  $a$  від  $\theta$ . Тому у даній роботі для презиційного визначення параметру ГЦК-ґратки Al та Cu використовували екстраполяційну функцію Нельсона-Райлі [135].

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (2.9)$$

Оскільки, відомо про можливість відхилення від лінійного залежності Вегарда [136], то для кількісної оцінки вмісту міді (в ат. %) в твердому розчині Al(Cu) та алюмінію (в ат. %) в твердому розчині Cu(Al) було використано емпіричні залежності, визначені для сплавів системи Al-Cu у роботах [137, 138]:

$$a_{Al} = 4.049 - 1.6 \cdot 10^{-3} \times C_{Cu} \quad (2.10)$$

$$a_{Cu} = 3.612 + 1.8 \cdot 10^{-3} \times C_{Al} \quad (2.11)$$

Дослідження термічної стабільності порошків після МЛ та БФ проводились методом високотемпературної *in-situ* рентгенівської дифрактометрії за

допомогою установки рентгенівської високотемпературної (УРВТ), що дозволяє проводити рентгеноструктурні дослідження безпосередньо в процесі нагрівання зразків. Вимірювання проводились із використанням кобальтового аноду ( $\lambda = 0,179021$  нм). Нагрів проводили до температури  $530^{\circ}\text{C}$  (до оплавлення), а швидкість нагріву та тиск в робочій камері були  $20^{\circ}\text{C/хв}$  та  $10^{-3}$  Па. Реєстрація дифрагованого випромінювання відбувалась в кутовому діапазоні  $\sim 40^{\circ}$  за допомогою вигнутого лінійного позиційно-чутливого детектора (ЛПЧД) із радіусом фокусування камери детектора 200 мм та кутовою роздільною здатністю  $0,05^{\circ}$ . Інформація про координату реєстрації та інтенсивність дифрагованого випромінювання передавалась на багатоканальний аналізатор та комп'ютер, де вона фіксувалась одночасно із даними про температуру зразка від термопари. Керування нагріванням зразка здійснювалось за допомогою автоматизованого ПД-регулятора температури.

Аналіз кристалографічної текстури проводився методом текстурного рентгенівського аналізу на основі прямих полюсних фігур (ППФ), які отримували із використанням дифрактометра ДРОН-3 із текстурною приставкою. Зйомки проводились в  $\text{Co K}\alpha$  випромінюванні при скануванні кутів  $\alpha$  у діапазоні від  $0$  до  $80^{\circ}$  з кроком  $5^{\circ}$  і кутів  $\beta$  від  $0$  до  $360^{\circ}$  з кроком  $10^{\circ}$ . Побудову ППФ здійснювали за допомогою програмного пакету MTEX Matlab [139]. Даний метод базується на відбиванні рентгенівських променів від сукупності паралельних кристалографічних площин  $\{hkl\}$  досліджуваного зразка. Якщо плоский зразок зорієнтований в положенні під кутом  $\theta$  до первинного пучка рентгенівських променів, а детектор під кутом  $2\theta$  до нього і виконується рівняння Вульфа-Бреггів (2.5), то інтенсивність дифракційних максимумів, яка реєструється детектором, пропорційна густині нормалей до системи атомних площин  $\{hkl\}$  у напрямку нормалі до площини зразка. Щоб дослідити густину нормалей до тих же площин в інших напрямках, зразок повертають на кут  $\alpha$  навколо осі, що лежить на перетині екваторіальної площини гоніометра і площині зразка, та на кут  $\beta$  навколо нормалі до площини зразка (рис. 2.3а). Переважну орієнтацію зерен матеріалу, тобто імовірність знаходження нормалі до атомних площин  $\{hkl\}$  зразка при різних його орієнтаціях, відображає ППФ (рис. 2.3б), яка будується за інтенсивністю дифракційних максимумів від

площин  $\{hkl\}$  при повороті зразка із зміною кутів  $\alpha$  та  $\beta$ . Так, нормаль до площини  $\{hkl\}$  проектується в точку на сфері, яка утворена двома кутами  $\alpha$  та  $\beta$ . Такі точки вироджуються в полюси для сімейства площин  $\{hkl\}$  в полікристалах. Число точок в одиниці об'єму (або контрастність забарвлення) характеризує полюсну густину і залежить від інтенсивності дифракції.

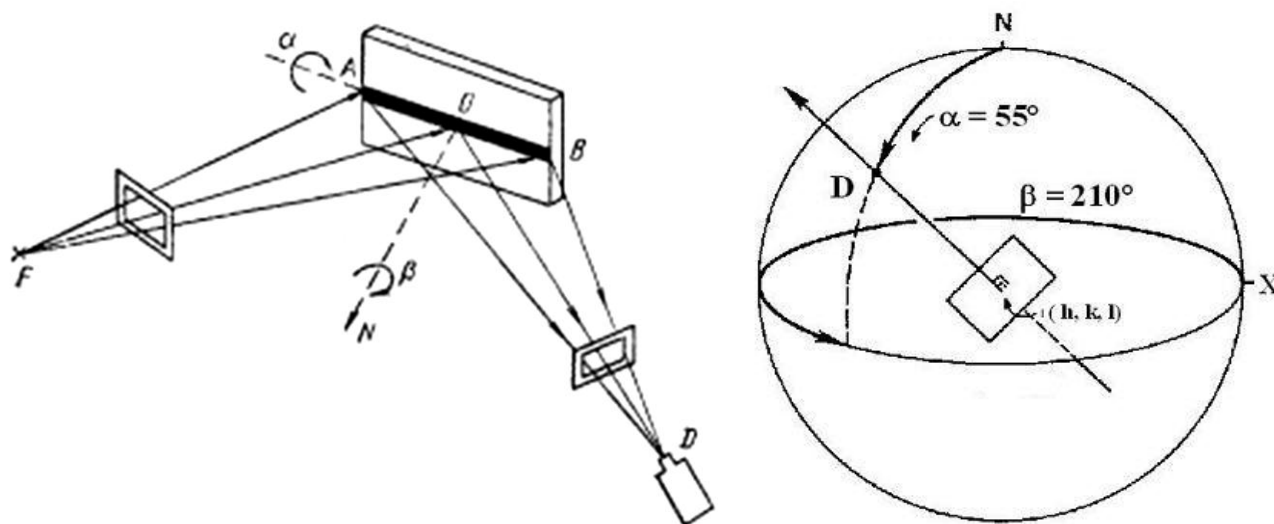


Рис. 2.3. Схема зйомки текстурним рентгенівським дифрактометром, де F – фокус рентгенівської трубки, AOB – зразок, D – детектор, N – нормаль до площини зразка (а). Проекція нормалі до площини  $\{hkl\}$  на сферу під кутами  $\alpha$  та  $\beta$  (б).

## 2.5. Раманівська спектроскопія

Відомо, що за положенням та шириною смуг, а також співвідношенням інтенсивностей між ними на раманівських спектрах (спектрах комбінаційного розсіяння світла) можна отримати інформацію про структурний стан та ступінь розупорядкування вуглецевого матеріалу. Тому у даній роботі зміни в структурі графітової добавки в порошкових композитах Al-Cu/C після МЛ та відпалів були досліджені методом Раманової спектроскопії. Спектри комбінаційного розсіювання реєструвались при кімнатній температурі в діапазоні раманівського зсуву (хвильового числа)  $100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  за допомогою мікрорамановського спектрометра, модель inVia (Renishaw) із лазером з довжиною хвилі 633 нм [140]. Виділення окремих смуг на спектрах та визначення їх точного положення і інтегральних

інтенсивностей здійснювали, апроксимуючи їх функціями, що є згорткою функцій Гауса та Лоренца:

$$I = 2a_0 \left[ \frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{\pi}} e^{-\left(4 \ln \left(\frac{x-a_1}{a_2}\right)^2\right)} + \frac{1-a_3}{\pi a_2 \left(1+4\left(\frac{x-a_1}{a_2}\right)^2\right)} \right] \quad (2.15)$$

де  $a_0$  – площа,  $a_1$  – положення максимуму,  $a_2$  – його півширина та  $a_3$  – коефіцієнт форми смуги.

Апроксимацію кривих із віднятим фоном у вигляді поліному здійснювалась за допомогою стандартної програми PeakFit.

## 2.6. Електронна мікроскопія

Морфологію та мікроструктуру частинок порошків, шліфів композитів та сплавів, а також поперечного перерізу БФ аналізували за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEOL JSEM IT-300, обладнаного EDS XMax 80 приставкою. Щоб виявити контраст границь зерен та виділень, використовувався реагент Келлера (2 мл HF (48%) + 3 мл HCl + 5 мл HNO<sub>3</sub> + 190 мл H<sub>2</sub>O). Середній розмір частинок порошків оцінювали із зображень СЕМ з використанням некомерційної версії програми Image-Pro [141]. Слід відмітити, що структурні характеристики композитів та БФ було порівняно із зразками відповідних злитків, виготовлених у дуговій печі в інертній атмосфері.

## 2.7. Ядерний магнітний резонанс

Сpektри ЯМР <sup>27</sup>Al вимірювали при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Bruker Avance 400 із магнітним полем 9,4 Тл. Використана резонансна частота на <sup>27</sup>Al складала 104,26 МГц. Сpektри були отримані у режимі накопичення із використанням одноімпульсної послідовності у режимі накопичення із шириною частотної полоси 1 МГц та часом затримки 0,1 с. В якості зовнішнього стандарту для визначення хімічного зсуву ( $\delta$ ) на 0 м.ч. був використаний розчин нітрату



алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Виділення окремих смуг на експериментальних спектрах та визначення їх інтегральних інтенсивностей здійснювали, апроксимуючи їх у вигляді функції Войгхта.

## 2.8. Диференційна скануюча калориметрія

Термічну стабільність порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C до і після МЛ та БФ Al/Cu після осадження було визначено методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) за допомогою калориметра Netzsch DSC 404 F1 Pegasus в процесі безпосереднього нагріву до температури  $530\text{ }^\circ\text{C}$  (до оплавлення) із швидкістю нагрівання  $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  в атмосфері гелію. За термограмами ДСК зразків визначались температурні інтервали перетворень (температури його початку і кінця), пік перетворення, а також його ширина, висота та площа. У випадку багатостадійного перетворення пік кожної стадії перетворення визначався після розкладання кривих на компоненти. Зважаючи на те, що ДСК є прямим методом визначення введеної енергії у матеріал, то площа під піками на ДСК кривих рівна величині виділеного тепла в процесі екзотермічної реакції у зразках. Таким чином була оцінена так звана реакційна здатність зразків порошкових композитів після МЛ та БФ після осадження різних композицій.

## 2.9. Вимірювання механічних властивостей

Вимірювання твердості, як здатності матеріалу чинити опір пружно-пластичному деформуванню або крихкому руйнуванню при локальному навантаженні, є універсальним способом визначення механічних властивостей матеріалу. Вимірювання механічних властивостей зразків проводилось методом індентування трьохгранною алмазною пірамідою Берковича (кут при вершині  $\gamma = 65,3^\circ$ ) за допомогою універсального індентометра «Мікрон-гамма». Загальні технічні характеристики приладу наведено у табл. 2.4, а принцип роботи та конструкція детально описані у роботі [142]. Слід відмітити, що особливістю конструкції даного приладу є використання диференційного компенсатора

переміщень, який з'єднаний із щупом, що значно спрощує «пошук» поверхні зразка, дає можливість максимально точно ідентифікувати дотик індентора із поверхнею зразка, виключити вплив пружних деформацій конструкції приладу та зовнішніх вібрацій, і, відповідно, більш точно вимірювати глибину проникнення індентора відносно поверхні зразка. Кожен зразок був досліджений ~ 60 разів при фіксованому навантаженні 50 мН (5 г) (рис. 2.4) та/або 0,3 Н (30 г) у автоматичному режимі навантаження - розвантаження із записом експериментальних точок у вигляді діаграм в координатах «Р (навантаження) – h (глибина проникнення)» (рис. 2.5) та розрахунком мікротвердості по Мейєру ( $H_M$ ), модулю Юнга (E) і коефіцієнту пластичності ( $\delta_{пл}$ ). Слід, відмітити, що механічні властивості зразків композитів та БФ було порівняно із зразками відповідних сплавів - злитків, виготовлених у дуговій печі в інертній атмосфері.

Таблиця 2.4 Технічні характеристики приладу "Мікрон-гама".

Параметр	Значення
Діапазон навантажень, Н	0,01 ÷ 5
Вимірювана глибина занурення індентора, мкм	0,01 ÷ 200
Роздільна здатність по глибині, нм	0,3
Роздільна здатність по силі, мкН	15
Швидкість навантаження, сН/с	0,01 ÷ 100
Час витримки під навантаженням, хв.	0 ÷ 10
Робоча ділянка, мм	30
Швидкість, мкм/с	20 ÷ 60

При введенні пірамідального індентора під дією постійного навантаження Р середній тиск  $\langle p \rangle$  (рис. 2.5), який виникає в зоні його контакту, розраховується як:

$$\langle p \rangle = \frac{P}{F} \quad (2.12)$$

На початковій стадії значення  $F \rightarrow 0$  і, відповідно,  $\langle p \rangle$  набагато перевищує границю плинності. Надалі, по мірі введення індентора, F збільшується, а  $\langle p \rangle$

зменшується. При певному значення  $F$ ,  $\langle p \rangle$  врівноважується із опором матеріалу пластичній деформації. Подальше введення індентора відбувається за рахунок плинності, швидкість якої для більшості конструкційних матеріалів при кімнатній температурі є невеликою, тому через 10-15 с після навантаження індентор зупиниться. Значення  $\langle p \rangle$  у момент переходу від активної деформації до деформації плинності (в момент зупинки індентора) відповідає величині твердості по Мейеру ( $H_M$ ), яка є:

$$\langle p \rangle = H_M = \frac{P}{F} \quad (2.13)$$

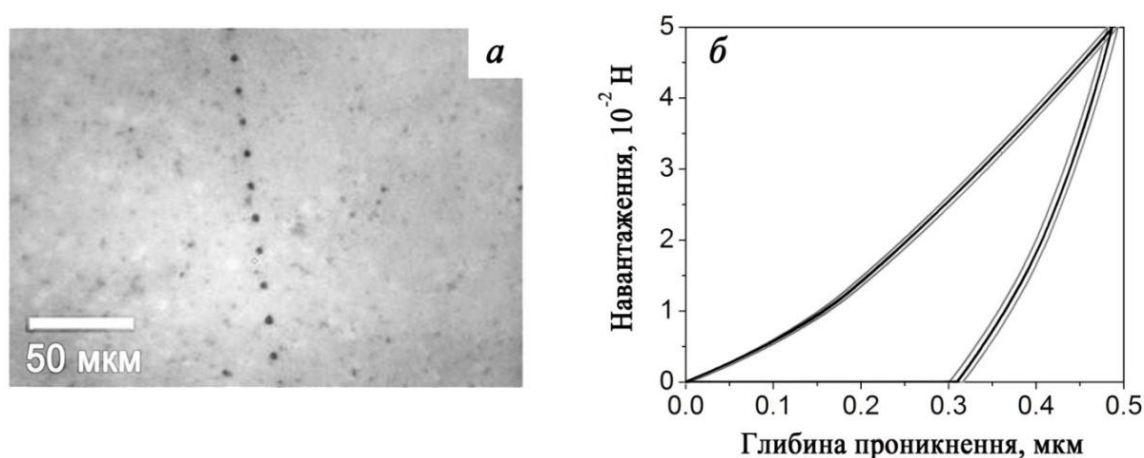


Рис. 2.4 Оптичне зображення відбитків індентора (а) та  $P - h$  діаграма при вимірюванні із навантаженням 50 мН (5 г) зразків порошкових композитів Al-33 Cu/C (б).

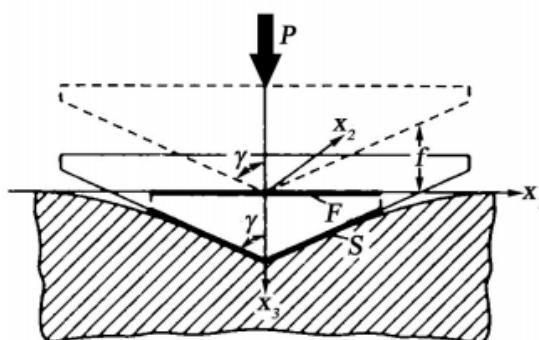


Рис. 2.5 Геометрична схема введення пірамідального індентора [144]

У свою чергу, твердість по Мейеру ( $H_M$ ) пов'язана із твердістю по Вікерсу ( $H_V$ ) або по Берковичу ( $H_B$ ) відповідними співвідношеннями:

$$H_V = \frac{P}{S} = H_M \sin \gamma = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (2.14)$$

$$H_B = \frac{P}{S} = H_M \sin \gamma = 0,906 \frac{P}{F} \quad , \quad (2.15)$$

де  $F$  – проекція відбитку твердості на поверхні зразка;  $P$  - навантаження, що діє на індентор,  $d$  – середня довжина діагоналі відбитку,  $\gamma$  – кут при вершині індентора;

Окрім того, для пластичних матеріалів твердість по Мейеру ( $H_M$ ) і межа плинності ( $\sigma_S$ ) пов'язані співвідношенням Тейбора:

$$\sigma_S \approx H_M / 3 \quad (2.16)$$

Коефіцієнт пластичності, що визначався при індентуванні  $\delta_{пл}$ , добре відповідає визначенню пластичності матеріалу – як здатності матеріалу до зміни форми, яке залишається після зняття навантаження і розраховувався за формулою [143, 144]:

$$\delta_{пл} = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad (2.17)$$

де  $A_p$ ,  $A_e$  і  $A_t$  - робота на пластичну, пружну і загальної деформаціїу напрямі дії сили, усереднені по площадці контакту індентора із зразком, значення яких були отриманими із використанням співвідношення площі під кривими навантаження – розвантаження.

## 2.10. Методика побудови елементарних ґраток та рентгенівські дифрактограми

За допомогою програмного забезпечення CaRIne Crystallography 3.1 були побудовані елементарні ґратки метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази, ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази та пересичених твердих розчинів  $\text{Al}(\text{Cu})$  і  $\text{Cu}(\text{Al})$ . Побудова положень та інтенсивностей піків рентгенівських дифрактограм від порошків здійснювалась відповідно до геометрії Бреґга-Брентано. Кут дифракції ( $2\theta$ ) розраховувався за законом Вульфа-Бреггів (формула 2.5) із використанням відповідної довжини хвилі ( $\lambda = 0,179021$  нм) та відстані між атомними площинами ґратки ( $d$ ), розрахованих відповідно до параметрів побудованих елементарних ґраток.

Структурний фазтор розраховувався для кожної площини  $(hkl)$  відповідно до формули:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n f_{occ} e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.18)$$

де  $f_n$  - атомний фактор розсіювання,  $x_n, y_n, z_n$  - координати  $n$ -ого атому ґратки,  $f_{occ}$  - фактор заповнювання ( $0 \leq f_{occ} \leq 1$ ).

Відомо, що  $f_n$  залежить від кута розсіювання та довжини хвилі. У даному випадку використовувалась наступна апроксимація:

$$f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{b_i \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} + c \quad (2.19)$$

де  $a_i, b_i$  і  $c$  - коефіцієнти, що визначаються підгонкою.

Для розрахунку інтенсивності піків фактор поглинання ( $f_{Ab} = \frac{1}{2\mu}$ ), але були враховані фактори: Лоренца ( $f_L = \frac{1}{4\sin\theta^2 \cos\theta}$ ), поляризації ( $f_P = \frac{1}{2}(1 + \cos\theta^2)$ ), Дебая-Валлера ( $f_T = e^{-2B\frac{\sin\theta^2}{\lambda}}$ ) та повторюваності. Таким чином, використовувалась наступна загальна формула для розрасивностей піків:

$$I = \frac{\|F\|^2 \left( \frac{1 + \cos\theta^2}{\sin\theta^2 \cos\theta} \right) e^{-2B\frac{\sin\theta^2}{\lambda}} p}{V} \quad (2.20)$$

де  $V$  - об'єм елементарної ґратки.

## РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКОВИХ  
КОМПОЗИТІВ Al-Cu I Al-Cu/C

## 3. 1. Вплив механічного легування і відпалу на структуру порошкових композитів

Відповідно до поставлених задач, в роботі було проведено дослідження структурно-фазового стану порошків Al-Cu із вмістом міді 17, 33 та 80 ваг.% без і з 5 ваг.% графітової добавки після МЛ впродовж 1 - 8 годин у однакових умовах, а також відпалів при температурі 500 °C впродовж 2 годин, які є висвітленими у наступних авторських роботах [145-152]. Із рисунку 3.1. видно, що на рентгенівській дифракційній картині від порошкових сумішей евтектичного складу Al-33Cu у вихідному стані присутні відносно вузькі піки Al і Cu. Після МЛ ці піки уширюються, а їх відносні інтенсивності змінюються, що пов'язане із зміною розмірів кристалітів в результаті помолу та початком реакційних процесів. Так, після 1 години помолу з'являється пік при  $2\theta = 51,67^\circ$ . Помол від 2 до 8 годин приводить до збільшення інтенсивності піку при  $51,67^\circ$  і появи додаткових піків при  $76,19$  та  $98,01^\circ$ , що відповідають фазі із ОЦК-граткою, яку в літературі [16, 23, 40, 43, 47 - 49] пов'язують із  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазою (пр. гр.  $P-43m$ ,  $a = 0,8707$  нм, бази порошкових дифракційних даних JCPDS\_PDF 24-0003). На цій же стадії з'являється ряд піків від ОЦТ фази  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  (пр. гр.  $I4/mcm$ ,  $a = 0,6064$  нм,  $c = 0,4873$  нм, JCPDS\_PDF 25-0012). Слід відмітити, що ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза є метастабільною і не відображається на рівноважній фазовій діаграмі при заданому евтектичному складові. Оскільки дифрактограми від порошків на всіх стадіях помолу не містять надструктурних рефлексів (210), (300) і (522) від фази ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , це вказує на те, що вона є неупорядкованою [16, 23]. Причому для зразків порошків цього ж складу, що містили 5 ваг.% добавки графіту, ОЦК  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фаза формується лише після 2-х годин МЛ (Рис. 3.2). Незважаючи на певні відмінності у кінетиці фазоутворення на початкових стадіях 1 - 2 години МЛ, із збільшенням тривалості МЛ до 8 годин

порошків Al-Cu та Al-Cu/C інтенсивність піків від інтерметалевих фаз зростає і спостерігається формування приблизно однакового фазового складу: Al + Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> + Al<sub>2</sub>Cu.

Окрім цього, на дифрактограмах від порошку Al-33Cu/5C після МЛ тривалістю 1 година пік (002) графіту, що у випромінненні кобальтового аноду знаходиться при кутах  $2\theta = 31^\circ$  ( $d_{002} = 0,3347$  нм), зникає. Це свідчить про те, що кристалічний графіт в процесі помолу тривалістю від 1 до 8 години зазнав інтенсивного руйнування і, зважаючи на результати робіт [85 – 88], перетворився на аморфний під дією високоенергетичної обробки. Аналіз всіх дифрактограм порошків після МЛ також засвідчує про відсутність піків від будь-яких оксидів та карбіду Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Результати із схожою динамікою отримано для зразків порошків Al-17Cu та Al-17Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин і є відображеними у роботі [147].

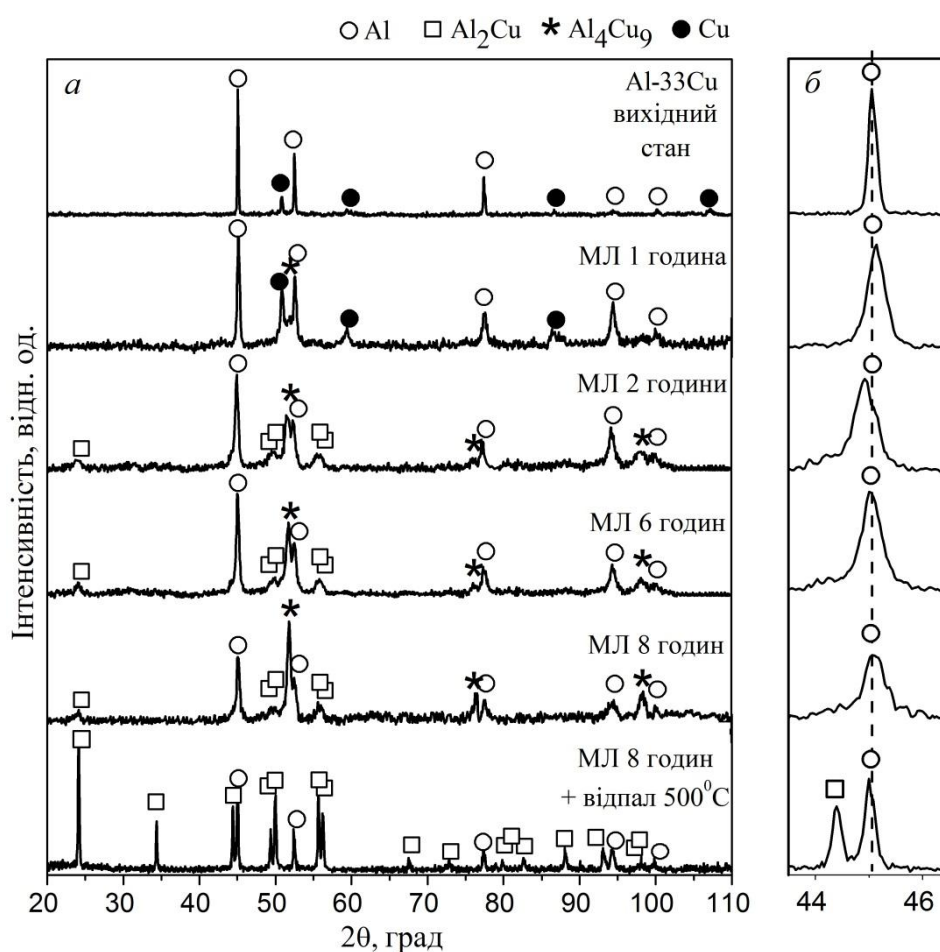


Рис. 3.1. Дифрактограми (а) та їх фрагменти із піком (111) Al (б) порошків Al-33Cu у вихідному стані, після МЛ та відпалів при 500°C, CoK<sub>α</sub> - випроміннення.

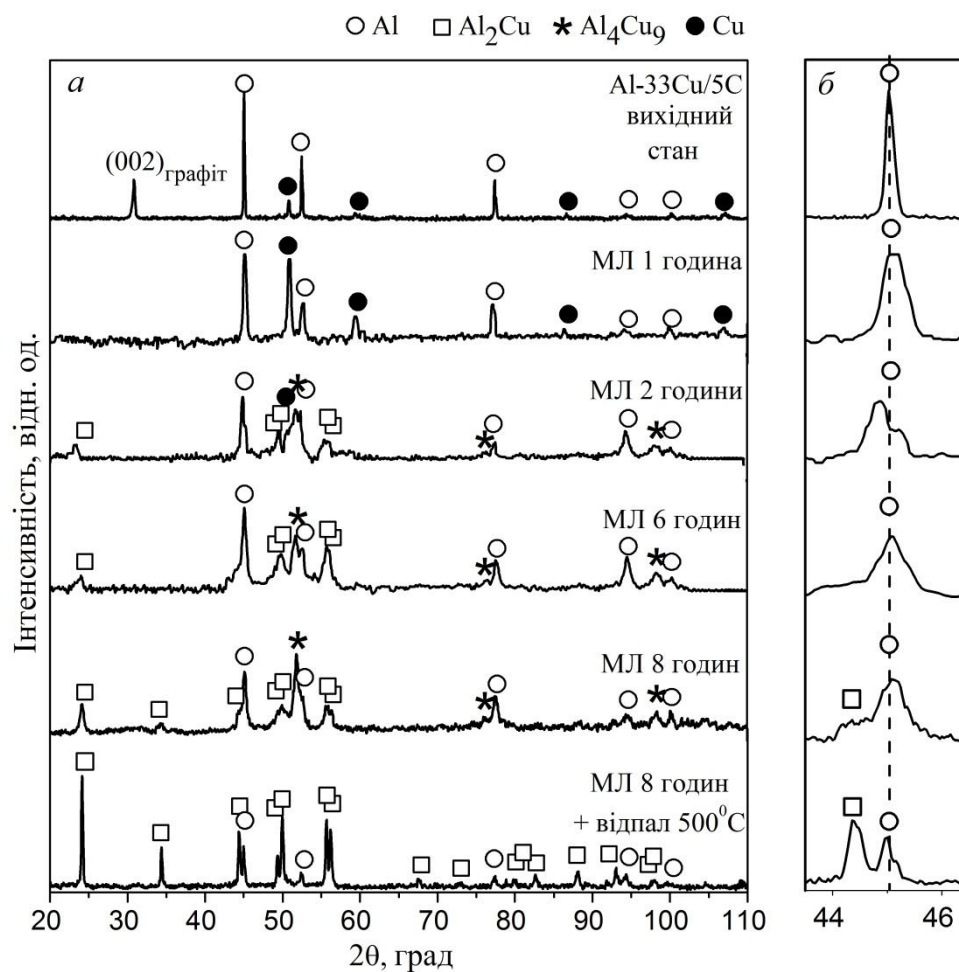


Рис. 3.2. Дифрактограми (а) та їх фрагменти із піком (111) Al (б) зразків порошків Al-33Cu/5C у вихідному стані, після МЛ та відпалів при 500 °C впродовж 2 годин.

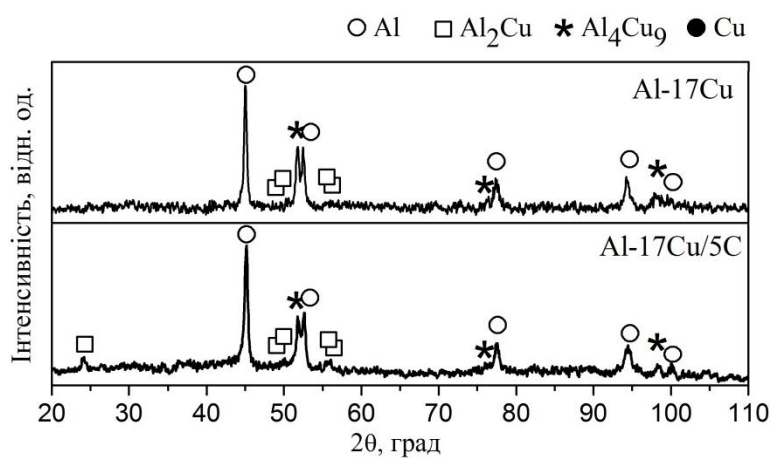


Рис. 3.3. Дифрактограми зразків порошків Al-Cu та Al-Cu/C доєвтектичного складу після МЛ впродовж 8 годин.



За результатами кількісного рентгеноструктурного аналізу визначено об'ємні частки кожної із фаз (таблиця 3.1). Очевидно, що для зразків евтектичного складу вміст фази  $Al_2Cu$  на  $\sim 10$  об. % більший, а  $Al_4Cu_9$  - на  $\sim 10$  об. % менший в порошкових композитах Al - 33Cu/5C, ніж у зразках Al - 33Cu, але загальний баланс кількості інтерметалевих фаз зберігається. Порівнюючи результати для порошкових композитів евтектичного (Al-33Cu та Al-33Cu/5C) і доевтектичного складу (Al-17Cu і Al-17Cu/ 5C) після МЛ впродовж 8 годин, можна зробити висновок про формування на  $\sim 10$  і 20 об. % більше  $Al_2Cu$  і  $Al_4Cu_9$  фаз у зразках евтектичного складу Al - 33Cu/5C.

Таблиця 3.1. Результати кількісного рентгеноструктурного аналізу зразків порошкових композитів

Зразки порошкових композитів	Час МЛ, години	Al, об. %	$Al_2Cu$ , об. %	$Al_4Cu_9$ , об. %	Cu, об. %
Al-33Cu	1	69	0	11	20
	2	57	4	39	0
	6	52	7	41	0
	8	37	7	56	0
Al-33Cu/5C	1	76	0	0	24
	2	47	13	33	7
	6	44	15	41	0
	8	37	16	47	0
Al-17Cu	8	36	3	31	0
Al-17Cu/5C	8	66	7	27	0

Зміна морфології частинок зразків порошкових композитів Al-33Cu та Al-33Cu/5C після МЛ представлена на рис. 3.4 і 3.5, а також детально висвітлена у роботах [145-148].

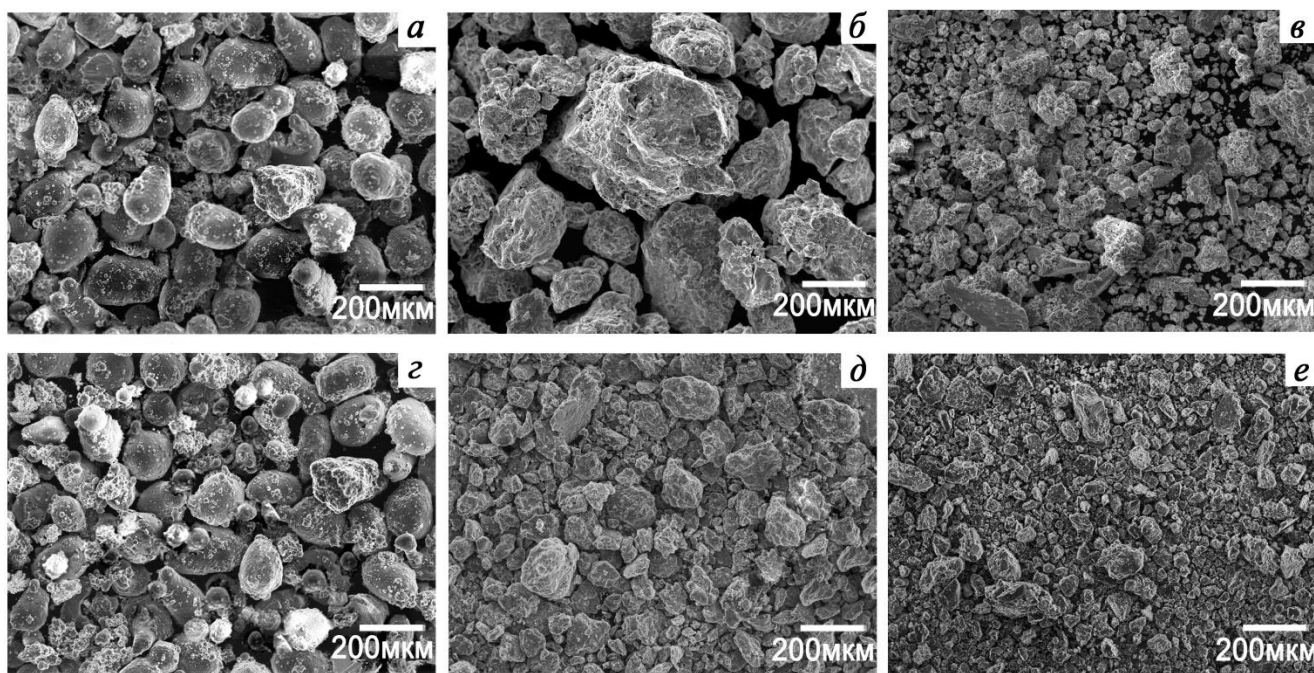


Рис. 3.4. СЕМ зразків порошкових композитів Al-33Cu у вихідному стані (а), після МЛ впродовж 1 (б) та 8 годин (в), а також порошкових композитів Al-33Cu/5C у вихідному стані (г), після МЛ впродовж 1 (д) та 8 годин (е)

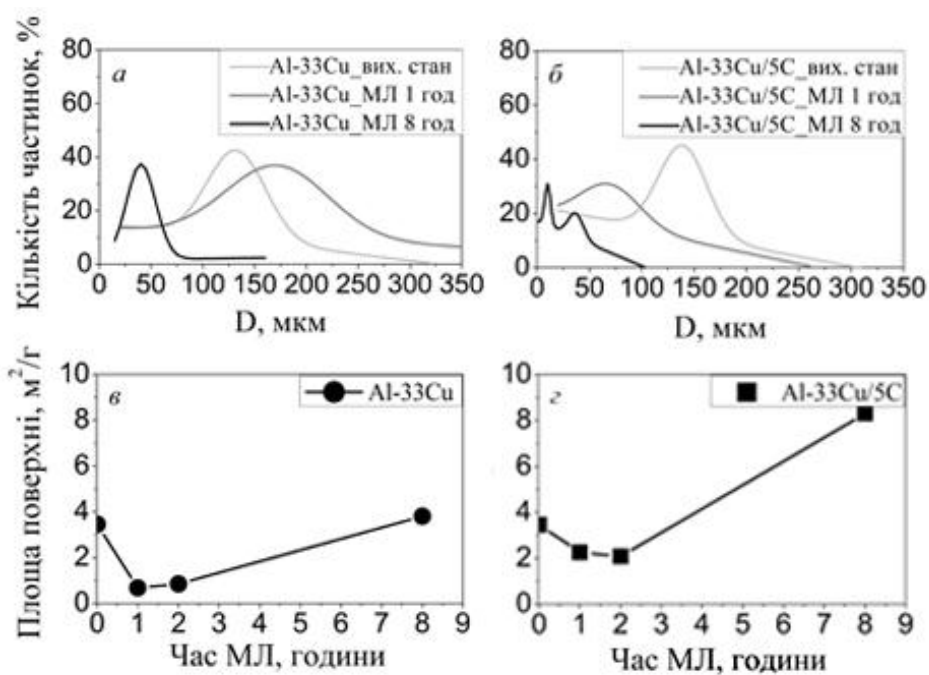


Рис. 3.5. Середній розмір частинок та площа поверхні зразків порошкових композитів Al-33Cu (а, в) та Al-33Cu/5C (б,г)

У вихідному стані середній розмір частинок порошків варіювався від 80 до 160 мкм. Слід також зазначити, що за рахунок введення графіту зразки Al-33Cu/5C характеризуються більшою часткою високодисперсної фракції (Рис. 3.4г). Після МЛ впродовж 1 години у порошкових композитах Al-33Cu спостерігається агломерація частинок до 120 – 200 мкм, в той час як для зразків Al-33Cu/5C спостерігається зменшення розміру частинок до  $60 \pm 20$  мкм (Рис. 3.4б,д). Цей результат корелює із відповідним зменшенням площі поверхні порошків (Рис. 3.5). Співставляючи ці результати із результатами рентгеноструктурного аналізу (Рис. 3.1 і рис. 3.2), очевидно, що саме на цій стадії починає формуватись ОЦК-фаза. Подібні результати про зміну площі поверхні в процесі МЛ Al-Cu порошків і її вплив на реакційні процеси та фазоутворення приводились в роботі Тіхова та ін. [153]. Окрім того, це може бути пов'язане із тим, що на цій стадії МЛ порошкових композитів Al-Cu/C кристалічний графіт в процесі помолу перетворюється на аморфний, обволікає металічні частинки, перешкоджаючи їх агломерації та уповільнюючи реакційні процеси. Подальша високоенергетична обробка до 8 годин обох типів зразків порошків приводила до їх подрібнення. Причому залежність розподілу частинок порошкових композитів Al-33Cu після 8 год МЛ має мономодальний характер із середнім розміром агломератів  $45 \pm 20$  мкм, а зразків Al-33Cu/5C - агломератів із бімодальним розподілом: дрібні частинки із середніми розмірами  $\sim 1-20$  мкм і крупніші частинки розміром 35 мкм (Рис. 3.5). Площа поверхні порошкових композитів Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин також збільшується в  $\sim 2$  рази більше (до  $8,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), аніж для Al-33Cu ( $3,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Результати СЕМ та рентгеноструктурного аналізу порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді до  $\sim 80$  ваг. % після МЛ наведені на рис. 3.6. На відміну від зразків доєвтектичного і евтектичного складів, МЛ зразків Al-80Cu/5C приводило до їх поступового подрібнення, а суттєвої агломерації не спостерігалось після помолу. Так, після 8 годин помолу була присутня основна високодисперсна фракція  $\sim 1 - 5$  мкм поряд із меншою часткою крупніших частинок розміром 20-25 мкм. Із рис. 3.6г видно, що у вихідному стані присутні піки від Al та Cu із ГЦК ґраткою, а пік (002) від кристалічного графіту зникає. МЛ впродовж 2 годин приводить до

уширення піків Al та Cu і зникнення піку від графіту. Із збільшенням часу МЛ до 4 годин піки від Al зникають і з'являється додатковий пік при  $2\theta = 51,67^\circ$ , що відповідає пікові (330) ОЦК-фази  $Al_4Cu_9$ . Після 8 годин МЛ на дифракційній картині спостерігаються лише три широкі піки при  $51,67$ ,  $76,19$  та  $98,01^\circ$ , що відповідають пікам (330), (600) та (721) ОЦК- $Al_4Cu_9$  фази. Відпал порошоків впродовж 2 годин при температурі  $500^\circ C$  сприяв звуженню піків та появі надструктурних (210), (300), (522) піків поряд із основними піками від рівноважної  $Al_4Cu_9$  фази, присутність яких пов'язують із структурним типом  $D8_3$  [23, 46, 47]. Тому робиться висновок про присутність неупорядкованої ОЦК- $Al_4Cu_9$  фази у зразках Al-80Cu/5C порошоків композитів після МЛ та її впорядкування у  $\gamma_2$  -  $Al_4Cu_9$  фазу (структурного типу  $D8_3$ ) після відпалу при температурі  $500^\circ C$  і вище.

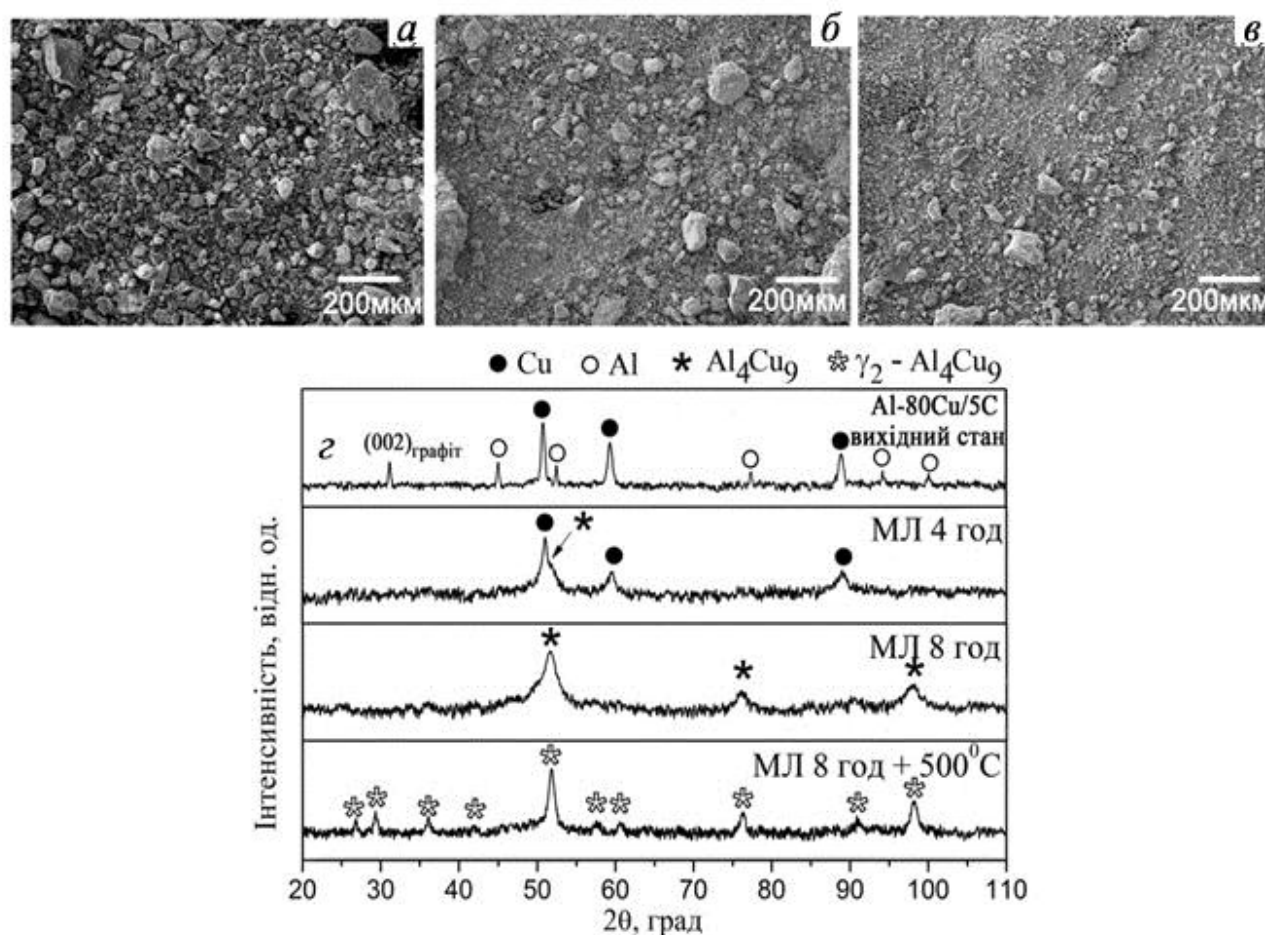


Рис. 3.6. СЕМ порошоків Al-80Cu/5C після МЛ впродовж 2 (а), 4 (б) та 8 годин (в), а також їх дифрактограми у вихідному стані та після відповідних обробок (г)

### 3.2. Формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ та ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$ фаз.

На порівняльних дифрактограмах (рис. 3.7) від зразків порошкових композитів Al-Cu та Al-Cu/C усіх композицій після МЛ впродовж 8 годин спостерігаються піки при  $51,67^\circ$ ,  $76,19^\circ$  та  $98,01^\circ$ , що відповідають метастабільній неупорядкованій ОЦК-фазі  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Подібну неупорядковану або частково впорядковану ОЦК-фазу  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  спостерігали у роботах [40, 43, 46, 47, 51] в широкому концентраційному діапазоні.

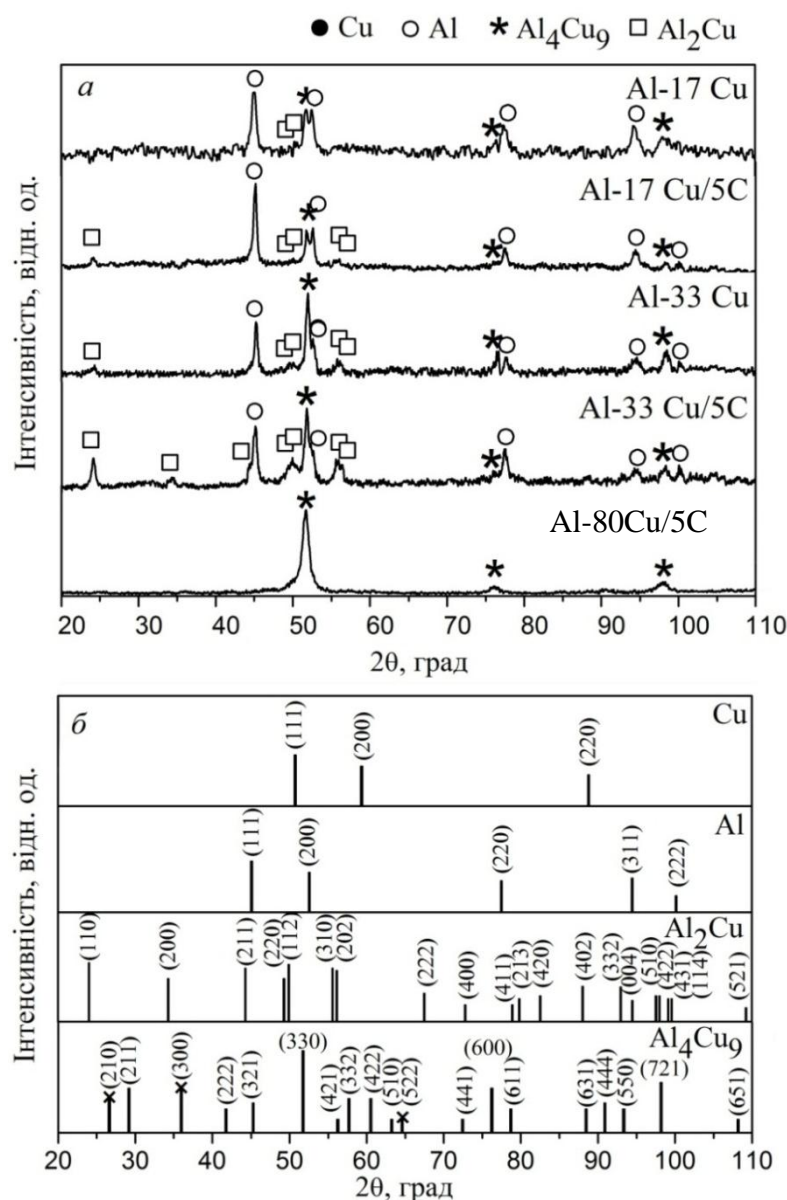


Рис. 3.7. Дифрактограми порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C різного складу після МЛ впродовж 8 годин (а). Штрих-діаграми від фаз: Al (JCPDS-PDF 101-2989), Cu (JCPDS-PDF 04-0836),  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (JCPDS\_PDF 24-0003),  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (JCPDS\_PDF 25-0012).

Зміни структурного стану зразків порошкових композитів були додатково досліджені методом ЯМР, що відображено у авторських роботах [145, 149-151]. Спектри ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$  зразків порошкових композитів Al-33Cu/5C після МЛ наведено на рис. 3.8. Сигнал в околі 0 мільйонних часток (м.ч.) пов'язаний із наявністю оксидних плівок у порошках ( $\text{AlO}_4$  - на 55 м.ч. і  $\text{AlO}_6$  - на 0 м.ч.) [153-155]. Але із врахуванням явища скін-ефекту, його відносна інтенсивність може не відповідати реальній кількості оксидів в зразках. Сигнал із  $\delta$  в околі 1600 м.ч. відповідає металевому алюмінію [154, 155]. Його уширення після помолу порошоків впродовж 1 години (рис. 3.9б) зумовлене диспергуванням порошоків в процесі МЛ та початком реакційних процесів. Із збільшенням тривалості помолу порошоків Al-33Cu/5C від 6 до 8 годин на спектрі з'являються додаткові лінії із  $\delta = 1400, 1000 - 1083$  та  $384 - 458$  м.ч. Відомо, що Al у кристалічній ґратці ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази може займати тетраедричні і октаедричні положення [22], тому в подібних системах сигнали на  $\sim 900-1000$  та  $\sim 400-600$  м.ч. приписують алюмінію, що знаходиться в тетраедричному ( $\text{Al}_T$ ) та октаедричному ( $\text{Al}_O$ ) оточеннях в ґратці ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази [22, 146, 153-155]. Присутність широкого малоінтенсного сигналу із хімічним зсувом на 1000 м.ч. може бути пояснено тим, що ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза є неупорядкованою, що також корелює із результатами рентгеноструктурного аналізу. Зміщення сигналу, відповідного ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазі, з 384 на 458 м.ч. може бути пов'язане із формуванням оточення із більшим числом атомів міді, але враховуючи наявність дефектної структури, повного насичення в координаційній сфері не відбувається. Відповідно до результатів, наведених в роботах [156-159], виявлено, що сигнал із хімічним зсувом в околі 1400 м.ч відповідає нестехіометричній  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$  фазі ( $0,012 < x < 0,059$ ). Із рис.3.9 видно, що обидва спектри від зразків порошкових композитів Al-33 Cu та Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин виявляють чотири основні лінії із різним співвідношенням інтенсивностей, що відповідають різному оточенню атомів Al у кристалічній ґратці:  $\text{AlO}_4$  і  $\text{AlO}_6$ ; метастабільній неупорядкованій ОЦК-фазі  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ; нестехіометричній  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$  фазі ( $0,012 < x < 0,059$ ); металевому Al. Сигналу від карбіду алюмінію  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [160] із відповідним хімічним зсувом 100 - 120 м.ч. не спостерігалось.

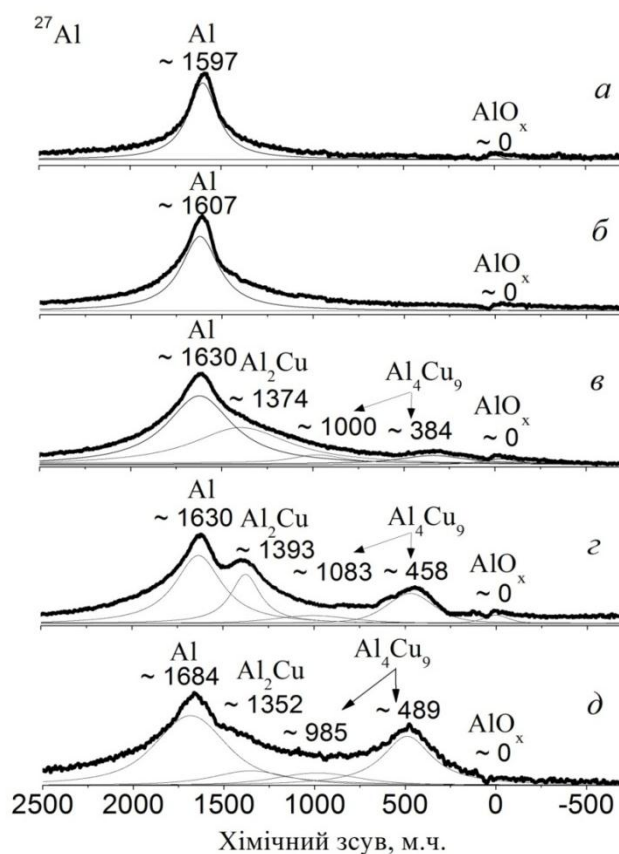


Рис. 3.8. ЯМР-спектри  $^{27}\text{Al}$  порошкових композитів Al-33Cu/5C у вихідному стані (а) та після МЛ впродовж 1 (б), 6(в) та 8 годин (г), а також порошкових композитів Al-33 Cu після МЛ впродовж 8 годин (д).

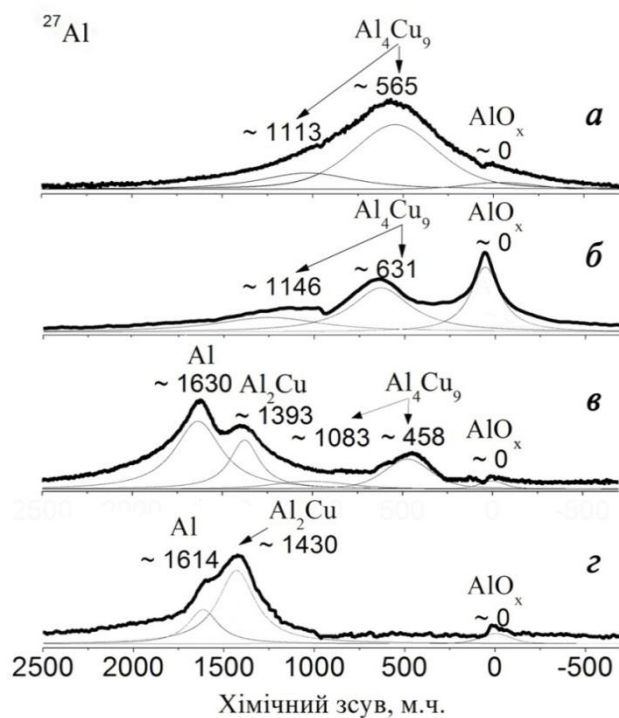


Рис. 3.9. ЯМР-спектри  $^{27}\text{Al}$  порошків Al-80Cu/5C(а,б) і Al-33Cu/5C(в,г) після МЛ впродовж 8 годин та відпалу при 500 °C.

Певні висновки про вплив вмісту міді на зміну структурно-фазового стану порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C можна зробити із порівняльних дифрактограм (рис. 3.7) та ЯМР-спектрів  $^{27}\text{Al}$  (рис. 3.9) зразків порошкових композитів Al-33Cu/5C та Al-80Cu/5C. Зважаючи на форму сигналів в околі 458-631 та 1083-1146 м.ч. на відповідних спектрах від порошків обох композицій після помолу впродовж 8 годин, їх можна приписати  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазі, причому зміна співвідношення їх інтенсивностей ( $\text{Al}_\text{O}/\text{Al}_\text{T}$ ) може свідчити про різну ступінь її впорядкування [47, 48]. Відпал порошків при температурі 500 °C впродовж 2 годин приводить до утворення, фазового складу близького до рівноважного: для зразків евтектичного складу – розпад ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і формування складу: Al + ОЦТ  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ , а для зразків із вмістом міді 80 ваг.% – впорядкування в  $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  фазу. До того ж, уширення і збільшення інтенсивності сигналу в районі 0-55 м.ч. після відпалу може свідчити як про збільшення частки оксиду, так і появу малоінтенсивного сигналу від карбіду, що потребує додаткового уточнення іншими методами.

За даними СЕМ у режимі обернено-розсіяних (відбитих) електронів зразків порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C евтектичного складу (рис. 3.10) видно, що після 1 години помолу для зразків Al-33Cu формуються агломерати із шаруватою структурою та областями, збагаченими міддю (світлий контраст) і алюмінієм (темний контраст). На відміну від цього, у випадку МЛ впродовж 1 години зразків Al-33Cu/5C такої суттєвої агломерації не спостерігається, а кількість областей світлого контрасту (збагачених міддю) є більшою. Це також свідчить про більш уповільнені реакційні процеси у випадку помолу порошків із графітом. Подальше МЛ від 2 до 6 годин сприяє подрібненню та формуванню більш однорідної структури із сірим контрастом в обох зразках Al-33Cu і Al-33Cu/5C. Ці результати детально висвітлені у роботі [146].



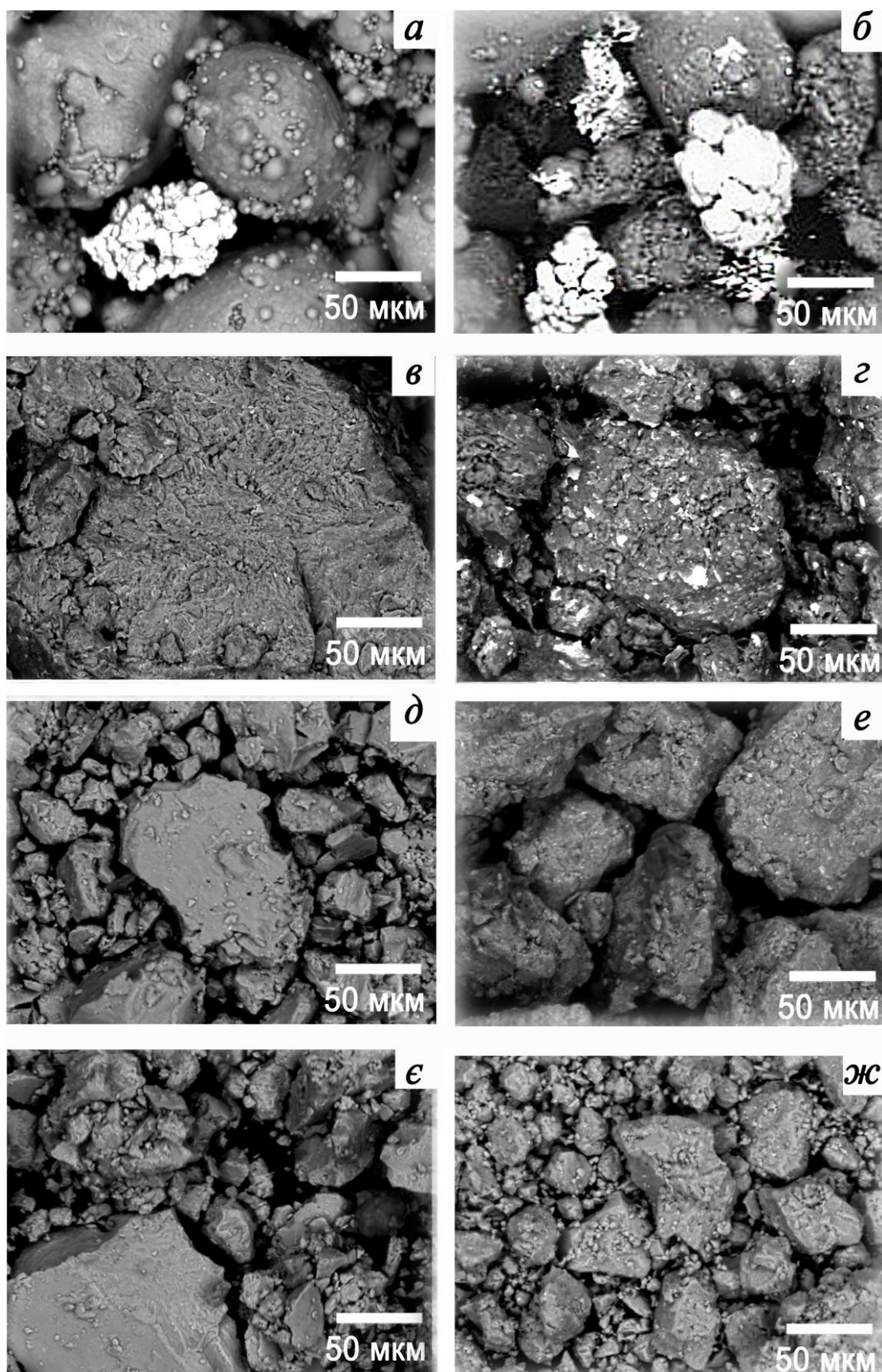


Рис. 3. 10. СЕМ (режим обернено-розсіяних електронів) зразків порошків Al-33Cu у вихідному стані (а), після 1 (в), 2(д) і 6 годин МЛ(є), а також Al-33Cu/ 5C (б, г, е, ж) у вихідному стані (б), після 1 (г), 2 (е) і 6 (ж) годин МЛ.

Співставляючи результатами локального хімічного аналізу (рис. 3.11 та таблиця 3.2.) і результатам рентгеноструктурного аналізу, видно, що після 1 години МЛ зразків Al-33Cu і 2 годин МЛ зразків Al-33Cu/5C присутні світліші області (із більшим вмістом міді) у вигляді включень розміром  $\sim 1\text{-}4\text{ мкм}$  і усередненим складом  $\sim 60 - 50\%$  ат. Al і  $\sim 40 - 50\%$  ат. Cu, що відповідають метастабільній неупорядкованій ОЦК-фазі  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і не відповідають її рівноважному складові. В той же час, темніші області (менш насичені міддю) відповідають складові  $\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}(\text{Cu})$ . Формування областей подібного складу спостерігалось у роботі [50] після МЛ впродовж 10 годин сплаву 2014 Al і пов'язувалось із утворенням областей пересичених твердих розчинів. Присутність областей із вмістом Cu від 7,62 до 9,3 ат. % після МЛ впродовж 1 години зразків Al-33Cu/5C свідчить про формування областей пересиченого твердого розчину  $\text{Al}(\text{Cu})$ . Слід відмітити, що можливе відхилення по концентрації твердого розчину  $\text{Al}(\text{Cu})$  через присутність вуглецю у загальному балансі і наявність похибки із визначенням його концентрації.

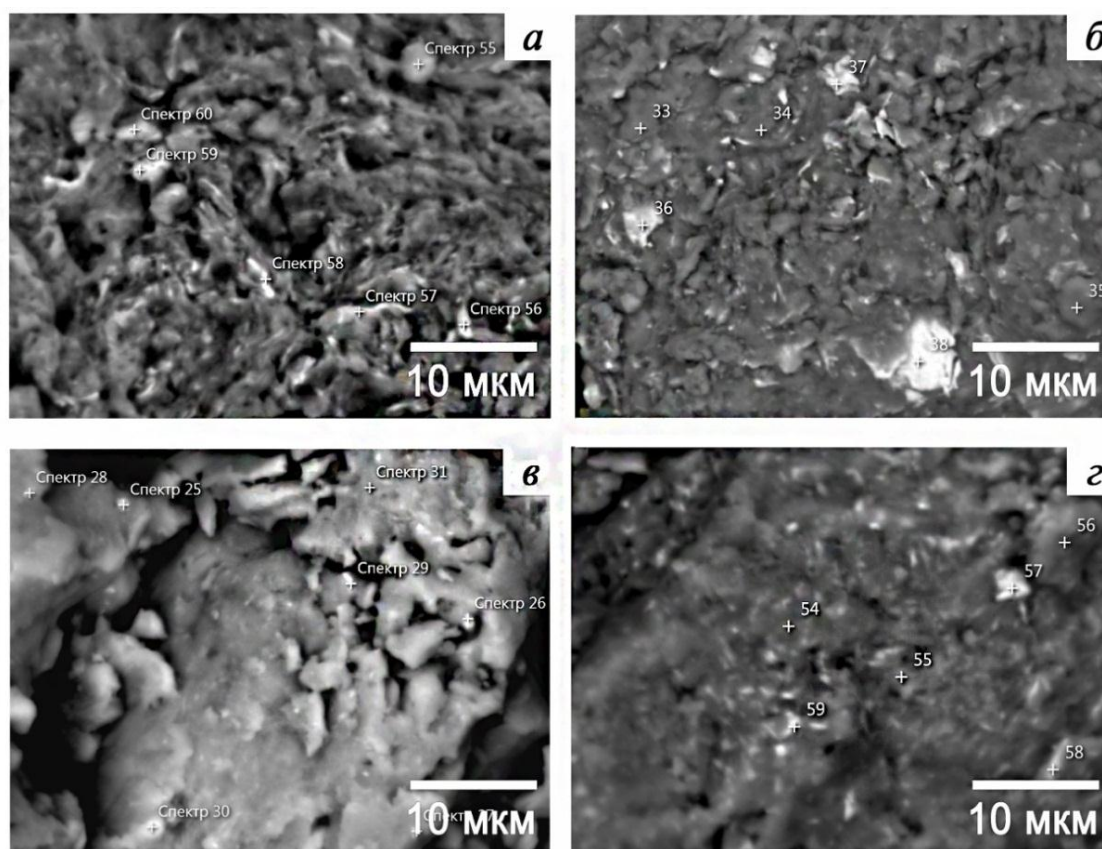


Рис. 3.11. СЕМ (режим обернено-розсіяних електронів) після МЛ впродовж 1 та 2 (в) годин МЛ зразків порошків Al-33Cu (а, в) та Al-33Cu/ 5C (б, г).

Таблиця 3.2. Результати локального хімічного аналізу порошкових композитів Al-33Cu і Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 1 і 2 години.

Час МЛ, години	Зразки порошкових композитів	Область	Al, ат. %	Cu, ат. %	C, ат. %
1	Al-33Cu	Рис. 3.11 (а) - 55	69.47	30.53	-
		Рис. 3.11 (а) – 56	51.64	48.36	-
		Рис. 3.11 (а) – 57	56.54	43.46	-
		Рис. 3.11 (а) – 58	50.87	49.13	-
		Рис. 3.11 (а) – 59	30.14	69.86	-
		Рис. 3.11 (а) – 60	49.74	50.26	-
	Al-33Cu/5C	Рис. 3.11 (б) - 55	75.99	7.64	16.37
		Рис. 3.11 (б) – 56	80.80	7.62	11.58
		Рис. 3.11 (б) – 57	75.80	9.3	14.90
		Рис. 3.11 (б) – 58	29.07	66.95	3.98
		Рис. 3.11 (б) – 59	23.61	67.82	8.57
		Рис. 3.11 (б) – 60	7.50	83.18	9.32
2	Al-33Cu	Рис. 3.11 (в) - 55	70.61	29.39	-
		Рис. 3.11 (в) – 56	59.12	40.88	-
		Рис. 3.11 (в) – 57	70.88	29.12	
		Рис. 3.11 (в) – 58	67.20	32.80	
		Рис. 3.11 (в) – 59	68.51	31.49	
		Рис. 3.11 (в) – 60	72.62	27.38	
	Al-33Cu/5C	Рис. 3.11 (г) - 54	69.96	14.94	15.1
		Рис. 3.11 (г) – 55	67.57	17.41	15.02
		Рис. 3.11 (г) – 56	59.93	27.40	12.67
		Рис. 3.11 (г) – 57	39.80	49.68	10.52
		Рис. 3.11 (г) – 58	12.64	78.79	8.87
		Рис. 3.11 (г) – 59	51.86	36.25	11.89

За даними СЕМ та локального хімічного аналізу порошків Al-80Cu/5C (рис. 3.12, таблиця 3.3) видно, що після МЛ впродовж 4 та 8 годин формуються області із



усередненим складом  $\sim 62 - 71$  ат. % Cu і  $\sim 29 - 38$  ат. % Al, що у співставленні із результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.6) відповідає метастабільній неупорядкованій ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазі. Присутність областей із вмістом Al від 9,82 до 16,31 ат. % на зображеннях СЕМ зразків порошків Al-80Cu/5C після МЛ впродовж 4 годин свідчить про формування пересиченого твердого розчину і також підтверджує результати рентгеноструктурного аналізу. Подібні результати із формування пересиченого твердого розчину  $\text{Cu}(\text{Al})$  із вмістом алюмінію до  $\sim 16$  ат. % у МЛ порошкових композитах Al-Cu також спостерігалось в роботі [49].

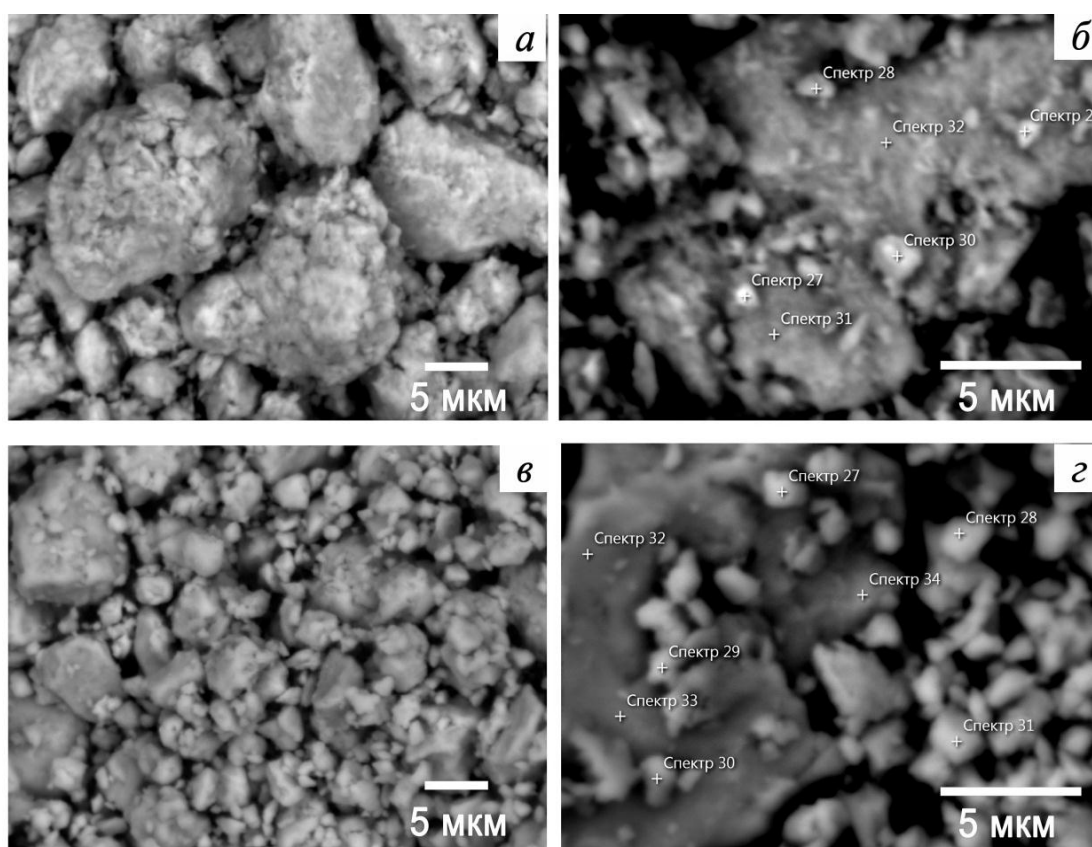


Рис. 3.12 СЕМ (режим обернено-розсіяних електронів) зразків порошкових композитів Al-80Cu/5C після МЛ впродовж 4 (а,б) та 8 годин (в,г).

Таблиця 3.3 Результати локального хімічного аналізу зразків порошкових композитів Al-80Cu/5C після МЛ впродовж 4 і 8 годин

Час МЛ, години	Зразки порошкових композитів	Область	Al, ат. %	Cu, ат. %	C, ат. %
4	Al-80Cu/5C	Рис. 3.12 (б)	17.11	64.29	18.60
		Рис. 3.12 (б)	23.32	59.41	17.27
		Рис. 3.12 (б)	9.82	81.97	8.21
		Рис. 3.12 (б)	20.28	61.64	18.08
		Рис. 3.12 (б)	22.48	63.55	14.00
		Рис. 3.12 (б)	16.13	74.47	9.40
8	Al-80Cu/5C	Рис. 3.12 (г)	19.72	65.88	13.39
		Рис. 3.12 (г)	18.00	71.94	10.07
		Рис. 3.12 (г)	18.15	70.93	10.92
		Рис. 3.12 (г)	16.68	73.83	9.50
		Рис. 3.12 (г)	19.60	68.94	11.46
		Рис. 3.12 (г)	15.99	76.71	7.60

### 3.3. Стан графіту у порошкових композитах Al-Cu/C після помолу та відпалів

Структура зразків порошкових композитів Al-33Cu/5C та Al-80Cu/5C після МЛ та відпалів також була досліджена методом Раманівської спектроскопії (рис. 3.13), а результати детально висвітлені в роботах [148-150]. Відомо, що різні алотропні форми вуглецю відрізняються між собою способом утворення зв'язків між  $s$ - та  $p$ -електронами ( $sp^2$ - та  $sp^3$ -гібридизація), внаслідок чого на раманівських спектрах виникають дві характерні смуги:  $D$  та  $G$ . Як правило, спектр кристалічного графіту характеризується наявністю інтенсивної  $G$ -смуги в області  $1575-1584\text{ см}^{-1}$  та дуже слабкої  $D$ -смуги. Із зростанням кількості дефектів у спектрі з'являється  $D$ -смуга при  $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ . Для аморфного вуглецю у спектрах спостерігається широка  $G$ -смуга при  $1580-1600\text{ см}^{-1}$ , а також  $D'$  і  $D''$  смуги при  $1350$  та  $1620\text{ см}^{-1}$ , відповідно [161 - 163]. Слід відмітити, що спектри сумішей порошків Al-33Cu/5C у вихідному стані мають окрім  $D$  та  $G$  смуг при  $1578\text{ см}^{-1}$  додаткові  $D'$  та  $2D$  смуги поблизу  $1582$  і  $2670\text{ см}^{-1}$ ,

що свідчить про те, що у вихідному стані графіт мав, скоріше, наночарувату структуру. Після помолу впродовж 1 години спостерігається суттєве уширення D-смуги ( $1327\text{ см}^{-1}$ ) і G-смуги ( $1598\text{ см}^{-1}$ ) та зміна співвідношення інтенсивності між ними ( $I_D/I_G$ ) до 1,25, що може свідчити про зменшення розміру частинок, збільшення кількості дефектів та ступеню розупорядкуванн. Уширення та зменшення інтенсивності 2D-смуги також можна пояснити перетворенням кристалічної структури графіту на аморфному [164]. МЛ 8 годин приводить до подальшої зміни співвідношення  $I_D/I_G$  до 1,5 і зникнення 2D-смуги, що вказує на аморфізацію графіту.

Як відмічалось у ряді робіт [68, 81, 85], важливим питанням є можливість утворення карбіду алюмінію впродовж тривалого помолу або відпалу МЛ порошків при температурах від  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  за реакцією  $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$ . Поява додаткових смуг  $485$  і  $850\text{ см}^{-1}$  на раманівському спектрі порошків Al-33Cu/5C після помолу впродовж 8 годин та відпалу при температурі  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж 2 свідчить про утворення карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [165]. Співвідношенням  $I_D/I_G = 1,53$  після відпалу дає підстави припустити, що певна частина графіту прореагувала і утворився карбід, а певна частина все ж залишилась у вигляді аморфної складової. Окрім того, після помолу впродовж 8 годин та відпалу порошків Al-33Cu/5C спостерігаються додаткові смуги на  $103$ ,  $220$  і  $260\text{ см}^{-1}$ , які є характерними для ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази, а смугу в околі  $220\text{ см}^{-1}$  також можна віднести до молекулярних груп оксиду міді на поверхні [166].

Після помолу порошкових композитів Al-80Cu/5C впродовж 1 години також спостерігається суттєве уширення D- та G-смуг та зміна співвідношення інтенсивності між ними ( $I_D/I_G$ ) до 2,06, що, аналогічно до наведених вище міркувань, свідчить про перетворення кристалічної структури графіту на аморфному. Збільшення часу МЛ від 1 до 8 годин також приводить до зміни співвідношення  $I_D/I_G$  від 2,06 до 1,5, а також уширення і зменшення інтенсивності 2D-смуги, що також свідчить про розупорядкування та аморфізацію графіту. На відміну від порошкових композитів Al-33Cu/5C, після аналогічного відпалу зразків Al-80Cu/5C додаткових смуг при  $485$  і  $850\text{ см}^{-1}$  на раманівському спектрі (рис. 3.13є) – не

спостерігається, що свідчить про відсутність карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Співвідношення  $I_D/I_G = 1,48$  після відпалу також дає підстави припустити, що графіт після відпалу порошкових композитів  $\text{Al-80Cu/C}$  залишився у вигляді аморфної складової. Окрім того, інтенсивність смуг на  $103$ ,  $220$  і  $260 \text{ см}^{-1}$  для зразків  $\text{Al-80Cu/5C}$  після МЛ впродовж 8 годин та відпалу є меншою, ніж для зразків евтектичного складу, що це може бути пов'язане із відсутністю вкладу від ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази у зразках  $\text{Al-80Cu/5C}$ .

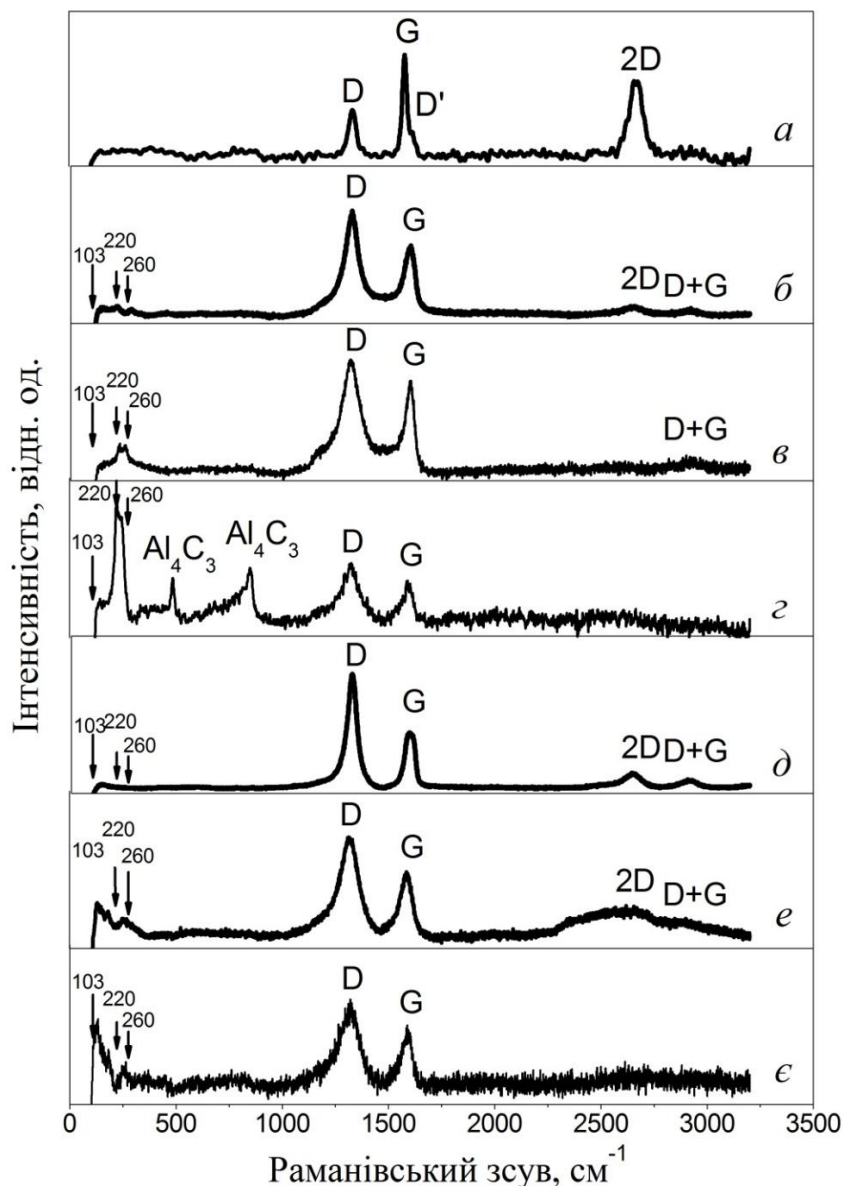


Рис. 3.13 Раманівські спектри зразків порошкових композитів  $\text{Al-33Cu/5C}$  у вихідному стані (а), після МЛ впродовж 1 (б), 8 годин (в) та відпалу при  $500^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин (г), а також  $\text{Al-80Cu/5C}$  після МЛ впродовж 1 (д), 8 годин (е), додатковий відпал при  $500^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин (є).

### 3.4. Кристалографічні характеристики порошкових композитів

За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що після МЛ впродовж 1 години параметр ґратки Al збільшується від 0,4049 до 0,4050 нм для зразків Al-33Cu, а також від 0,4049 до 0,4053 нм для Al-33Cu/5C (табл. 3.4). Це характерне для нанокристалічних матеріалів із високою щільністю границь зерен [167]. Також відомо, що збільшення параметра ґратки пов'язане із насиченням дефектами і збільшенням мікроспотворень ґратки [168]. Після 2 годин МЛ спостерігається зменшення параметру ґратки Al до 0,4041 нм в порошках Al-33Cu та до 0,4047 нм в Al-33Cu/5C. Цей факт можна пояснити утворенням пересиченого твердого розчину Al(Cu) із концентрацією міді  $\sim 4,9$  ат. % (11 ваг. %) і 1,3 ат. % (3 ваг. %) після МЛ впродовж 2 годин порошків Al-33Cu і Al-33Cu/5C, відповідно. Слід відмітити, що вуглець має дуже низьку розчинність (0,02-0,04 % ваг) в алюмінії [42, 169] і не може утворювати твердого розчину в даних умовах МЛ. Подальше МЛ до 8 годин приводить до поступового збільшення параметрів ґратки до 0,4051-0,4053 нм. Подібні результати в літературі [82, 43, 170] пов'язували із розпадом пересиченого твердого розчину Al(Cu), формуванням інтерметалевих сполук.

Окрім того, за зміною положення піків Cu на дифрактограмах від порошків Al-33Cu після МЛ впродовж 1 годни і Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 1 і 2 годни (рис. 3.1 і 3.2) оцінено зміну параметру ґратки Cu і концентрацію пересиченого твердого розчину Cu(Al). Із табл.3.4 видно, що для зразків Al-33Cu параметр ґратки Cu зростає від 0,3604 до 0,3614 нм, що свідчить про формування пересиченого твердого розчину Cu(Al) із вмістом Al до 1,11 ат. % (0,5 ваг. %). Порівняно із цим, після МЛ 1 і 2 год для зразків порошкових композитів Al-33Cu/5C параметр ґратки Cu змінюється від 0,3604 до 0,3618 нм, що теж свідчить про формування пересиченого твердого розчину Cu(Al) із вмістом алюмінію до 3,33 ат. % (1,5 ваг. %). Аналогічно цьому, після 4 годин МЛ зразків Al-80Cu/5C спостерігається збільшення параметру ґратки Cu від 0,3604 до 0,3616 нм, що також свідчить про формування пересиченого твердого розчину Cu(Al) із оціненим вмістом алюмінію  $\sim 2,2$  ат. % (1 ваг. %). Надалі із збільшенням часу помолу піки Cu на дифрактограмах зникають.



Таблиця 3.4 Кристалографічні характеристики порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ

Зразки композитів	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 $\pm 10$	$\varepsilon$ , % $\pm 0,01$
Al-33Cu	вих. стан	Al + Cu	0,4049	0	0,3604	0	81	0,11
	1 год	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Cu(Al)	0,4050	0	0,3614	1,11	51	0,17
	2 год	Al(Cu) + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4041	4,9	-	-	33	0,20
	6 год	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4049	0	-	-	29	0,23
	8 год	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu + Cu(Al)	0,4047	1,3	0,3618	3,3	30	0,69
	6 год	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4051	0	-	-	18	0,70
	8 год	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	-	-	0,3616	2,22	51	0,27
	8 год	Cu(Al) + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	-	-	-	-	28	0,69

Загальновідомо, що уширення піків на дифракційній картині пов'язане із зменшенням розміру кристалітів, насиченням дефектами, перегрупуванням атомів в

елементарній ґратці і виникненню мікроступорень [43, 45, 167, 168]. Тому на основі уширення піків Al (111), (200), (220), (311) та (222) на дифракційних картинах від порошків Al-33Cu, Al-33Cu/5C було визначено середній розмір кристалітів  $D$  і величину мікроступорень  $\epsilon$  ґратки. Із табл. 3.4 видно, що після МЛ від 1 до 8 годин порошків Al-33Cu середній розмір кристалітів ( $D$ ) зменшується від 81 до 25 нм, а рівень мікроступорень ґратки ( $\epsilon$ ) росте від 0,11 до 0,25%. У той же час, для порошків складу Al-33Cu/5C  $D$  зменшується із 56 до 17 нм, а  $\epsilon$  росте від 0,11 до 0,77%. Таким чином, для порошків Al-33Cu розміри кристалітів в  $\sim 2$  рази більші, а мікроступорення ґратки в  $\sim 2$  рази менші, аніж для порошків Al-33Cu/5C. Цей факт можна пояснити тим, що введення домішки графіту 5 ваг. % в порошок Al-Cu в процесі МЛ сприяє більшому подрібненню та насиченню дефектами. Для порошкових композитів Al – 80Cu/5C після МЛ впродовж 2 і 4 годин також спостерігається аналогічна тенденція зменшення  $D$  від 51 до 20 нм, а  $\epsilon$  зростає від 0,17 до 0,29 %. Надалі із збільшенням часу МЛ до 8 годин піки від чистої міді зникають, і спостерігаються піки лише від метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази.

### 3.5. Термічна стабільність та реакційна здатність порошкових композитів.

За даними диференційної скануючої калориметрії (ДСК) для гомогенізованих порошкових сумішей Al-33Cu і Al-33Cu/5C у вихідному стані в режимі неперервного нагріву до 530 °C (до оплавлення) виявлено ендотермічний пік в інтервалі температур 200 – 275 °C, що може свідчити як про проходження процесів фізичної адсорбції води, так і модифікації оксиду на поверхні порошків [171]. Після МЛ тривалістю від 1 до 8 годин порошків спостерігаються екзотермічні піки різної інтенсивності (рис.3. 14).

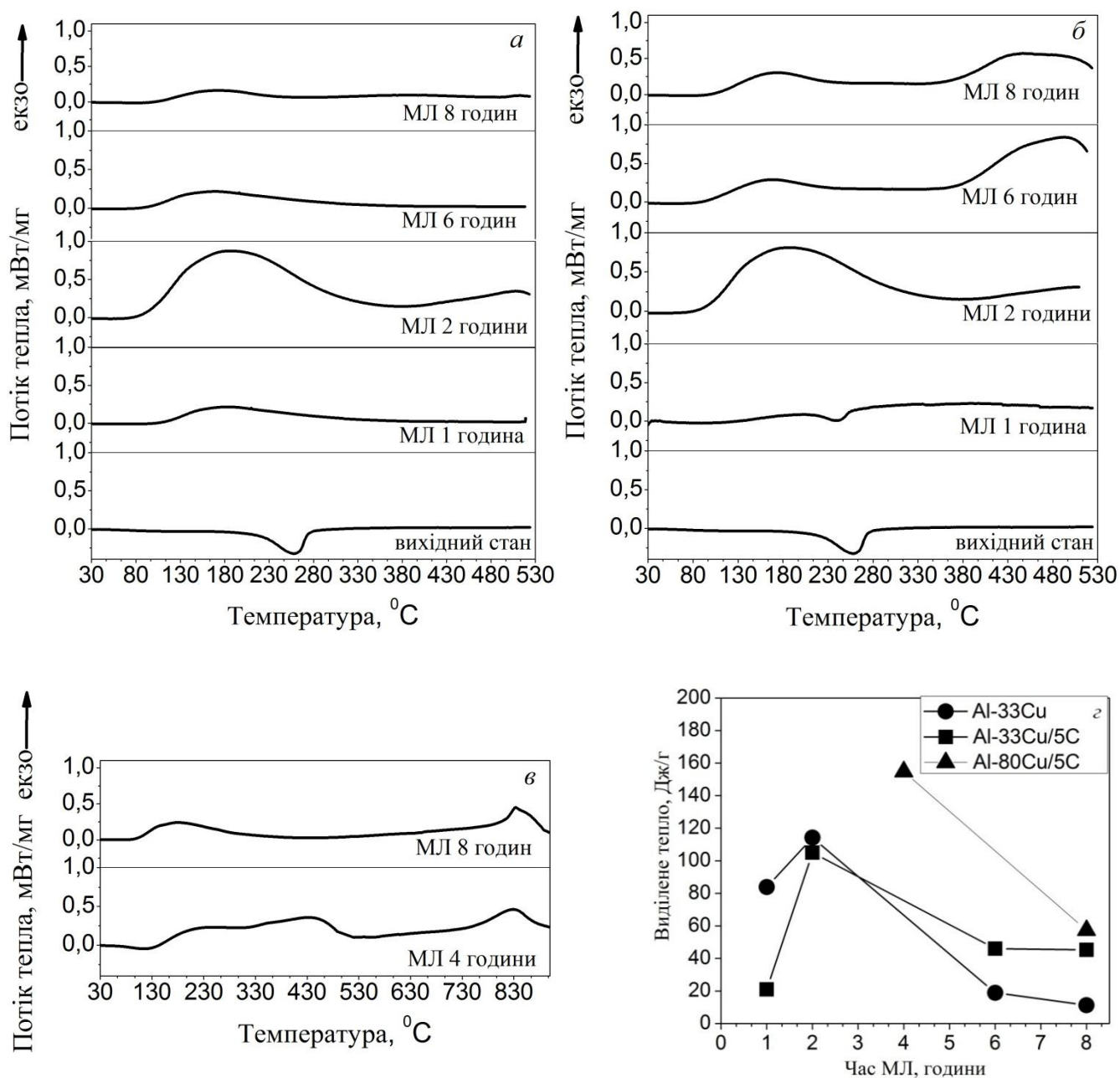


Рис. 3.14 ДСК порошкових композитів Al-33Cu (а), Al-33Cu/5C (б) та Al-80Cu/5C (в) після до та після МЛ. а також їх реакційна здатність (г).

Так, після МЛ впродовж 1 години на ДСК кривих порошкових композитів Al-33Cu спостерігається малоінтенсивний широкий екзотермічний пік в інтервалі температур 120-280 °C (максимум при 192 °C). Схожий екзотермічний пік спостерігали у роботах [22, 33, 34] і пов'язували з твердофазною реакцією між Al і Cu із утворенням інтерметалевих сполук. На ДСК після МЛ впродовж 2 годин Al-33Cu порошоків спостерігається ріст інтенсивності даного піку, що обумовлено інтенсифікацією реакційних процесів в порошках. Подібний інтенсивний пік

з'являється і на ДСК кривій зразків Al-33Cu/5C (рис.3.15б) після 2 годин МЛ. Очевидно, що подальша високоенергетична обробка порошків обох композицій до 8 годин призводить до звуження і зменшення інтенсивності даного екзотермічного піку. Таке зменшення інтенсивності піку обумовлено тим, що спричинені відповідними обробками реакційні процеси в порошках стають менш інтенсивними і практично завершуються після 8 годин МЛ. Слід зауважити, що на ДСК кривій порошкового композиту Al-33Cu/5C після 8 годин МЛ з'являється другий екзотермічний пік в околі 480°C. Співставляючи цей результат із даними раманівської спектроскопії та приведеними в роботах [35,36] для систем Al-C, можна стверджувати, що в порошках Al-33Cu/5C в процесі МЛ та відпалу при температурах від 400 до 600°C з'являється карбід алюмінію в результаті реакції  $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$ . Ці результати є опублікованими у роботах [146-148].

У випадку порошкових композитів Al-80Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин (рис. 3.14в), також спостерігається малоінтенсивний і широкий екзотермічний пік в інтервалі температур 120-280°C із максимумом при 191,7°C, що, у співставленні із результатами рентгеноструктурного аналізу, також пов'язано із твердофазними реакціями між Al і Cu із утворенням інтерметалевих сполук. Оскільки для зразків у складі ~80 ваг. % Cu точкою оплавлення є значно вища температура ~1000 °C, то запис ДСК кривих здійснювали в температурному інтервалі від 30 до 900 °C. У інтервалі від 730 до 900 °C спостерігається інтенсивний екзотермічний пік, який, у співставленні із результатами рентгеноструктурного аналізу і літературними даними [23, 47], відповідає температурному інтервалу, в якому відбувається впорядкування метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази у  $\gamma_2$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазу (структурного типу D8<sub>3</sub>). На ДСК після МЛ впродовж 4 годин зразків Al-80Cu/5C також присутні аналогічні піки, але окрім першого піку є додаткова компонента при 330 -530 °C, що накладається і, ймовірно, може бути пов'язана як із присутністю вуглецю, так і можливістю утворення додаткових інтерметалевих фаз.

За інтегральними інтенсивностями піків на ДСК зразків порошкових композитів були розраховані значення виділеного тепла в результаті екзотермічних реакцій в процесі неперервного нагріву (т. з. реакційна здатність) – величина

введеної енергії у матеріал в процесі МЛ, що виділяється при його наступному нагріванні. Із рис. 3.14г видно, що помол призводить до зменшення реакційної здатності від 114,2-120 Дж/г після 2 годин МЛ до 11,3 Дж/ г і 50 Дж /г для 8 годин МЛ порошкових композитів Al-33Cu та Al-33Cu/5C, відповідно. Аналогічно до цього у зразках із більшим вмістом міді Al-80Cu/5C також спостерігається зменшення реакційної від 155 до 57 Дж/г із збільшенням часу МЛ від 4 до 8 годин. Це означає, що відповідні реакції із утворенням інтерметалевих сполук майже завершується до 8 годин МЛ, що також відповідає результатам рентгеноструктурного аналізу. Враховуючи цей факт і те, що за наведеними вище результатами СЕМ порошкові композити Al-Cu та Al-Cu/C після 8 годин помолу мали найбільш дрібнодисперсну структуру, то для подальшого спікання були використані порошкові композиції саме після 8 годин МЛ.

Методами високотемпературного *in-situ* рентгеноструктурного аналізу виявлено, що для порошкових композитів Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин при температурах 250 – 280 °C і вище дифракційні піки від метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази, зникають (Рис. 3.15а). Із збільшенням температури до 500 °C формується близький до рівноважного склад:  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$ . Ці результати є висвітленими у роботах [146, 148] Слід відмітити, що подібні фазові перетворення не спостерігались в жодному із неактивованих порошків. Так на рис. 3.15б представлені дані рентгеноструктурного аналізу до та після відпалу при 400 °C впродовж 1 години компактів Al-33Cu/5C та Al-33Cu, отриманих із гомогенізованих сумішей елементарних порошків при кімнатній температурі під тиском 150 МПа. Очевидно, що навіть після відпалу фазовий склад обох зразків не змінився, що може бути пов'язане із наявністю щільних оксидних шарів на поверхні частинок металів та засвідчує про те, що МЛ сприяє їх руйнуванню та інтенсифікує реакційні процеси.

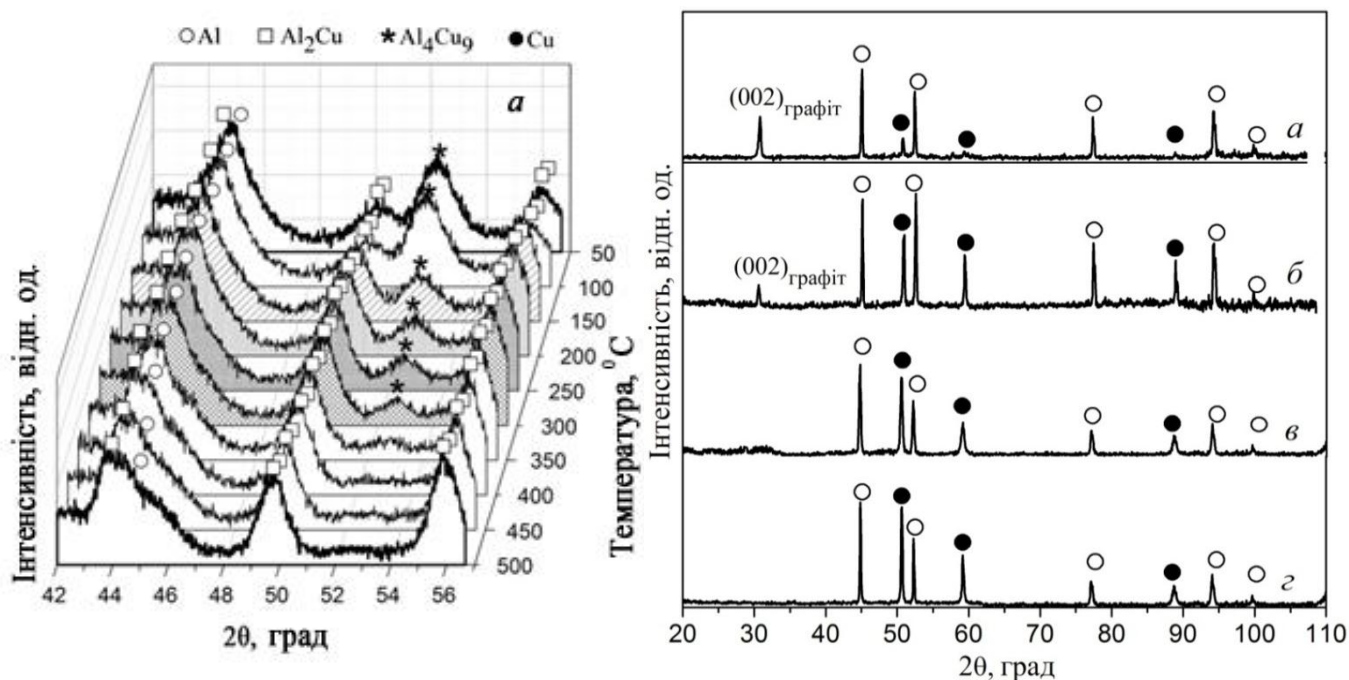


Рис. 3.15 Фрагменти дифрактограм зразку порошкового композиту Al-33Cu/5C після МЛ впродовж 8 годин, зняті в процесі неперервного нагріву від кімнатної температури до 500 °C (а). Дифрактограми компактів Al-33Cu/5C та Al-33Cu у вихідному стані (а, в) та після відпалів при 400 °C (б, г).

### 3.6. Мікроструктура та фазовий склад порошкових композитів після холодного пресування та спікання.

На рис. 3.16. представлені зображення СЕМ і результати рентгеноструктурних досліджень порошкових композитів Al-33Cu і Al-33Cu/5C, отриманих холодним пресуванням. Очевидно, на дифрактограмах присутні піки, що відповідають Al, метастабільній неупорядкованій ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  та ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фазам, що відповідає фазовому складу порошкових композитів після помолу. Ці результати висвітлені у роботі [146].

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків сплаву Al-33Cu та спечених композитів Al-33Cu і Al-33Cu/5C) свідчить про присутність піків від Al і фази  $\text{Al}_2\text{Cu}$

(рис.3.17). Таким чином, спікання порошкових композитів Al-33Cu і Al-33Cu/5C при температурах 480-510°C призводить до розпаду метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази і утворення кінцевого фазового складу ( $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$ ), що є близьким до рівноважної евтектики. Подібні дані корелюють із даними Бессона та ін. для Al-Cu порошоків після МЛ і відпалів до 500 °C [40, 47].

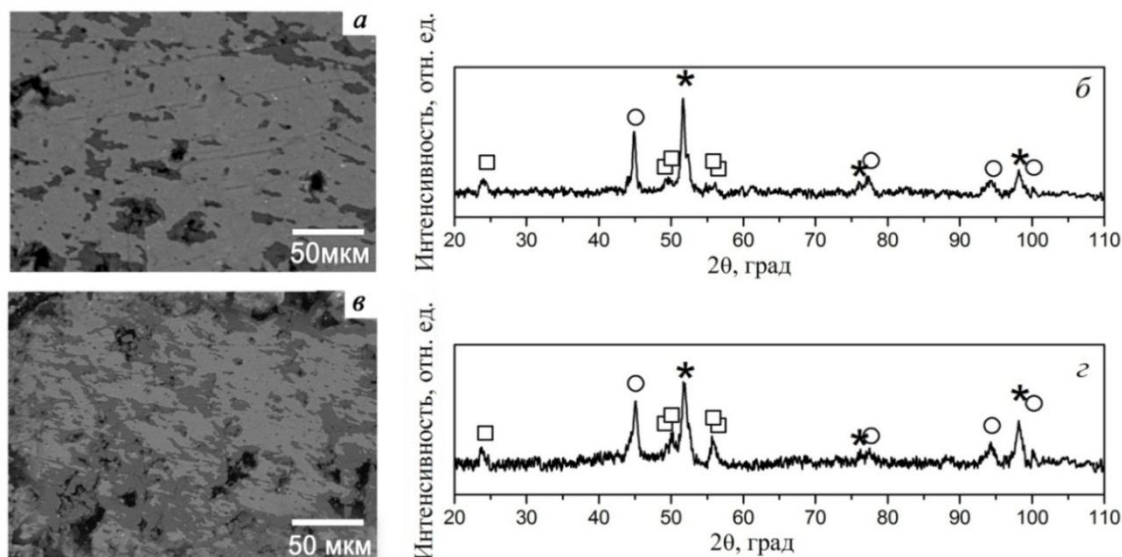


Рис. 3.16 СЕМ та дифрактограми порошкових композитів Al-33Cu (а, в) і Al-33Cu/5C (б, г), отриманих МЛ впродовж 8 годин і холодним пресуванням

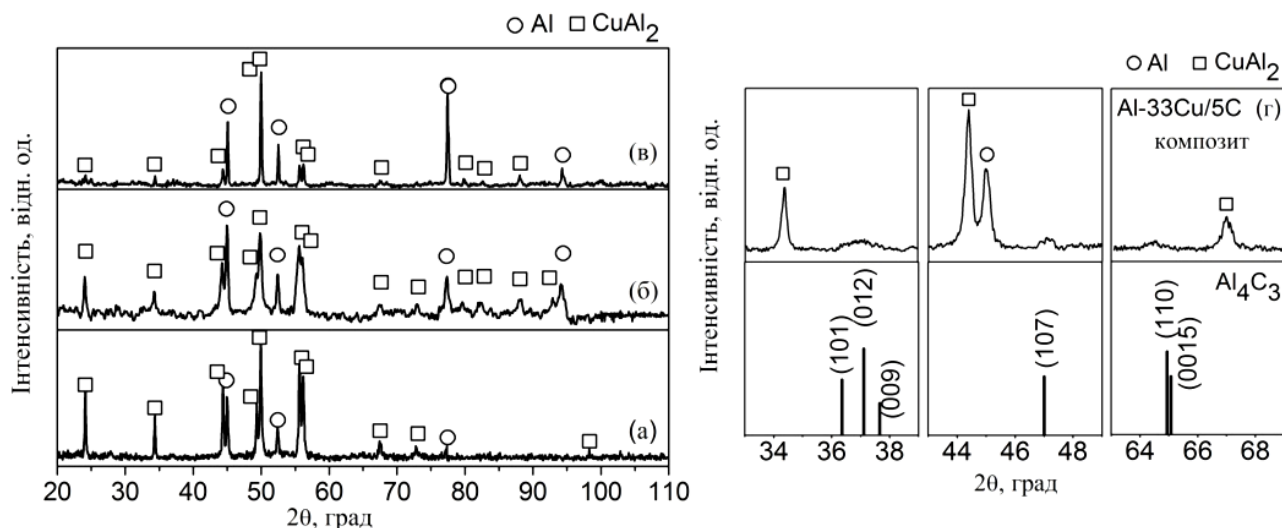


Рис. 3.17 Дифрактограми зразків евтектичного складу: сплав Al-33Cu (а), композити Al - 33Cu (б) та Al - 33Cu/5C(в) після спікання при температурі 480 – 510 °C і тискові 30 МПа. Фрагмент дифрактограми зразку Al - 33Cu/5C із найбільш інтенсивними піками від карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (г)

Орім того, на дифрактограмах композитів Al-33Cu/5C також спостерігаються малоінтенсивні піки  $Al_4C_3$  карбіду, але зважаючи на інтенсивність піків і межу чутливості методів, можна вважати, що його вміст складав ~3-5 об.%. Результати для зразків доєвтектичного складу (сплаву Al-17Cu та спечених композитів Al-17Cu і Al-17Cu/5C) представлено на рис. 3.18 і є детально висвітленими у роботі [145]. Слід також відмітити, що жодних піків від оксидів на рентгенівських дифрактограмах від порошкових композитів Al-33Cu/5C і Al-17Cu/5C не було виявлено, незважаючи на те, що спікання відбувалося без захисної атмосфери, тому можна припустити, що об'ємна частка оксидів - не перевищує 3-5 об. %.

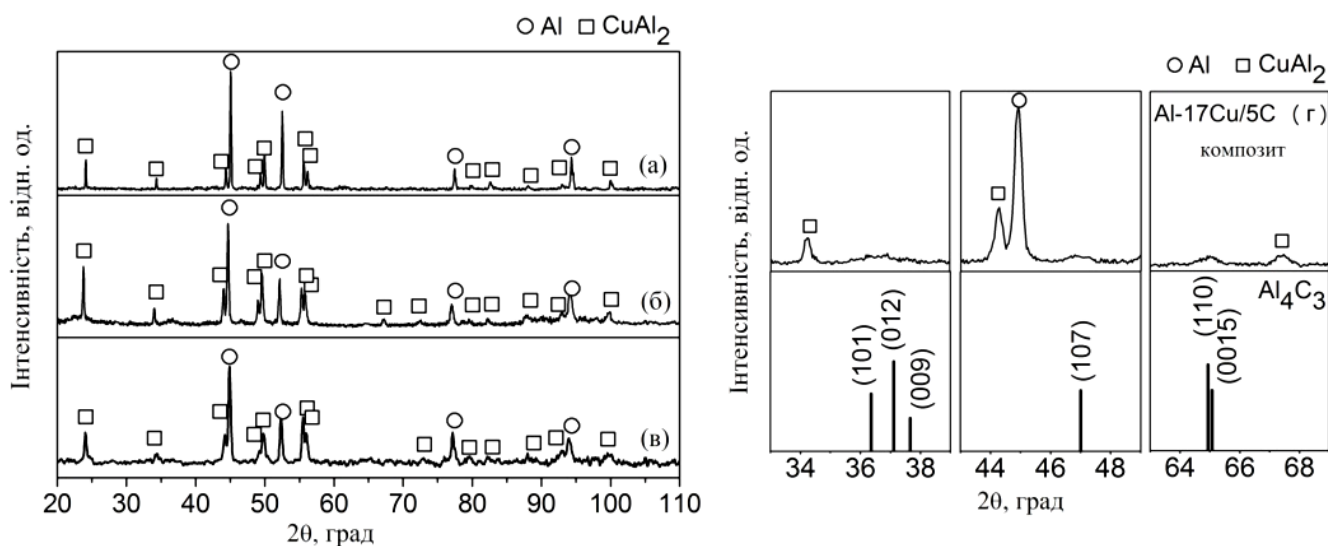


Рис. 3.18 Дифрактограми зразків евтектичного складу: сплав Al - 17Cu (а), композити Al - 17Cu (б) та Al - 17Cu/5C(в) спікання при температурі 480 – 510 °C і тискові 30 МПа. Фрагмент дифрактограми зразку Al - 17Cu/5C із найбільш інтенсивними піками від карбіду  $Al_4C_3$  (г)

За результатами кількісного рентгеноструктурного аналізу були оцінені об'ємні частки фаз Al та  $Al_2Cu$ ,  $Al_4Cu_9$  та  $Al_4C_3$  у зразках доєвтектичного і евтектичного складу (рис.3.19). Очевидно, що із збільшенням вмісту Cu у зразках кількість інтерметалідів збільшується. Так, порошкові композити евтектичного складу Al-33Cu і Al-33Cu/5C містили більшу об'ємну частку метастабільної неупорядкованої ОЦК- $Al_4Cu_9$  (до 47 та 56 об.%) і ОЦТ- $Al_2Cu$  фази (до 16 і 7 об. %), аніж композити



доевтектичного складу. Після спікання найбільша кількість ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  інтерметаліду до 63 об.% була виявлена в композитах  $\text{Al-33Cu/5C}$ , що приблизно на 20 % вище, аніж у композиті і сплаві  $\text{Al-33Cu}$ , а також на 27 – 42 % більше за вміст у аналогічних зразках доевтектичного складу. Тому можна припустити, що добавка графіту сприяє збільшенню частки фази  $\text{Al}_2\text{Cu}$  в процесі спікання.

На рисунку 3.20. представлені зображення СЕМ зразків порошкових композитів доевтектичного і евтектичного складу, а також відповідних сплавів. Видно, що мікроструктури сплавів  $\text{Al-17Cu}$  та  $\text{Al-33Cu}$  складаються із матриці темнішого контрасту (із більшим вмістом  $\text{Al}$ ) і включень світлішого контрасту (із більшим вмістом  $\text{Cu}$ , ближчі до  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази) у вигляді ламел (дендритів).

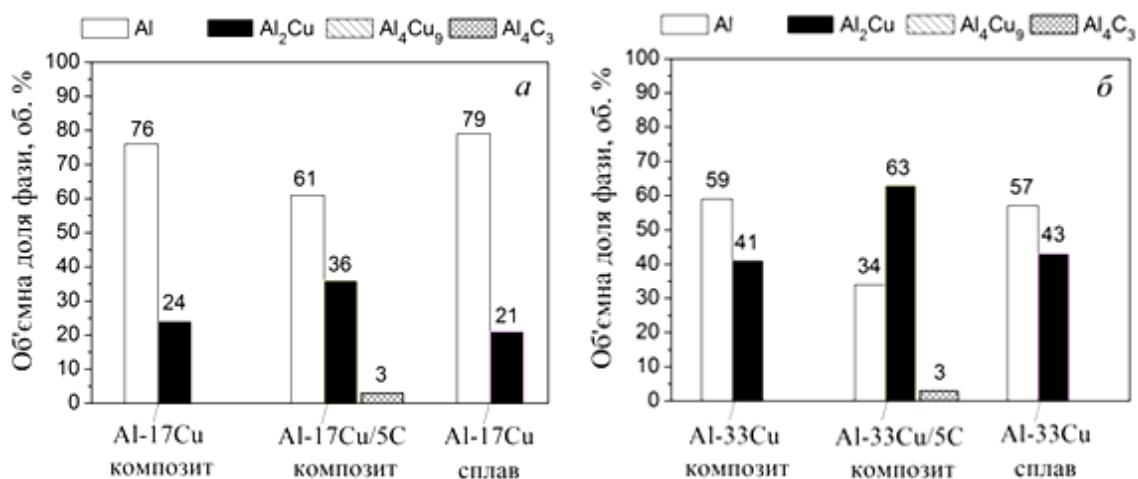


Рис. 3.19 Результати кількісного рентгеноструктурного аналізу зразків порошкових композитів доевтектичного ( $\text{Al} - 17\text{Cu}$  та  $\text{Al} - 17\text{Cu/5C}$ ) і евтектичного складу ( $\text{Al} - 33\text{Cu}$  та  $\text{Al} - 33\text{Cu/5C}$ ), а також відповідних сплавів.

Мікроструктура порошкових композитів  $\text{Al-17Cu}$  та  $\text{Al-33Cu}$  складається із агломератів спечених частинок розміром 20—70 мкм, в яких виявлено області темного контрасту із більшим вмістом  $\text{Al}$  та області світлого контрасту – ближчі до  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази (рис. 3.20 в і г). Слід зазначити, що порошкові композити  $\text{Al-Cu}$  доевтектичного і евтектичного після спікання характеризуються більш однорідною та дисперсною структурою порівняно із сплавом. Окрім цього, на границях агломератів частинок присутні пори (5-8 %) розміром 3 - 5 мкм (табл. 3.5). Мікроструктури композитів  $\text{Al-17Cu/5C}$  та  $\text{Al-33Cu/5C}$  (рис. 3.20д,е) мають менш однорідний розподіл включень фази  $\text{Al}_2\text{Cu}$  порівняно із композитами без графіту.

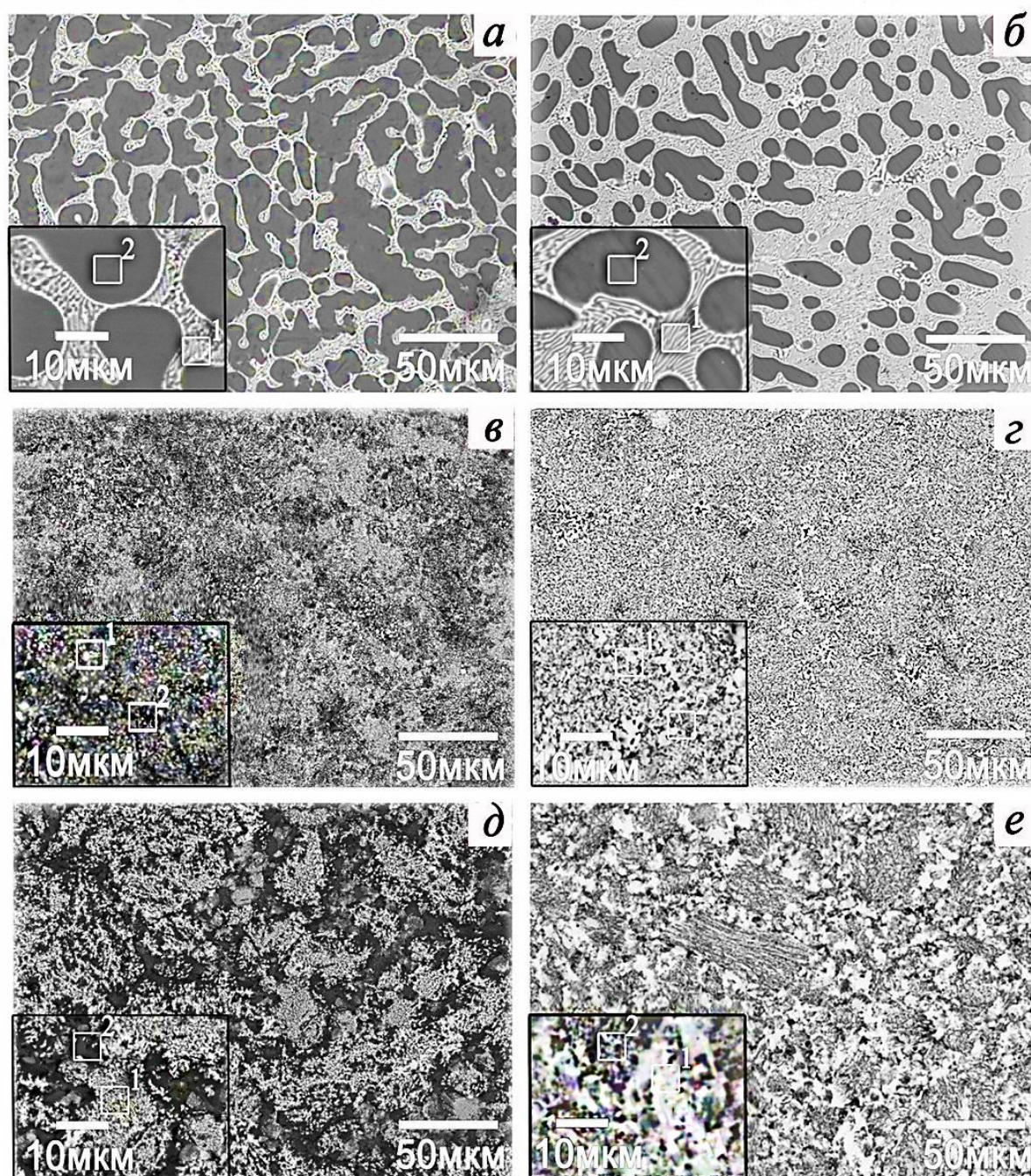


Рис. 3.20 СЕМ (режим обернено-розсіяних електронів) зразків сплавів Al-17Cu (а) та Al-33Cu (б), а також порошкових композитів Al-17Cu/5C (в), Al-33Cu/5C (г), Al-17Cu/5C (д), Al-33Cu/5C (е)

Окрім того, у композиті Al-33Cu/5C (рис. 3.20е) агломерати частинок розміром 5 - 40 мкм темного контрасту, розташовані в середині областей зі світлим контрастом. Слід відмітити, що розмір агломератів в композитах Al-Cu/C співпадає із середнім розміром частинок крупнішої фракції після МЛ (рис. 3.5). Таким чином, композити без графітової добавки характеризуються інтенсивнішою агломерацією після



спікання. Незважаючи на це, досить низька пористість 5 - 8% та хороший зв'язок між частинками композитів Al-Cu/C доевтектичного і евтектичного складу вказують на те, що процес спікання досяг фінальної стадії.

*Таблиця 3.5* Результати локального хімічного аналізу зразків порошкових композитів у порівнянні із відповідними сплавами.

Зразки	Область	Al, ат. %	Cu, ат. %	C, ат. %
Al-17Cu сплав	Рис. 3.20 (а) - 1	65,99	34,01	-
	Рис. 3.20 (а) – 2	88,52	11,48	-
Al-17Cu композит	Рис. 3.20 (в) - 1	63,51	36,49	-
	Рис. 3.20 (в) – 2	85,35	14,65	-
Al-17Cu/5C композит	Рис. 3.20 (д) - 1	62,39	25,83	11,78
	Рис. 3.20 (д) – 2	82,01	7,89	10,10
Al-33Cu сплав	Рис. 3.20 (б) - 1	76,12	23,88	-
	Рис. 3.20 (б) – 2	95,63	4,37	-
Al-33Cu композит	Рис. 3.20 (г) - 1	58,93	41,07	-
	Рис. 3.20 (г) – 2	65,86	34,14	-
Al-33Cu/5C композит	Рис. 3.20 (е) - 1	57,73	30,74	11,53
	Рис. 3.20 (е) – 2	42,05	47,7	10,25

На рис. 3.21. наведені дані СЕМ із мапування порошкових композитів Al-33Cu/5C після спікання. Очевидно, що вуглець рівномірно розподілений у вигляді високодисперсних включень по всьому об'ємі зразку. У свою чергу, дані із розподілу Al і Cu (рис. 3.21в і г) підтверджують результати локального хімічного аналізу (таблиця 3.5).

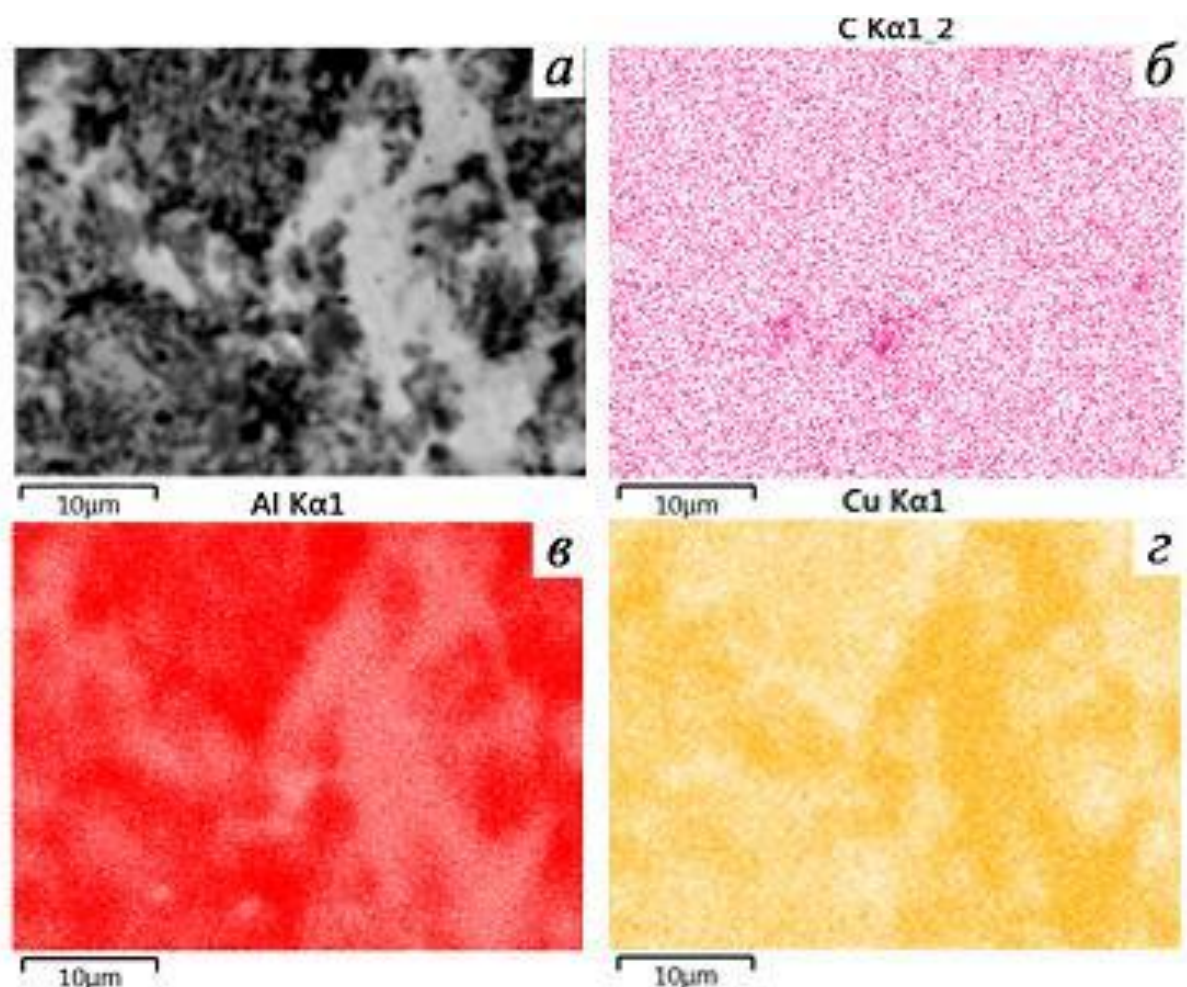


Рис. 3.21 Мапування композитів Al-33Cu/ 5C після спікання.

Мікроструктура зразків порошкових композитів Al-80Cu/5C також складається із однорідно розподілених високодисперсних включень світлішого контрасту (близьких за складом до  $Al_4Cu_9$ ), а також темних областей (відповідно до локального хімічного аналізу - пор) (рис. 3.22а,б). На рентгенівських дифрактограмах від цих же зразків (рис. 3.22в, г) спостерігаються лише пікі від ОЦК- $Al_4Cu_9$  фази, а присутність карбіду також не було виявлено. Причому, із присутності надструктурних (210), (300), (522) піків поряд із основними піками від рівноважної  $Al_4Cu_9$  фази робиться висновок про наявність ОЦК- $Al_4Cu_9$  фази у  $\gamma_2$  -  $Al_4Cu_9$  (структурного типу D8<sub>3</sub>).

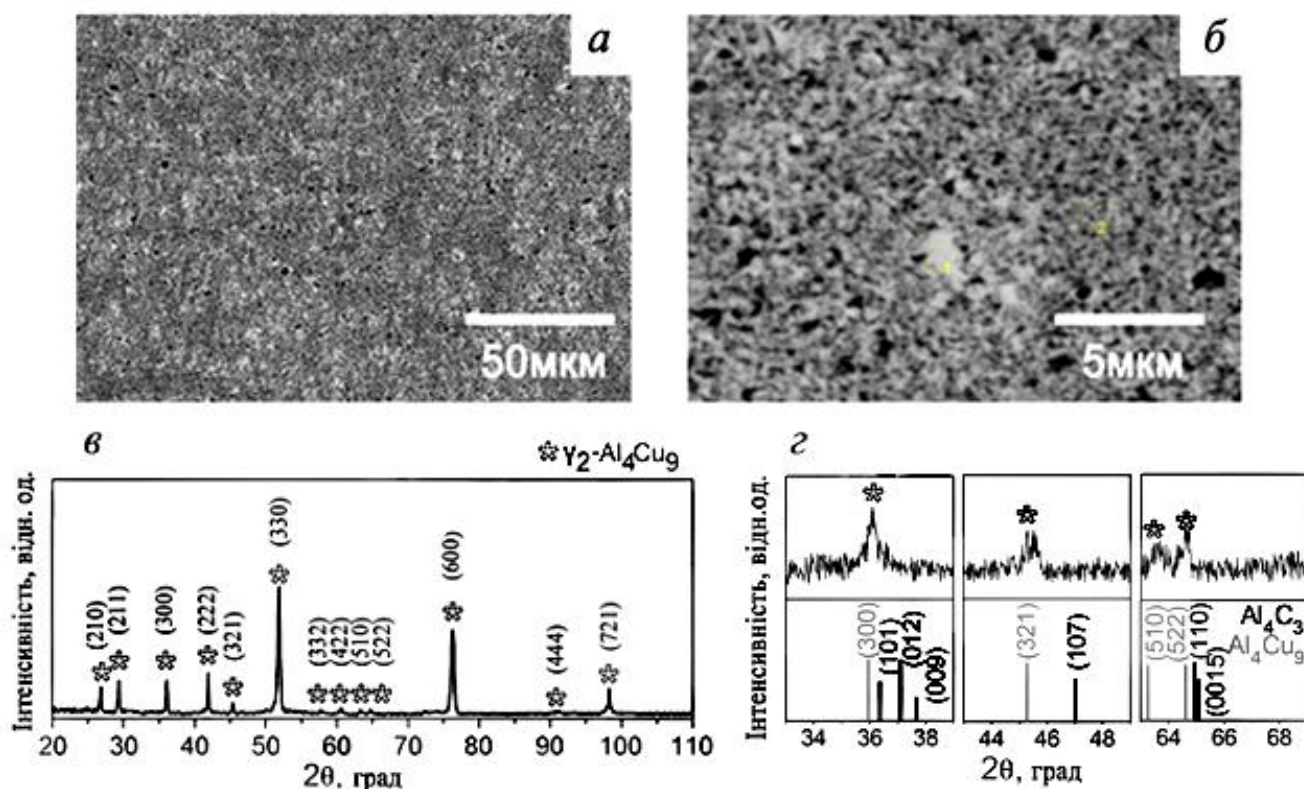


Рис. 3.22 СЕМ (режим обернено-розсіяних електронів) (а,б) та рентгенівські дифрактограми (в, г) зразків сплавів Al-80Cu/5C

### 3.7. Механічні властивості Al-Cu і Al-Cu/ C композитів

Результати вимірювань мікротвердості ( $H_M$ ), модуля Юнга ( $E$ ) і коефіцієнта пластичності ( $\delta_{pl}$ ) для всіх композитів у порівнянні із сплавом наведено в таблиці 3.6 і частково висвітлено у роботах [147, 148]. Видно, що композити після холодного пресування МЛ порошоків евтектичного складу демонструють зростання мікротвердості до 2,8 ГПа (модуля Юнга до 110 ГПа) для складу Al-33Cu і 2,5 ГПа (107 ГПа) для складу Al-33Cu/5C у порівнянні із зразком сплаву Al-33Cu 1,9 ГПа (104 ГПа). Менш значення  $H_M$  і  $E$  для композиту Al-33Cu/5C після холодного пресування, може бути пов'язане із більшою пористістю зразку через присутність вуглецю. Після спікання зразків доевтектичного складу модуль Юнга порошкового композиту Al-17Cu на 19% вищий, ніж модуль сплаву аналогічного складу, тоді як різниця в нанотвердості становить ~38%, а для зразків евтектичного складу Al-33Cu модуль Юнга - на 7% і нанотвердість – на 44% вищі, ніж для сплаву.

Таблиця 3.6 Механічні властивості порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C

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

Відомо, що зміцнення такого роду композитів може відбуватись за рахунок декількох механізмів: зернограничного, дисперсійного та твердо розчинного [6, 24, 53]. Так, подібне збільшення рівня механічних властивостей (модуля Юнга до 140 ГПа і мікротвердості до 2 ГПа) спостерігали в наноструктурованих сплавах Al-Cu і

пов'язували із зернограничним зміцненням (ефект Хола - Петча) [65, 75 - 78]. Із таблиці 3.7 видно, що збільшення вмісту міді від 17 до 33 ваг.% в композитах Al-Cu приводить до збільшення частки стабільного  $\text{Al}_2\text{Cu}$  інтерметаліду на  $\sim 20$  об.% і відповідного збільшення мікротвердості в  $\sim 1,5$  рази. Внесення 5 ваг.% графітової добавки в композити Al-Cu доевтектичного і евтектичного складів, отриманих спіканням, приводить до іще більш суттєвого збільшення  $H$  і  $E$  до 5,5 ГПа і 180 ГПа для зразків Al-33Cu/5C за рахунок утворення до 63 об. %  $\text{Al}_2\text{Cu}$  інтерметаліда і 3-5 об. %  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Із робіт [68, 81] відомо, що найкращий баланс у співвідношенні «міцність-пластичність» у таких композитах може бути при концентрації карбіду до 5 об. %. Більше того, такі композити є ізотропними, дешевими і легкими у виробництві порівняно з відомими композитами Al-Cu, армованими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та SiC/ ВНТ [68, 79].

Щоб оцінити внесок зміни фазового складу у зміцнення, були розраховані значення мікротвердості та модулю Юнга за правилом сумішей (ПС) [172]:

$$H_{ПС} = H_{Al} f_{Al} + H_{\text{Al}_x\text{Cu}_y} f_{\text{Al}_x\text{Cu}_y} + H_{\text{Al}_4\text{C}_3} f_{\text{Al}_4\text{C}_3} \quad (3.1)$$

$$E_{ПС} = E_{Al} f_{Al} + E_{\text{Al}_x\text{Cu}_y} f_{\text{Al}_x\text{Cu}_y} + E_{\text{Al}_4\text{C}_3} f_{\text{Al}_4\text{C}_3} \quad (3.2)$$

де  $H_{Al}$ ,  $H_{\text{Al}_x\text{Cu}_y}$ ,  $H_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  - мікротвердість і  $E_{Al}$ ,  $E_{\text{Al}_x\text{Cu}_y}$ ,  $E_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  - модуль Юнга матриці Al, і відповідних зміцнюючи фаз  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і  $\text{Al}_2\text{Cu}$  та  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , взяті із робіт [58, 173-175];  $f_{Al}$ ,  $f_{\text{Al}_x\text{Cu}_y}$ ,  $f_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  - об'ємна частка Al і кожної із зміцнюючи фаз, оцінена за результатами кількісного рентгеноструктурного аналізу. Слід відмітити, що 1-шою найбільш міцною фазою системи Al-Cu є AlCu (або  $\text{Al}_3\text{Cu}_2$ ), 2-гою -  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і 3-тньою найменш міцною -  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза [59, 173].

Із таблиці 3.6 видно, що для композитів Al-33Cu і Al-33Cu/5C після холодного пресування, коли основний вклад у зміцнення дає метастабільна ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза, значення  $H_{ПС}$  і  $E_{ПС}$  є близькими до  $H_{М\text{EXP}}$  і  $E_{EXP}$ , а у випадку композитів Al-Cu і Al-Cu/C після спікання – відрізняються. Основними факторами, які обумовлюють відхилення від ПС у випадку композитів після спікання може бути суттєва модифікація мікроструктури. Зростання пластичності від 0,76 до 0,83 для зразків Al-33Cu після холодного пресування і спікання може бути пов'язане із зменшенням

пористості, розпадом більш твердої та крихкої  $Al_4Cu$  фази, та утворенням більш пластичної структури  $Al + Al_2Cu$ . Подібні результати про збільшення пластичності наноструктурованих алюмінієвих сплавів після ПД і термічної обробки спостерігались в роботах [176, 177]. Об'ємна частка стабільної  $Al_2Cu$  фази у зразках порошкових композитів  $Al-33Cu/5C$  після спікання на  $\sim 20\%$  була більшою, ніж для зразків сплаву  $Al-33Cu$ , що приводило до зростання мікротвердості композитів до 5,5 ГПа і модуля Юнга до 180 ГПа із збереженням прийнятної пластичності 0,75. Оскільки графітова добавка в процесі МЛ порошкових композитів  $Al-33Cu/5C$  сприяє більшому подрібненню частинок, то під час спікання зерногранична дифузія і реакції є уповільненими. Цей факт, а також формування карбіду в процесі спікання можуть слугувати причиною відхилення складу від рівноважного. Окрім того, найбільше відхилення від ПС у цих же композитах може свідчити про суттєву модифікацію їх мікроструктури.

Слід відмітити, що коефіцієнт пластичності зразків композитів доевтектичного складу  $Al-17Cu$  і  $Al-17Cu/5C$  після спікання був більшим ( $\delta_{nl} = 0,88$  і  $\delta_{nl} = 0,84$ ), аніж для зразків композитів евтектичного складу ( $\delta_{nl} = 0,83$  і  $\delta_{nl} = 0,75$ ). Окрім того, внесення графітової добавки у зразки композитів доевтектичного складу призводить до незначного зменшення коефіцієнту пластичності, на відміну від зразків композитів евтектичного складу.

Для порошкового композиту  $Al-17Cu$  розподіл мікротвердості має два максимуми (1,2 та 2,1 ГПа), тоді як для зразка  $Al-17Cu/5C$  спостерігається три максимуми (2,5, 5,8 та 7,4 ГПа) (рис. 3.24а). Розподіл мікротвердості  $Al-33Cu$  також має два максимуми при 1,5 та 3,5 ГПа, тоді як для зразка  $Al-33Cu/5C$  максимуми спостерігаються при 5,5 та 6,5 ГПа (рис. 3.23б). Подібні розподіли має модуль Юнга (рис. 3.23в,г). Можна припустити, що максимум в околі при  $H_M = 1,2 \div 1,5$  ГПа ( $E = 80 \div 83$  ГПа) відповідає вкладу від  $Al$ . Максимум при  $H_M = 2,1 \div 3,5$  ГПа ( $E = 123 \div 140$  ГПа) відповідає вкладу від інтерметаліду  $Al_2Cu$ , а максимум при  $H_M = 7,4$  ГПа ( $E = 215$  ГПа) – карбіду  $Al_4C_3$ . Відсутність максимуму відповідного  $Al$ , у композитах  $Al-33Cu/5C$  може бути пов'язана із більш однорідним і розподілом високодисперсних включень  $Al_2Cu$  інтерметаліду у матриці збагаченій  $Al$ , і, відповідно, неможливості



розрізнити вклади від кожної із фаз окремо. Оскільки жодних піків від оксидів на рентгенівських дифрактограмах від композитів не було виявлено, оксид не був врахований у баланс і оцінку  $H_M$  і  $E$  за правилом сумішей.

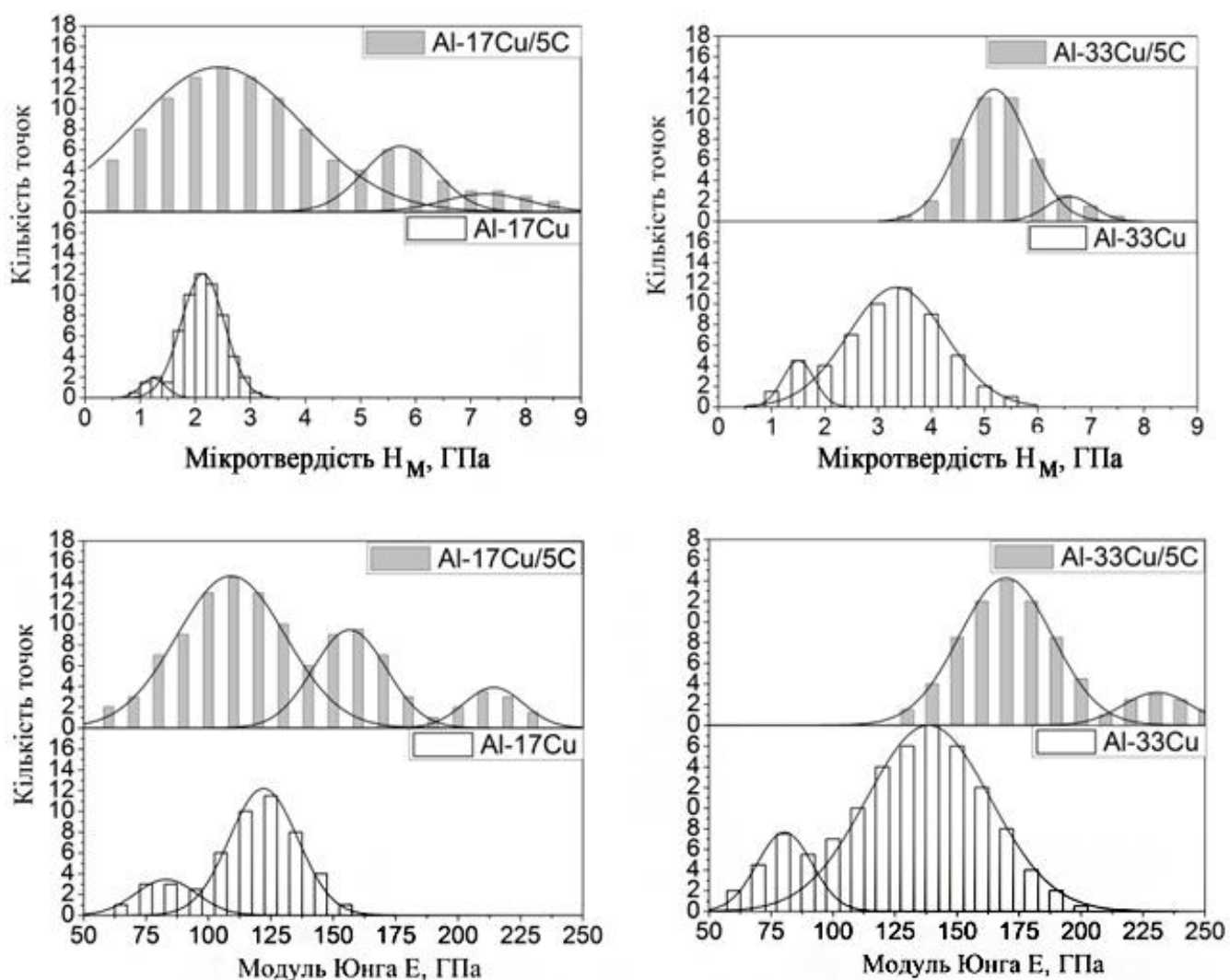


Рис. 3.23 Розподіл мікротвердості ( $H_M$ ) та модулю Юнга ( $E$ ) виміряних при навантаженні 5 г (50 мН) із кроком 15 мкм для композитів доєвтектичного Al - 17Cu і Al - 17Cu/5C (а, б) та евтектичного складу Al - 33Cu і Al - 33Cu/5C (в, г).

У зразках порошкових композитів Al-80Cu/5C після сікання спостерігався рівень мікротвердості до 6,2 ГПа ( $E = 148$  ГПа) із прийнятною пластичністю ( $\delta_{пл}$ ) 0,8. Це також обумовлено комплексною дією зернограничного і дисперсійного механізмів зміцнення. На відміну від композитів доєвтектичного і евтектичного складу, методами рентгеноструктурного аналізу присутність карбіду у

композитах із вмістом міді до 80 ваг.% не була виявлена, а спостерігаються піки лише від ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази у вигляді рівноважної  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази (структурного типу D8<sub>3</sub>).

### Висновки до розділу 3.

1. Встановлено, що МЛ впродовж 8 годин порошкових сумішей Al і Cu усіх композицій без/з 5 ваг. % графітової добавки приводить до появи метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази. Причому її хімічний склад для зразків композитів евтектичного складу ~60 - 50 % ат. Al і ~40 - 50 % ат. Cu (~40 - 30 ваг. % Al і ~60 - 70 ваг. % Cu) не відповідає рівноважному, і після відпалу при температурі вище 250 - 280 °C вона зникає. Для зразків із вмістом 80 ваг. % Cu її склад є близьким до рівноважного ~62 - 71 ат. % Cu і ~29 - 38 ат. % Al (~15 - 21 ваг. % Al і ~79 - 85 ваг. % Cu).
2. Виявлено, що у зразках порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C евтектичного складу процес фазоутворення відбувається шляхом формування пересиченого твердого розчину: Al(Cu) із розчиненням міді 1,3 та 4,9 ат. % (3 та 11 ваг.%) після МЛ впродовж 1-2 годин, а у зразках із вмістом 80 ваг.% Cu (Al) - із розчиненням алюмінію до ~16 ат.% (7,5 ваг. %) після МЛ впродовж 4 годин.
3. Показано, що після помолу впродовж 8 годин у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C із вмістом міді 17, 33 і 80 ваг. % фазовий склад був однаковим (Al +  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  +  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ), але об'ємна частки фаз відрізнялась. Причому ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза присутня, вірогідно, у вигляді нестехіометричної  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$  фаза ( $0,012 < x < 0,059$ ). На відміну від цього, після помолу впродовж 8 годин зразків Al-Cu/C із вмістом міді до 80 ваг. % утворюється твердий розчин на основі міді Cu(Al) і неупорядкована метастабільна ОЦК-  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаза.
4. Вперше показано, що введення 5 % ваг. графіту в процесі механоактиваційного оброблення елементарних порошків Al і Cu різних композицій сприяє їх кращому подрібненню, насиченню дефектами. Кристалічний графіт в процесі помолу, перетворюючись на аморфний,

обволікає металеві частинки, перешкоджає їх агломерації та уповільнює реакційні процеси.

5. Методами холодного пресування (при тискові 8 ГПа і  $T_{\text{кімн}}$ ) та твердофазного спікання (при тискові 30 МПа і температурах 480 – 510°C та 850-900 °C) МЛ впродовж 8 годин порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C різного складу отримано композити у вигляді компактів із покращеним рівнем механічних властивостей. Встановлено, що в композитах доевтектичного і евтектичного складу після холодного пресування мікротвердість в  $\sim 1,2$ - $1,5$  рази, а після спікання в  $\sim 1,8$ - $2,9$  рази більше, ніж для литого сплаву аналогічного складу. Причому, найбільшу мікротвердість до 5,5 ГПа (модуль Юнга до 180 ГПа) із коефіцієнтом пластичності 0,75 мають композити Al-33Cu/5C після спікання. Для композитів із більшим вмістом міді 80 ваг.% після спікання мікротвердість досягає 6,2 ГПа (модуль Юнга до 148 ГПа) із коефіцієнтом пластичності 0,8.
6. Механічні властивості компактованих композитів Al-Cu і Al-Cu/C обумовлені комплексною дією зернограничного і дисперсійного механізмів зміцнення. Показано, що зміцнення композитів Al-Cu/C доевтектичного і евтектичного складів відбувається за рахунок формування метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  та стабільної ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаз після холодного пресування, а також стабільної ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази та  $\sim 3$ -5 об. %  $\text{Al}_4\text{C}_3$  карбіду після спікання. У випадку композитів Al-Cu/C із вмістом міді до 80 ваг. % формування  $\text{Al}_4\text{C}_3$  карбіду не спостерігалось.
7. МЛ від 2 до 8 годин порошкових композитів Al-33Cu та Al-33Cu/5C призводить до зменшення реакційної здатності від 114,2-120 Дж/г до 11,3 - 50 Дж/г, відповідно. Причому у зразках порошкових композитів із більшим вмістом міді Al-80Cu/5C після 4 годин МЛ спостерігається найбільша реакційна здатність 155 Дж/г, яка зменшується до 57 Дж/г після 8 годин МЛ.

## РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ  
ФОЛЬГ Al/Cu

## 4.1. Мікроструктура та фазовий склад фольг до та після відпалів

На рис. 4.1. приведені зображення СЕМ поперечного перерізу багатошарових фольг (БФ) періоду 60 нм. У вихідному стані (після осадження) вони складались із неперервних шарів міді (світліший контраст) і алюмінію (темніший контраст). Ці дані є висвітленими у роботах автора [178, 181].

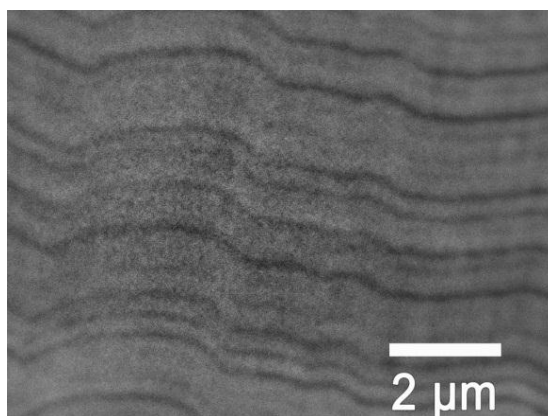


Рис. 4.1 Приклад зображення СЕМ поперечного перерізу фольг Al/Cu із вмістом міді 80 ваг.% періоду 30 нм у вихідному стані.

На дифрактограмі від БФ Al/Cu із вмістом міді ~33 ваг. % періоду 60 нм у вихідному стані (рис. 4.2) присутні піки від ГЦК Al та Cu, які є помітно ширшими за піки на порошкових дифрактограмах зразків Al-Cu аналогічного складу (рис. 3.1, 3.2), що вказує на менший розмір структурних елементів у них та наявність мікроспотворень ґратки. Окрім того, відсутність піків  $(200)_{\text{Al}}$ ,  $(220)_{\text{Al}}$ ,  $(311)_{\text{Al}}$  і  $(200)_{\text{Cu}}$ ,  $(220)_{\text{Cu}}$  вказує на текстурованість шарів Al і Cu.

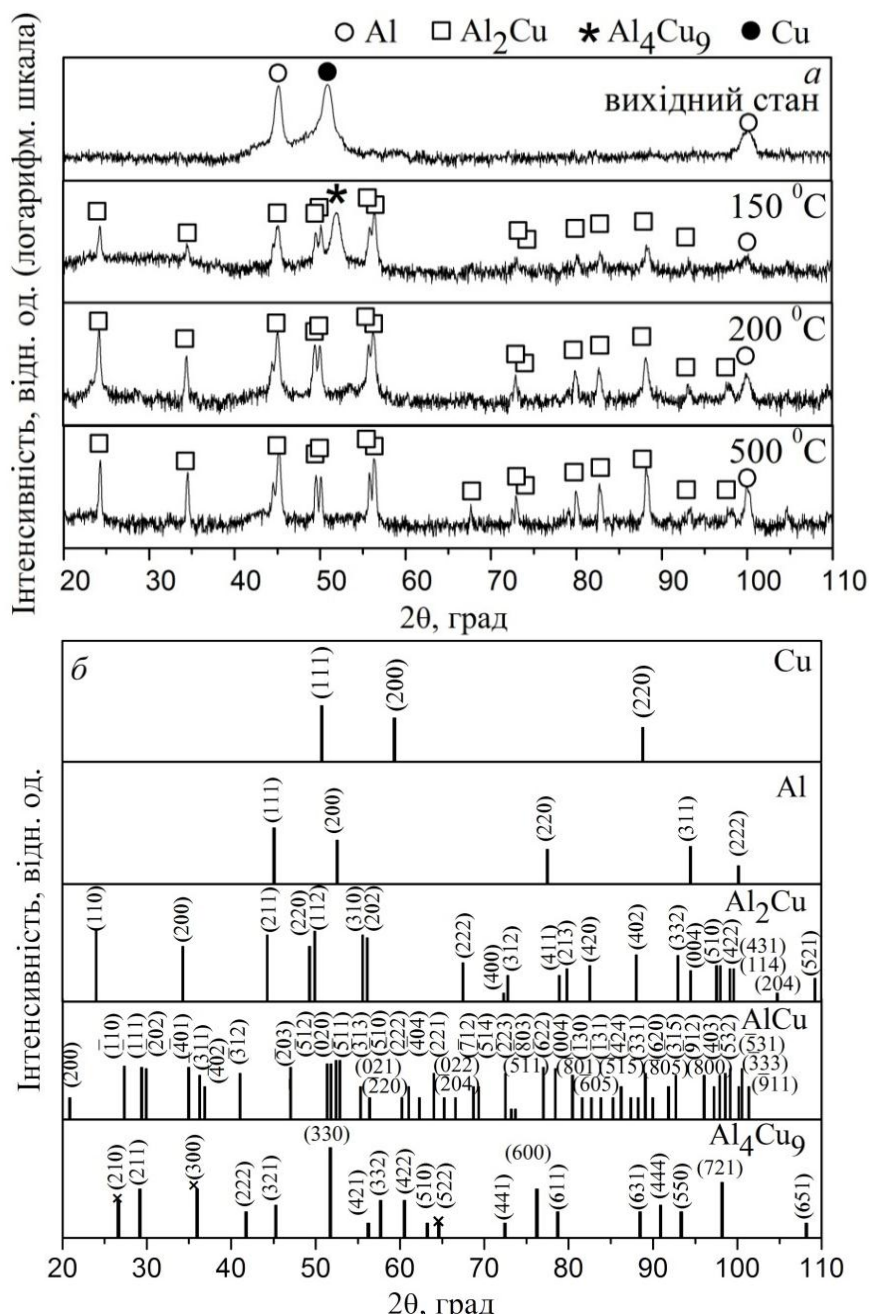


Рис. 4.2 Дифрактограми фольг Al/Cu евтектичного складу (33 ваг. % Cu) періоду 60 нм до та після відпалів (а) та штрих-діаграми інтенсивностей від фаз, наведених у базах (б).

Після відпалу при 150 °C впродовж 30 хвилин з'являється пік при  $2\theta = 51,67$  від метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> та піки від ОЦТ  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фази (пр. гр. *I4/mcm*,  $a = 0,6064$  нм і  $c = 0,4873$  нм, JCPDS\_PDF 25-0012), а піки від міді зникають. Відпал при 200 °C приводить до зникнення піків від метастабільної ОЦК-фази і збільшення відносної інтенсивності від  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фази. Збільшення температури

відпалу до 500 °C приводить до утворення структури, близької до евтектичної: матриця Al(Cu) і стабільний інтерметалід Al<sub>2</sub>Cu.

На дифрактограмах зразків БФ Al/Cu із вмістом міді ~80 ваг.% і періодом 30 нм після відпалу при 150 °C (рис. 4.3.) також зникають піки від Al і Cu і з'являються піки від метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> і ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu фази. Із збільшенням температури до 200-500°C спостерігається формування моноклінної η<sub>2</sub>-AlCu фази (пр. гр. *C/2m*, *a* = 0,1209 нм, *b* = 0,4099 нм, *c* = 0,6908 нм, β = 55,03°, JCPDS\_PDF 25-0016). Цікавим фактом є те, що формування подібної моноклінної η<sub>2</sub>-AlCu фази також спостерігалось у БФ Al/Cu евтектичного складу періоду 600 нм, що висвітлено у роботах [179, 180]. Після відпалу БФ Al/Cu із вмістом міді ~80 ваг.% з періодом 30 нм в температурному інтервалі від 500 до 900 °C відбувається формування кінцевого фазового складу: η<sub>2</sub>-AlCu + γ<sub>2</sub>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Причому присутність надструктурних (210), (300), (522) і основних піків від стабільної Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази вказує на впорядкування метастабільної розвпорядкованої ОЦК-фази у γ<sub>2</sub>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазу. Відповідні результати приведені в роботах автора [178, 181].

Таким чином, загальну послідовність фазових перетворень в температурному інтервалі 30-530 °C можна представити у вигляді такого ланцюжка: Al + Cu → Al(Cu) + метастабільна неупорядкована ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> + ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu → Al(Cu) + ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu для БФ Al/Cu евтектичного складу; Al + Cu → метастабільна неупорядкована ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> + ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu → ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu впорядкована стабільна + моноклінна AlCu → γ<sub>2</sub>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> + моноклінна AlCu для БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг. %.

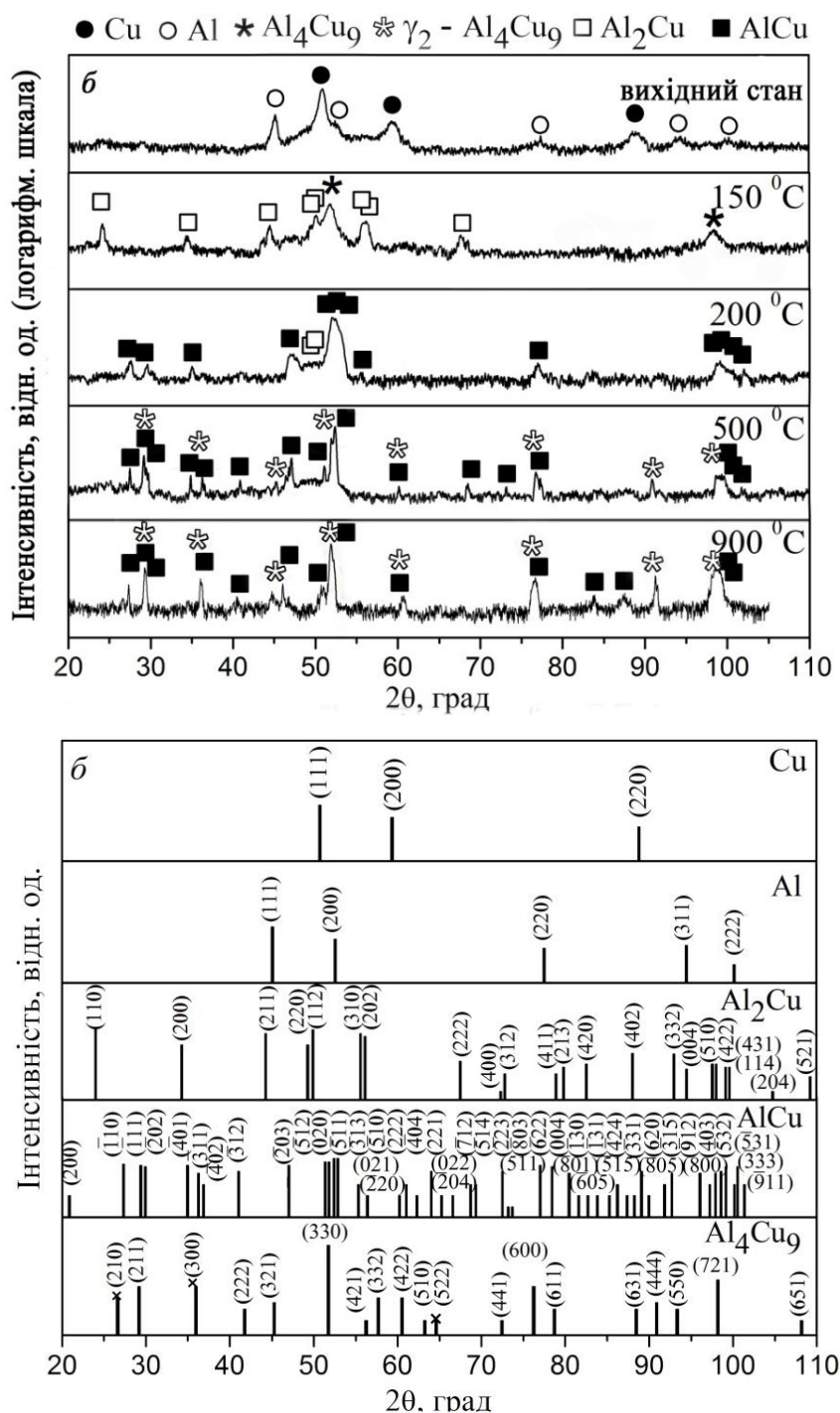


Рис. 4.3 Дифрактограми фольг Al/Cu складу, близького до рівноважної області існування Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази (80 ваг. % Cu), з періодом 30 нм до та після відпалів (а) і штрих-діаграми інтенсивностей від фаз, наведених у базах (б).

#### 4.2. Формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ та ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$ фаз

На спектрах ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$  БФ  $\text{Al}/\text{Cu}$  із вмістом міді 33 і 80 ваг. % після відпалу при температурі  $150^\circ\text{C}$  впродовж 30 хвилин (рис. 4.4.) спостерігаються п'ять основних сигналів, що відповідають різному оточенню атомів  $\text{Al}$  у кристалічній ґратці. Із рис. 4.4 очевидно, що для зразків БФ  $\text{Al}/\text{Cu}$  евтектичного складу після відпалу наявні сигнали із  $\delta$  в околі 1600, 1400, 1000 та 500, 55 та 0 м.ч що відповідають металевому  $\text{Al}$  та фазам  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_6$ . Для зразків БФ  $\text{Al}/\text{Cu}$  із вмістом міді 80 ваг. % після відпалу спостерігаються сигнали із  $\delta = 1808$ , 1453, 1057 та 614, 55 та 0 м.ч., що також підтверджує присутність металевому  $\text{Al}$  та фаз  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  та оксидів. Слід відмітити, що зсув сигналу від  $\text{Al}$  може свідчити як про зменшення розміру структурних елементів так і можливість формуванням пересичених твердих розчинів  $\text{Al}(\text{Cu})$  або  $\text{Cu}(\text{Al})$ . Зміну співвідношення інтенсивностей сигналів в околі 1000 та 500 від метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  можна пояснити різною об'ємною часткою цих фаз і зміною ступені їх впорядкування [47, 48].

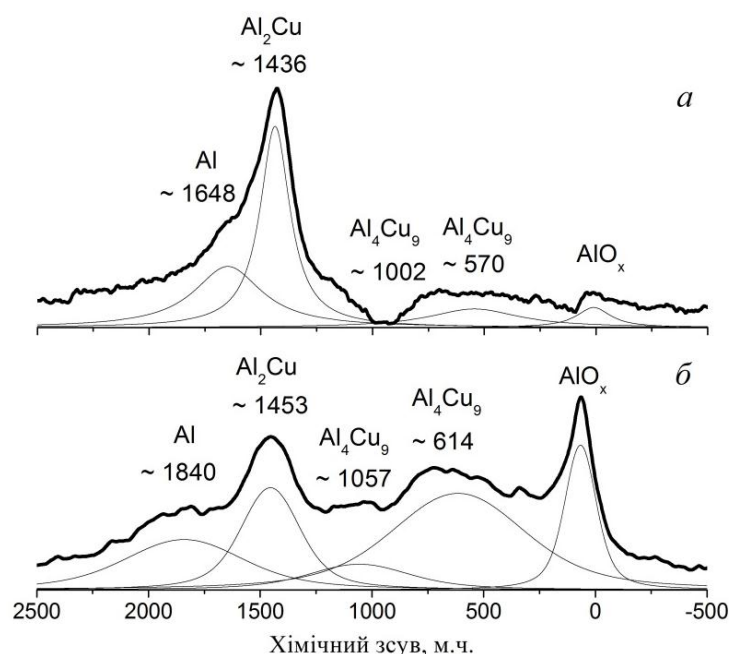


Рис. 4.4 Спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  БФ  $\text{Al}/\text{Cu}$  із вмістом міді 33 (а) і 80 ваг. % (б) після відпалу при температурі  $150^\circ\text{C}$  впродовж 30 хвилин.



### 4.3. Термічна стабільність та реакційна здатність багатошарових фольг

На рис. 4.5 представлені ДСК криві від БФ Al/Cu із вмістом міді 33 і 80 ваг. % в температурному інтервалі 30 – 530 °С. Слід відмітити, що дослідження БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг. % не виявили жодних теплових ефектів при температурах вище 500 °С, тому приведені дані лише до температури 530 °С для кращого співставлення із зразками евтектичного складу. Для БФ Al/Cu із вмістом міді 33 ваг. % виявлено один екзотермічний пік в інтервалі температур 120 – 220 °С (із максимумом при 181,7 °С). На відміну від цього, для БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг. % в температурному інтервалі 143 – 248 °С виявлено два близькі екзотермічні піки при температурах 181,7 і 213,6 °С, що перекриваються. У співставленні з результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.2 і 4.3), ЯМР (рис. 4.4) та високотемпературного рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.6) можна зробити висновок, що пік із максимумом при 181,7 °С відповідає утворенню метастабільної неупорядкованої  $Al_4Cu_9$  і нестехіометричної  $Al_2Cu_{1-x}$  ( $0,012 < x < 0,059$ ) фаз, а пік при 213,6 °С – моноклінній AlCu фазі. Слід також відмітити, що перший пік є асиметричним із плечем з боку нижчих температур. Зважаючи на це, можна передбачити можливість двохстадійності цього перетворення. Порівнюючи величини виділеного тепла, можна відмітити, що БФ із більшим вмістом міді характеризуються найбільшою реакційною здатністю (до 236,8 Дж/г) порівняно із БФ евтектичного складу (193,4 Дж/г). Цікавим фактом є те, що подібні інтервали перетворень було виявлено для БФ Al/Cu евтектичного складу із періодом 600 нм у авторських роботах [179, 180].

Із літератури відомо, що після відпалів МЛ порошоків близького до евтектичного складу Al – 25 ат.% Cu спостерігались екзотермічні реакції в температурному інтервалі 100 - 200 °С і 300 – 500 °С, [40]. Окрім того у роботі [50] показано можливість формування нестехіометричної  $Al_{4+x}Cu_9$  у широкому концентраційному діапазоні, яка може конкурувати із формуванням ЗГП II,  $\theta'$  та  $\theta$  фаз у матеріалах після ПД на основі сплавів Al-Cu із більшим вмістом Al. Співставляючи ці дані із наведеними вище, можна припустити, що у першому

температурному інтервалі 120 – 280 °С окрім метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази у досліджених БФ Al/Cu обох композицій існує можливість утворення «проміжної» ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази. Цікавим фактом є те, що інтервал температур 223 – 242 °С у випадку сплавів Al-Cu із вмістом 4,5 і 5,6 ваг. % міді є інтервалом утворення ЗГП і  $\theta'$ -фази, об'ємна частка яких із зростанням температури від 300 до 500 °С зменшуються і спостерігається виділення стабільної  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази [183]. В той же час відомим фактом є те, що для дифузійних пар і БФ Al/Cu, отриманих різними методами, фазові перетворення проходять в інтервалі 110 - 163 °С, причому першою формується фаза  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  (таблиця 1.4, рис. 1.1), а із збільшенням температури або часу витримки – більш збагачені міддю фази  $\eta$ -AlCu,  $\zeta$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_3$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\alpha_2$ -AlCu<sub>3</sub> [95-99]. Тому, присутність малоінтенсивних екзотермічних піків в температурному інтервалі 300 – 500 °С для БФ Al/Cu обох композицій (рис.4.5в,г) може бути пов'язана як з перетворенням метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази у стабільну ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$ , так і з перетворенням проміжної нестехіометричної  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$  ( $0,012 < x < 0,059$ ) фази у стабільну  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , що потребує додаткових експериментальних досліджень.

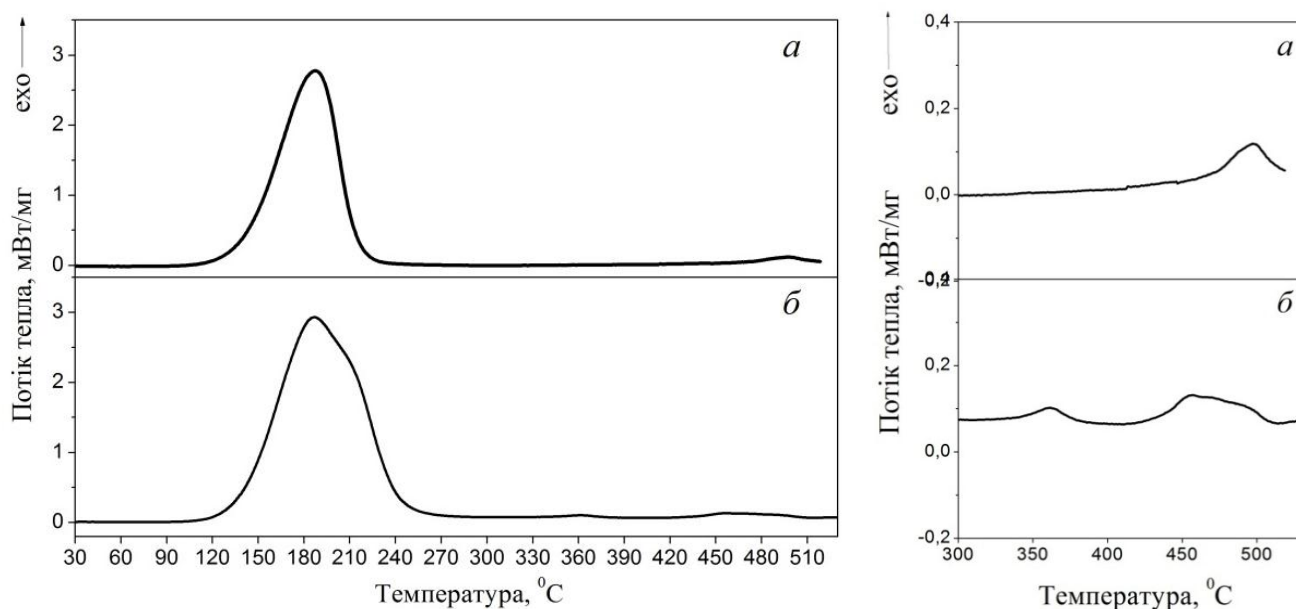


Рис. 4.5 ДСК БФ Al/Cu із вмістом міді 33 (а) і 80 ваг. % (б). Збільшені фрагменти ДСК відповідних зразків (в, г).

Для уточнення послідовності фазоутворення були проведені додаткові рентгеноструктурні дослідження БФ Al/Cu після ізотермічних відпалів в інтервалі температур 120 – 200 °С (рис. 4.7) та ізохронних відпалів тривалістю до 3,5 годин при температурі 150 °С (рис. 4.8). Із рис. 4.7 видно, що після відпалу при 120 °С спостерігаються піки (110) та (310), (202) від ОЦТ-  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази, а пік при кутах  $2\theta = 51,76^\circ$  від ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази відсутній. Із збільшенням температури до 140 °С відносна інтенсивність і кількість піків від ОЦТ-  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази збільшується, поряд із тим справа від піку міді (111) з'являється плече. При температурі 150 °С на рентгенівській дифрактограмі спостерігаються піки від Al, ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази та пік при  $2\theta = 51,76^\circ$ , що відповідає метастабільній неупорядкованій ОЦК-  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазі. За результатами рентгеноструктурних досліджень БФ Al/Cu евтектичного складу після ізохронних відпалів при 150 °С (рис. 4.8) видно, що із збільшенням часу відпалу від 30 хвилин до 3,5 годин спостерігається зміна відносних інтенсивностей піків ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  та ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фаз. Таким чином, формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаз є взаємо пов'язаним, але однозначно зробити висновок про їх паралельне утворення, або формування однієї на основі іншої досить важко і потребує додаткових досліджень.

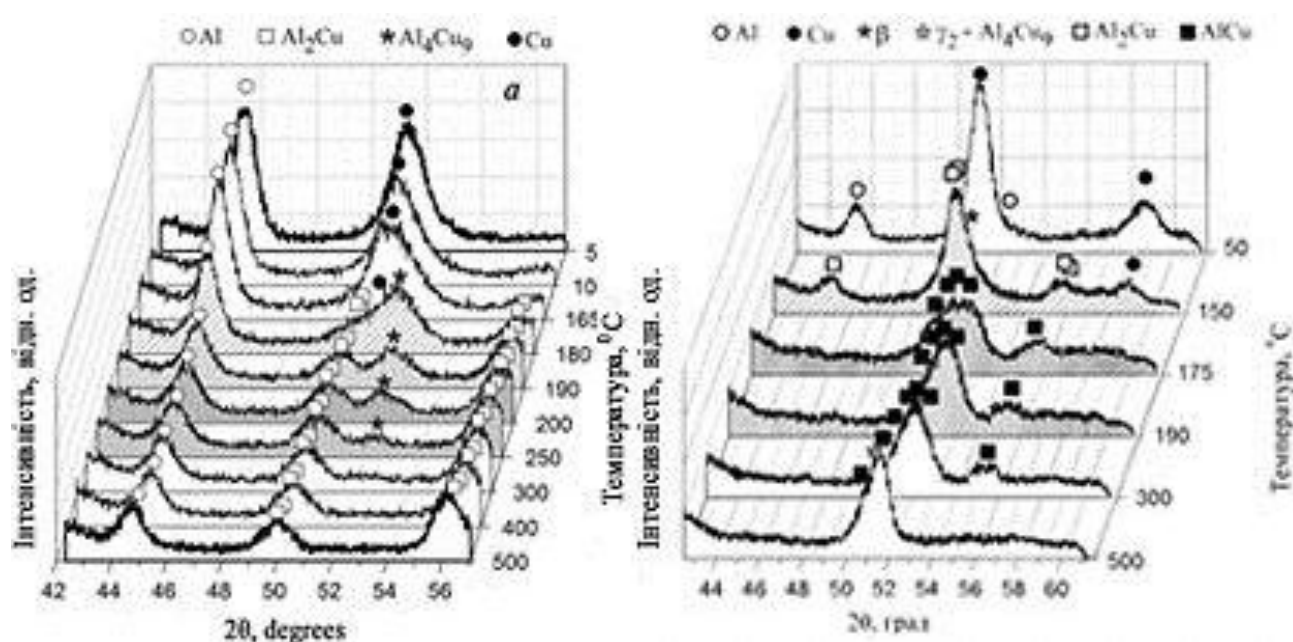


Рис. 4.6 Фрагменти дифрактограм БФ Al/Cu із вмістом міді 33 (а) і 80 ваг. % (б), зняті в процесі неперервного нагріву до 500 °С

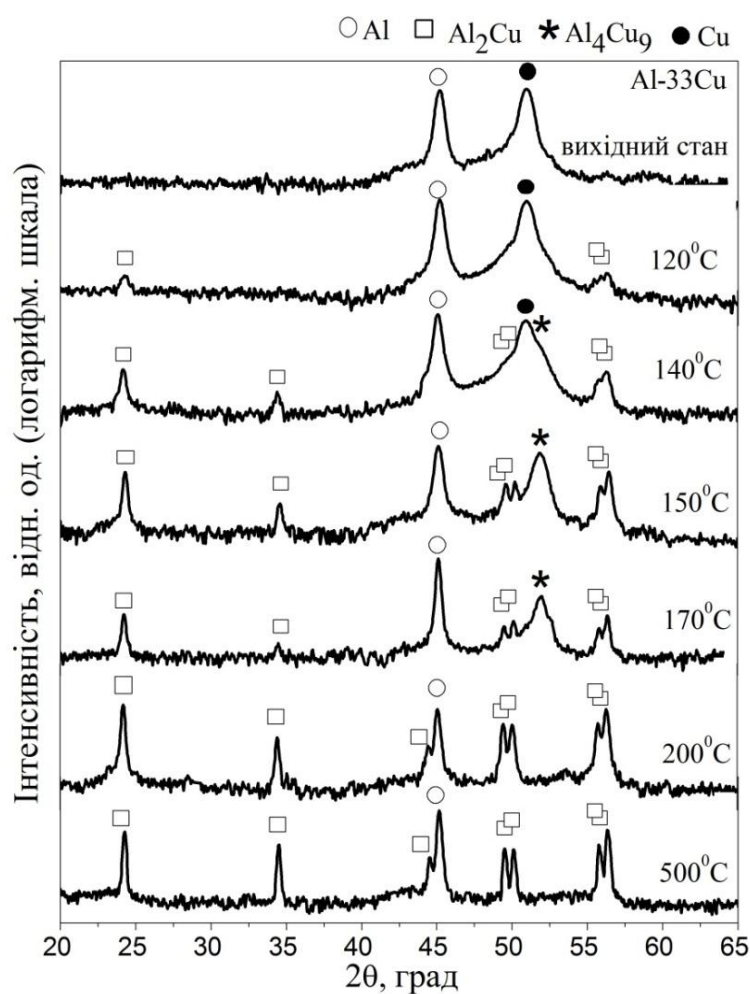


Рис. 4.7 Фрагменти дифрактограм БФ Al/Cu із вмістом міді 33 ваг.% після відпалів

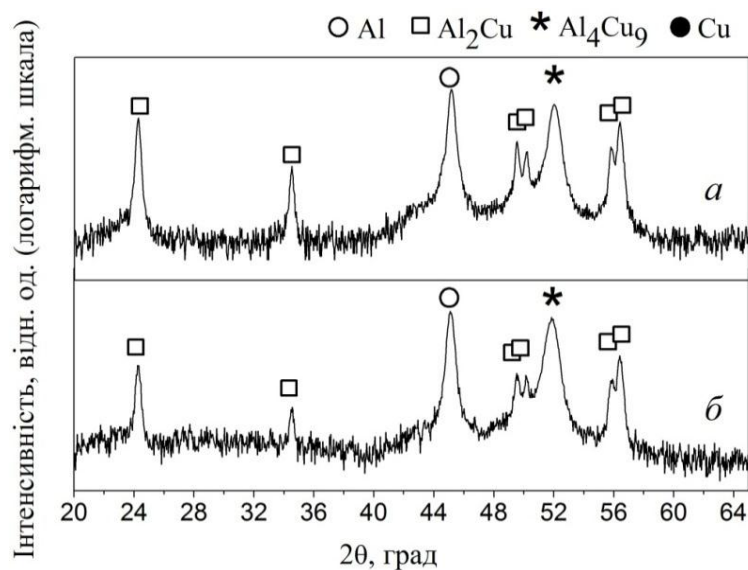


Рис. 4.8 Фрагменти дифрактограм БФ Al/Cu із вмістом міді 33 ваг.% після ізохронних відпалів при температурі 150 °С тривалістю 30 хвилини (а) і 3,5 години (б)

#### 4.4. Кристалографічні характеристики багатошарових фольг

Формування проміжних метастабільних фаз, нехарактерних для даного співвідношення компонентів, після відпалів БФ Al/Cu різних композицій може бути наслідком асиметрії дифузійних потоків атомів Al та Cu і наявності великої кількості дефектів (міжфазних границь або вакансій). Зокрема у літературі в роботі [184] відмічали можливість формування невпорядкованої ОЦК-фази у дифузійних парах Al/Cu товщиною  $\sim 2$  мкм на основі пересичених твердих розчинів на границі в результаті взаємної дифузії за участі атомів Cu і Al (зернограничної) та вакансій. В той же час автори роботи [110] спостерігали одностадійне формування ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази в покриттях, отриманих методом хімічного осадження, за рахунок суттєвої модифікації поверхні.

За положеннями піків Al (111), (200), (220), (311) та (222) розраховано параметр ґратки Al та вміст міді у твердому розчині Al(Cu) для зразків БФ Al-33Cu періоду 60 нм (таблиця 4.1.). Встановлено, що у вихідному стані параметр ґратки був 0,4043 нм і відповідав концентрації пересиченого твердого розчину Al(Cu)  $\sim 3,63$  ат. % (8 ваг. %) Cu. Саме у цьому температурному інтервалі спостерігається початок фазоутворення за рахунок розпаду пересиченого твердого розчину Al(Cu). Відпал в температурному інтервалі 120 -150 °C приводить до поступового збільшення параметру ґратки від 0,4047 до 0,4049 нм із зменшенням вмісту міді від 1,44 до 0 ат. % (3,5 ваг. %) у твердому розчині Al(Cu). Збільшення температури відпалу до 200 - 500 °C приводить до зростання параметру ґратки до 0,4048-0,4047 нм, що відповідає концентрації Cu  $\sim 0,44 - 0,88$  % ат. ( $\sim 1,55$  ваг.%) у твердому розчині Al(Cu).

За уширенням цих же піків визначено середний розмір кристалітів ( $D$ ) і величину мікроспотворень ( $\epsilon$ ) ґратки. Із табл. 4.1 видно, що значення  $D$  і  $\epsilon$  змінюється від 48 до 128 нм і від 0,79 до 0,27%, відповідно. Слід відмітити, що така залежність свідчить про формування пересиченого твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді  $\sim 3,63$  ат. % і наявність внутрішніх напружень у фольгах Al/Cu евтектичного складу періоду 60 нм, які зникають із відпалом.

Таблиця 4.1 Кристалографічні характеристики багатошарових фольг Al/Cu

Зразок	Температура відпалу, °C	$a_{Al}$ , нм $\pm 0,0001$	$c_{Cu}$ , %ат. $\pm 0,5$	$a_{Cu}$ , нм $\pm 0,0001$	$c_{Al}$ , %ат. $\pm 0,5$	$D$ , нм $\pm 10$	$\varepsilon$ , % $\pm 0,01$
БФ Al- 33Cu періоду 60 нм	вихідний стан	0,404	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

#### 4.5. Текстурний аналіз багатошарових фольг

На рис. 4.9. представлені результати рентгеноструктурного аналізу БФ Al/Cu із вмістом міді 33 ваг.% періоду 60 нм після відпалу при 150 °C впродовж 30 хвилин у вигляді фольги і її порошку. Очевидно, що на дифрактограмі зразку порошку із подрібненої фольги окрім піку при 51,76°, спостерігаються піки при 76,19 та 98,01°, що відповідають метастабільній неупорядкованій ОЦК-фазі  $Al_4Cu_9$ . На відміну від цього у зразку у вигляді фольги присутній лише один пік при 51,76° від метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази  $Al_4Cu_9$ , що свідчить про наявність кристалографічної текстури.

На рис. 4.10 наведено ідеалізовані положення полюсів  $\{001\}$  ОЦК-фази для кожного із 24 варіантів можливих орієнтаційних співвідношень Курдюмова-Закса між ГЦК Al і ОЦК- $Al_4Cu_9$  фазою (табл.4.2), нанесені на стереографічну проекцію  $\{111\}$  ГЦК-гратки взяті із літератури [122, 123, 185, 186] у співставленні із ППФ  $\{001\}$  для ОЦК- $Al_4Cu_9$  фази після відпалу при 150°C БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг.% Cu періоду 30 нм. Очевидно, що найбільш імовірними варіантами у нашому випадку є  $(111)_{ГЦК} // (110)_{ОЦК} : [-1-10]_{ГЦК} // [-1-11]_{ОЦК}, [-10-1]_{ГЦК} // [-111]_{ОЦК}, [-10-1]_{ГЦК} // [-$

$11\bar{1}]_{\text{ОЦК}}, [01\bar{1}]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}, [01\bar{1}]_{\text{ГЦК}} // [-11\bar{1}]_{\text{ОЦК}}, (-111)_{\text{ГЦК}} // (110)_{\text{ОЦК}}; [-101]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}, [-101]_{\text{ГЦК}} // [-11\bar{1}]_{\text{ОЦК}}, [011]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}, [011]_{\text{ГЦК}} // [-11\bar{1}]_{\text{ОЦК}}.$

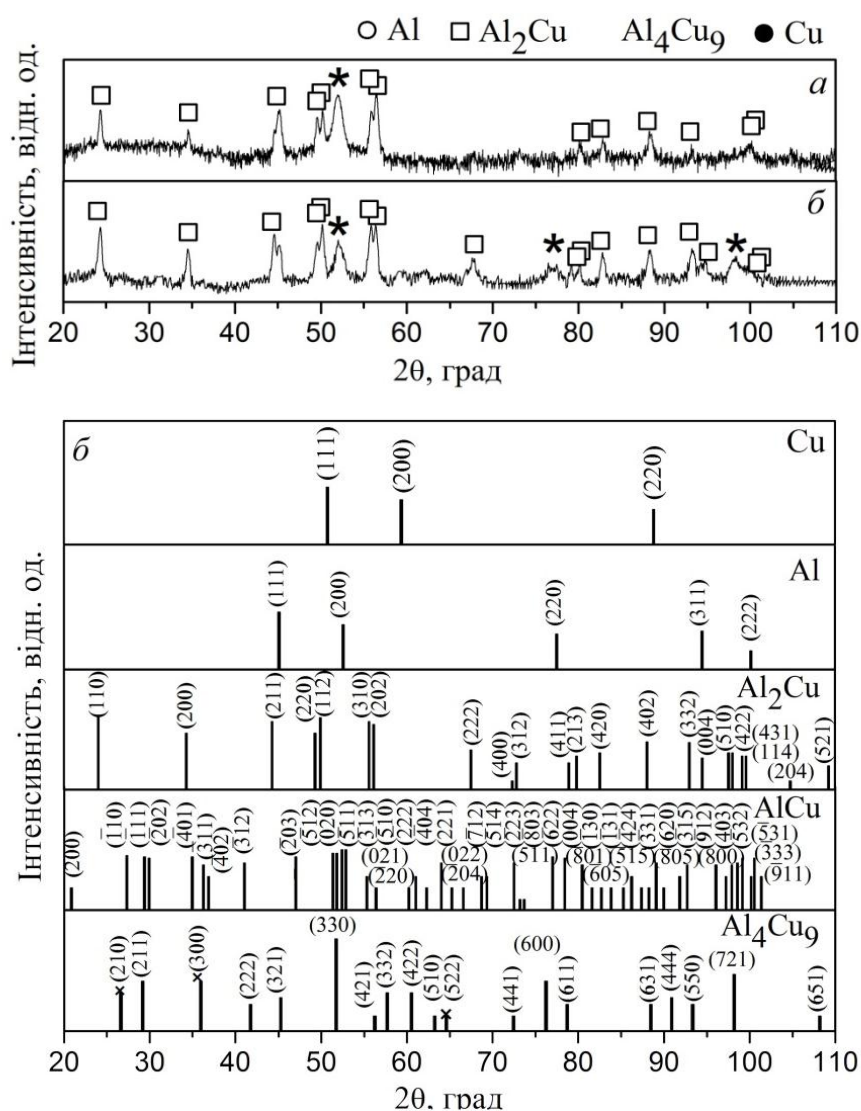


Рис. 4.9 Порівняльні дифрактограми БФ Al/Cu із вмістом міді 33 ваг.% після відпалу при 150 °C впродовж 30 хвилин у вигляді фольги (а) і її порошку (б). Штрих-діаграми інтенсивностей від фаз, наведених у базах (в)

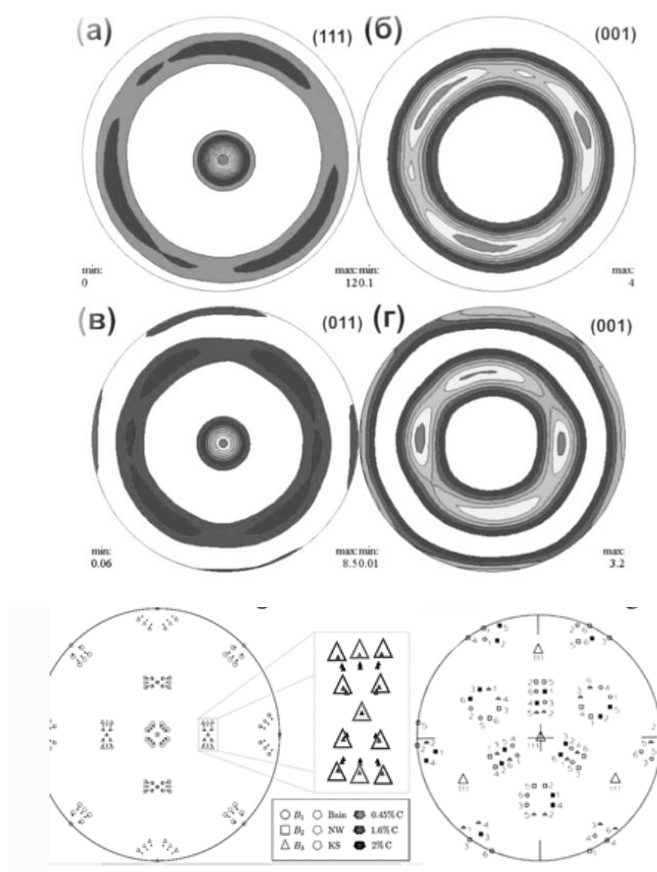


Рис. 4.10 ППФ  $\{001\}$  для ОЦК фази після відпалу при  $150^\circ\text{C}$  БФ із вмістом міді 80 ваг. % Си періоду 30 нм. Стереографічна проекція, що показує положення полюсів  $\{001\}$  ОЦК-фази для кожного із 24 варіантів орієнтаційних співвідношень Курдюмова-Закса між ГЦК і ОЦК-гратками відповідно до робіт [122] (в), [185] (г)

Таблиця 4.2 24 можливі варіанти орієнтаційних співвідношень Курдюмова-Закса між ГЦК і ОЦК кристалами [122, 123, 185, 186]

$\square$ (111) <sub>ГЦК</sub>    (110) <sub>ОЦК</sub>	$\circ$ (-111) <sub>ГЦК</sub>    (110) <sub>ОЦК</sub>	$\blacksquare$ (1-11) <sub>ГЦК</sub>    (110) <sub>ОЦК</sub>	$\triangle$ (1-11) <sub>ГЦК</sub>    (110) <sub>ОЦК</sub>
$[-101]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-1-10]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-101]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[011]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;
$[-101]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-1-10]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-101]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[011]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;
$[-110]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-10-11]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[011]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-110]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;
$[-110]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-10-11]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[011]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[-110]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;
$[01-1]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[01-1]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[110]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[101]_{\text{ГЦК}} \parallel [-111]_{\text{ОЦК}}$ ;
$[01-1]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[01-1]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[110]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;	$[101]_{\text{ГЦК}} \parallel [-11-1]_{\text{ОЦК}}$ ;



## 4.6. Механічні властивості багатошарових фольг.

Результати вимірювань мікротвердості ( $H_{\mu}$ ), модуля Юнга ( $E$ ) і коефіцієнту пластичності ( $\delta_{pl}$ ) БФ різного складу наведені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 Механічні властивості БФ Al/Cu/C

Зразок	Фазовий склад, об. %	$H_{ПС}$ , ГПа	$E_{ПС}$ , ГПа	$H_{EXP}$ , ГПа	$E_{EXP}$ , ГПа	$\delta_{пл.}$ $\pm 0,0$
Al-33Cu Сплав	59 Al + 41 Al <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + 24 Al <sub>2</sub> Cu	3,2	80	5,6	147	0,74
БФ Al-33Cu (200 °C)	61 Al + 39 Al <sub>2</sub> Cu	1,6	91	5,3	136	0,74
БФ Al-33Cu (500 °C)	55 Al + 45 Al <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + 45 Al <sub>2</sub> Cu	4,9	80	5,3	147	0,73
БФ Al-80Cu (200 °C)	10 Al <sub>2</sub> Cu + 90 AlCu	10,3	183	6,8	177	0,73
БФ Al-80Cu (500 °C)	9 AlCu + 91 $\gamma_2$ -Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	10,6	176	4,5	131	0,73

Із табл. 4.3 очевидно, що найвищі значення мікротвердості (модулю Юнга) до 5,6 ГПа ( $E = 147$  ГПа) і 6,8 ГПа ( $E = 177$  ГПа) із прийнятною пластичністю до 0,73-0,74 спостерігаються у зразках БФ Al/Cu евтектичного складу Al-33Cu після відпалу при 150 °С та Al-80Cu після відпалу при 200 °С, відповідно. Зміцнення таких багат шарових композитів обумовлене модифікацією їх структурно-фазового стану і відповідною дією декількох механізмів зміцнення: (1) за рахунок формування високодисперсних включень інтерметалевих фаз (рис.4.1); (2) формуванням міцних фаз AlCu, Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> [58, 169], а також присутністю впорядкованої  $\gamma_2$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> у вигляді надструктури D8<sub>3</sub> [167].

Значення мікротвердості і модулю Юнга для БФ обох композицій були також розраховані за правилом сумішей (ПС), приведеному у попередньому розділі 3. Із таблиці 4.3 видно, що для БФ Al-33Cu і Al-80Cu значення  $H_{MEXP}$  і  $E_{EXP}$  до  $H_{ПС}$  і  $E_{ПС}$ , – відрізняються від експериментальних результатів для всіх зразків. Основними факторами, які обумовлюють таке відхилення від ПС у випадку БФ може бути суттєва модифікація мікроструктури, а також те, що для розрахунку були використані значення  $H$  і  $E$  рівноважної ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази, яка спостерігалась у сплавах та дифузійних парах. Слід також відмітити, що у вихідному стані та після відпалів рівень мікротвердості і модулю Юнга БФ евтектичного складу (Al-33Cu) був від 2,4 до 2,9 раз більше, ніж для сплаву цього складу. Коефіцієнт пластичності ( $\delta_{pl}$ ) від 0,73 до 0,79 для зразків БФ Al/Cu може бути обумовлений зменшенням об'ємної частки Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> і AlCu фаз.

#### Висновки до розділу 4

1. Виявлено, що у зразках фольг Al/Cu із вмістом міді 33 і 80 ваг.% (періоду 60 і 30 нм) після відпалу при температурі 150 °С спостерігається формування метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази разом із фазою нижчої симетрії ОЦТ  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.

2. Нагрів БФ Al/Cu при температурі 500 °C приводить до формування фазового складу, близького до рівноважного: Al + Al<sub>2</sub>Cu у зразках евтектичного складу, η<sub>2</sub>-AlCu + γ<sub>2</sub>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> у зразках із вмістом міді 80 ваг. %. У БФ із вмістом міді 33 ваг. % після відпалів при температурах вище 250-280 °C метастабільна неупорядкована ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фаза розпадається, а у БФ із вмістом міді 80 ваг. % після відпалів при температурі вище 500 °C спостерігається її впорядкування у γ<sub>2</sub>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазу (структурного типу D8<sub>3</sub>).
3. На прикладі БФ Al/Cu евтектичного складу показано, що після відпалів в температурному інтервалі 120 – 500 °C фазоутворення відбувається із пересиченого твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді до 3,63 ат. % (8 ваг.%) у вихідному стані. Вищезазначене та наявність мікроступорень ґратки 0,79 – 0,82 %, орієнтаційних співвідношень між кристалітами вихідної ГЦК і кінцевої ОЦК метастабільної неупорядкованої Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази (111)<sub>ГЦК</sub>/(110)<sub>ОЦК</sub> після відпалів, а також швидкість перетворення свідчить про зсувний механізм ГЦК → ОЦК перетворення.
4. Встановлено, що формування метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> і ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu фаз сприяє зростанню мікротвердості (H<sub>М</sub>) до 5,6 ГПа (E = 148 ГПа) у БФ із вмістом міді 33 ваг. % та до 5,3 ГПа (E = 147 ГПа) у БФ із вмістом міді 80 ваг. %. Найбільша H<sub>М</sub> до 6,8 ГПа (E = 177 ГПа) із коефіцієнтом пластичності 0,73 спостерігається у БФ Al - 80 ваг. %. Cu після відпалу при 200 °C. Показно, що механічні властивості БФ обумовлені зернограничним і дисперсійним механізмом зміцнення.
5. БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг.% характеризуються найбільшою реакційною здатністю (до 236,8 Дж/г) порівняно із БФ Al/Cu евтектичного складу (193,4 Дж/г).

## РОЗДІЛ 5

### СТРУКТУРА ІНТЕРМЕТАЛЕВИХ ФАЗ ТА МОЖЛИВІ МОДЕЛІ ПЕРЕТВОРЕНЬ

#### 5. 1. Структура метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ інтерметалевої фази

За результатами експериментальних досліджень, наведеними у попередніх експериментальних розділах 3 і 4, порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ та багат шарових фольг Al/Cu після відпалів показано можливість утворення метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази. Ці результати відрізняються від роботи Бессона та ін. [40], де структура метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази була представлена лише у вигляді впорядкованої  $3 \times 3 \times 3$  надгратки, що складається із декількох ґраток CsCl типу з двома вакансіями, жодних надструктурних (210), (300), (522) піків, присутність яких пов'язують ОЦК-ґраткою  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази із структурним типом  $D8_3$  [15], не було виявлено. Додатковим фактом, що засвідчує про неупорядкованість метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази, є результати ЯМР. Відповідно до Лі та Катопаді та ін. [44, 49], які відмічали, що дана метастабільна фаза може формуватись у вигляді неупорядкованої ОЦК-фази (структурного типу  $A2$ ), а елементарні ґратки  $\eta_2$ ,  $\varepsilon_2$  та  $\gamma_1$  фаз є спорідненими із неупорядкованою  $\beta$ -фазою з ОЦК ґраткою ( $a = 0,2951$  нм), оскільки їх можна побудувати на її основі (рис. 1.16). На порівняльних дифрактограмах від порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ впродовж 8 годин та після відпалів БФ Al/Cu із вмістом міді 33 і 80 ваг. % при  $150^\circ\text{C}$  (рис. 3.7, рис. 4.2 та 4.3) піки при значеннях кута  $2\theta$ , рівних  $51,67$ ,  $76,19$  та  $98,01^\circ$ , відповідають пікам (330), (600) та (721) ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази ( $a = 0,8707$  нм, JCPDS\_PDF 24-0003) [16, 23, 40, 43, 47 - 49]. Враховуючи відсутність на експериментальних дифрактограмах будь-яких інших відповідних  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазі піків ( $a = 0,8707$  нм, JCPDS\_PDF 24-0003), ідентифікацію можна проводити співставленням розрахованої дифрактограми. Тому дані дифрактограми було проіндексовані та визначено параметри елементарної ґратки. Виявилось, що ці самі

піки відповідають  $d$  із індексам Міллера (110), (200) і (211) ОЦК-гратки із параметром  $a = 0,2951$  нм, яка є подібною до неупорядкованої  $\beta$  - фази (структурного типу A2) [16 – 19, 147]. Окрім того, за результатами локального хімічного аналізу порошкових композитів після МЛ виявлено, що її усереднений хімічний склад ~60-50 % ат. Al і 40 - 40 % ат. Cu не відповідає рівноважному, а для зразків із вмістом 80 ваг. % Cu – ~62 – 71 ат. % Cu і 29 – 38 % ат. Al є близьким до стехіометрії  $\gamma_2$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази. Цікавим фактом є те, що формування подібної фази спостерігалось у системах Al–Cu–Fe із вмістом міді до 1,5 ат.%, [117, 118]. Зокрема, у роботах [46, 51] відмічалось про можливість формування певної нестехіометричної  $\gamma'$ -фази із вмістом міді 62.5 ат. % Cu у вигляді прекурсору до  $\gamma_1$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> (69 ат. % Cu).

Оскільки відпал при температурі 500 °C МЛ впродовж 8 годин порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C та БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг.% (рис. 3.6 та рис. 4.4) приводить до появи надструктурних (210), (300), (522) піків поряд із основними піками від рівноважної Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази, то робиться висновок про впорядкування у  $\gamma_2$  - Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазу (структурного типу D8<sub>3</sub>). Подібне впорядкування високотемпературної неупорядкованої  $\beta$ -фази (структурного тип A2) у рівноважну  $\gamma$ -фазу спостерігалось у сплавах систем Cu-Zn [119] та Al-Cu [120]. Окрім того відомо, що досить складна за структурою  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фаза є похідною від ОЦК-фази у вигляді надструктури 3×3×3, яку можна представити у вигляді підграток CsCl із двома вакансіями у ній в центрі і вершинах (рис. 5.1в) [41, 119, 120]. В той же час у роботі [120] зазначається про можливість прямого перетворення A2→D8<sub>3</sub> в концентраційній області 68 і 82 ат. % Cu у сплавах Al-Cu із дефектною структурою. Оскільки за експериментальними результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.6 і 3.22) спостерігається одночасна поява надструктурних рефлексів (210), (300) і (522) і основних піків від рівноважної Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази при температурах від 500 °C і вище, що свідчать про появу ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази (пр. гр.  $P-43m$ , структурного типу D8<sub>3</sub>) [15] разом із основними піками від  $\gamma_2$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази, то робиться припущення про можливість прямого перетворення A2→D8<sub>3</sub>.

Використовуючи відомості про симетрію та параметри ґратки, з використанням наведеного у розд. 2 методом побудовано елементарні ґратки і

відповідні рентгенівські дифрактограми метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази (структурний тип A2, пр. група  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 0,2951$  нм, рис. 5.1) та стабільної  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази (структурний тип D8<sub>3</sub>, пр. група  $P-43m$ ,  $a = 0,870230$  нм, табл. 5.2 та рис. 5.2).

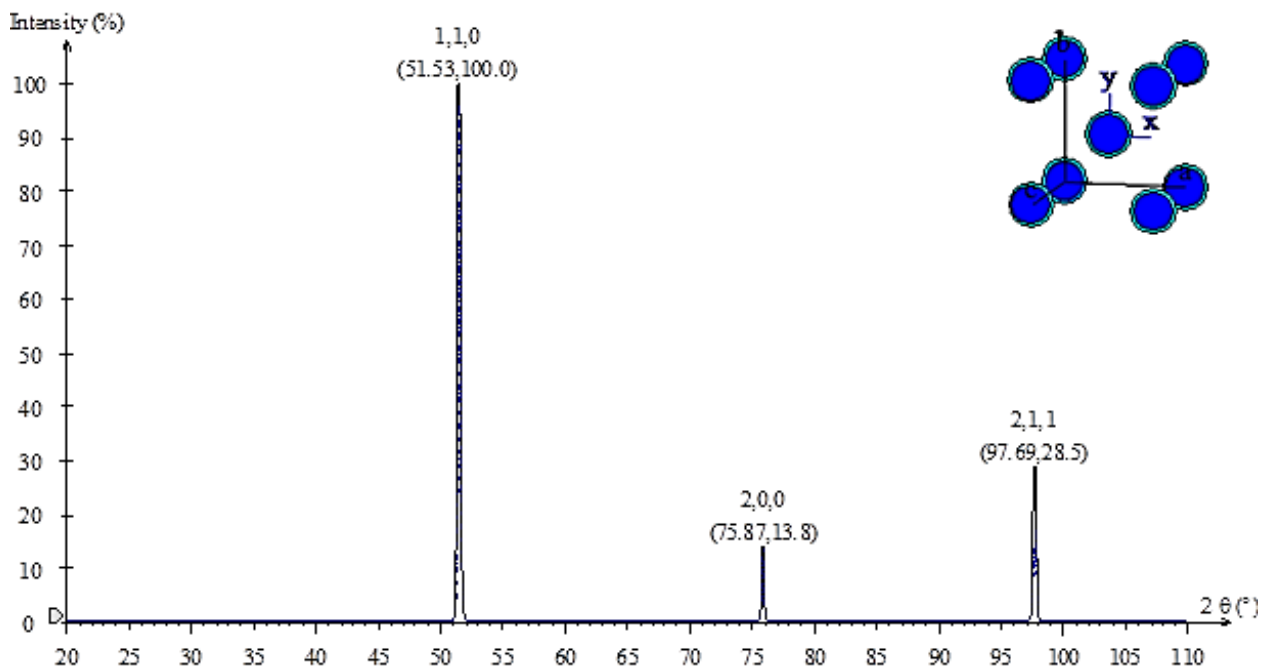


Рис. 5.1 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма ( $\text{CoK}_\alpha$ -випромінювання) метастабільної неупорядкованої ОЦК-  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази

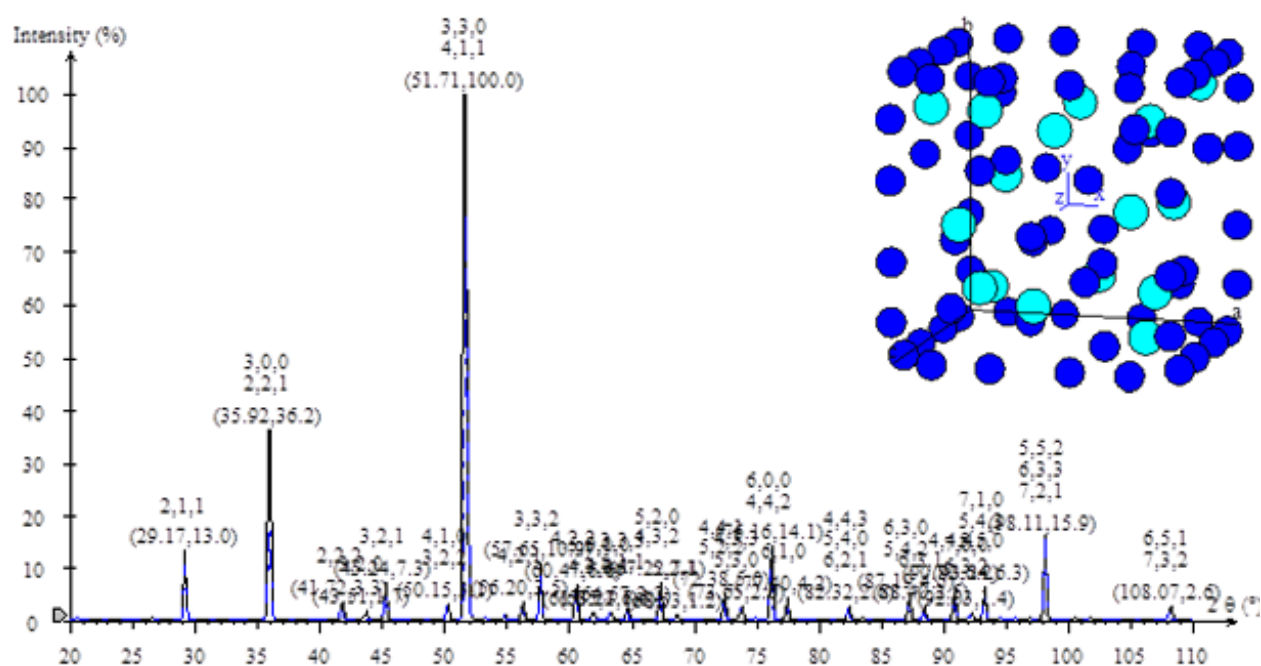


Рис. 5.2 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма ( $\text{CoK}_\alpha$ -випромінювання)  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази, відповідно до робіт [21, 187]

Таблиця 5.1 Структурні характеристики метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази

Назва фази	Неупорядкована $Al_4Cu_9$					
Тип ґратки	I					
Просторова група	$Im\bar{3}m$					
Номер просторової групи	229					
Прототип	W					
Символ Пірсона	cI2					
Структурний тип	A2					
Параметри ґратки	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$
	0.2951	0.2951	0.2951	90.0000	90.0000	90.0000
Об'єм ґратки $V, \text{нм}^3$	0.02464					
Координати атомів	Елемент	x	Y	Z	R	Occ
	Cu	0,5	0,5	0,5	1,57	0,5
	Al	0,5	0,5	0,5	1,82	0,5
	Al	0	0	0	1,82	0,5
	Cu	0	0	0	1,57	0,5

Таблиця 5.2 Структурні характеристики  $\gamma_2$ - $Al_4Cu_9$  фази

Назва фази	$Al_4Cu_9$					
Тип ґратки	P					
Просторова група	$P\bar{4}3m$					
Номер просторової групи	215					
Прототип	$Al_4Cu_9$					
Символ Пірсона	cP52					
Структурний тип	D8 <sub>3</sub>					
Параметри ґратки	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$
	0,8702	0,8702	0,8702	90,000	90,000	90,000
Об'єм ґратки $V, \text{нм}^3$	0,65902					

Продовж табл. 5.2

Координати атомів	Елемент	X	Y	Z	R	Occ
	Al	0,1144	0,1144	0,1144	1,82	1,00
	Cu	-0,1690	-0,1690	-0,16900	1,57	1,00
	Cu	0,3565	0	0	1,57	1,00
	Cu	0,3142	0,3142	0,0333	1,57	1,00
	Cu	0,6046	0,6046	0,6046	1,57	1,00
	Cu	0,3248	0,3248	0,3248	1,57	1,00
	Cu	0,8554	0	0	1,57	1,00
	Al	0,8108	0,8108	0,5367	1,82	1,00

Зважаючи на співпадіння результатів моделювання із експериментальними (рис. 3.1, 3.2, 3.7 і рис. 4.3 і 4.4), формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази та її впорядкування у стабільну  $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  фазу є обґрунтованим і можливим.

## 5.2. Структура проміжної і стабільної ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$ фази

Відповідно до результатів, наведених у попередніх експериментальних розділах 3 і 4, було зафіксовано формування метастабільної неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази за участі фази нижчої симетрії ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ і БФ Al/Cu після відповідних ТО. Про участь ОЦТ-фази у ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК/ОЦТ перетвореннях також відмічалось у літературі в роботах Коматоса та Грімвала [122, 123] для сталей із різним вмістом вуглецю, а також у роботах [40, 95] для порошкових і багатошарових композитів Al/Cu різного хімічного складу. Відповідно до результатів ЯМР (рис. 3.8, 3.9, 4.4), цікавим фактом є те, що ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаза присутня, вірогідніше, у вигляді певної нестехіометричної  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$  фази ( $0,012 < x < 0,059$ ), що може вказувати на її «проміжний» характер. Зокрема, в роботах [12, 124, 125] було показано, що у класичних старіючих сплавах



Al-Cu стабільна інтерметалева ОЦТ-фаза  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu може формуватись через проміжні метастабільні  $\theta'$ - та  $\theta''$ - фази шляхом зсувного ГЦК  $\rightarrow$  ОЦТ перетворення (рис. 1.18).

Методом, наведеним у розд. 2.10, побудовано елементарні ґратки метастабільних  $\theta'$ -фази типу CaF<sub>2</sub> (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0,4041$  нм,  $c = 0,58$  нм, рис. 5.3),  $\theta''$ -фази (пр. гр.  $I-4m2$ ,  $a = 0,4041$ ,  $c = 0,58$  нм, рис. 5.4) та стабільної  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фази (пр. група  $I4/mcm$ ,  $a = 0,6067$  нм,  $c = 0,4877$  нм, рис. 5.5) за даними робіт [14, 187-189] і відповідні теоретичні рентгенівські дифрактограми.

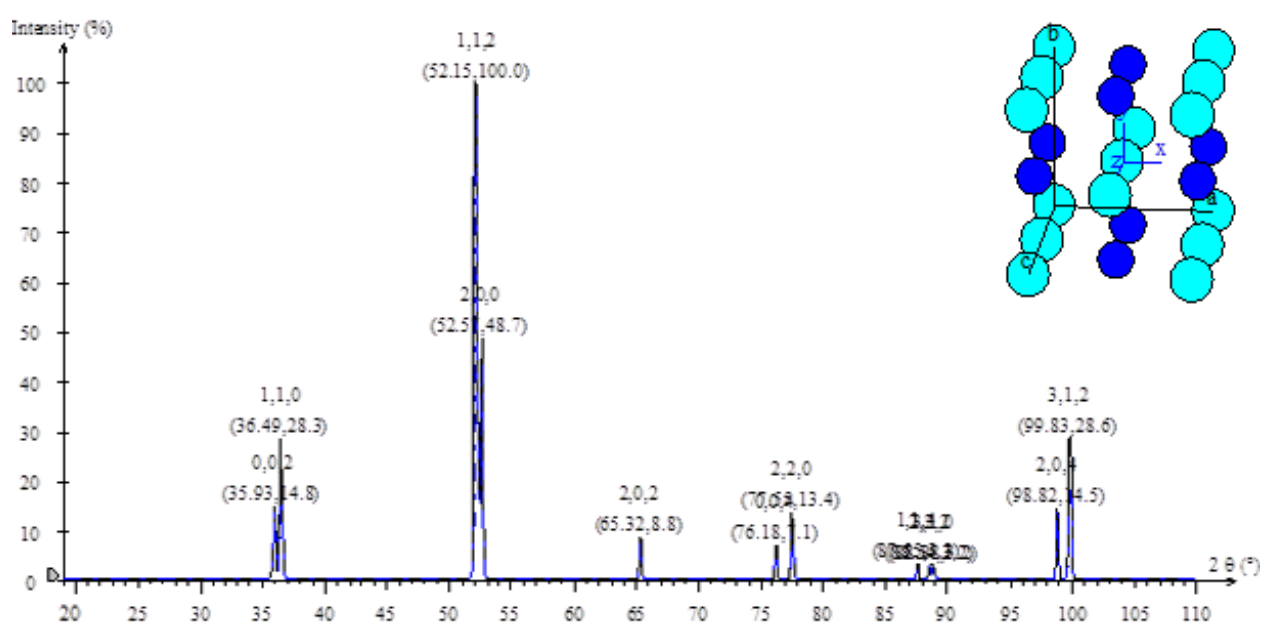


Рис. 5.3 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма (CoK $\alpha$ -випромінювання) метастабільної  $\theta'$ -фази (типу CaF<sub>2</sub>), відповідно до роботи [14]

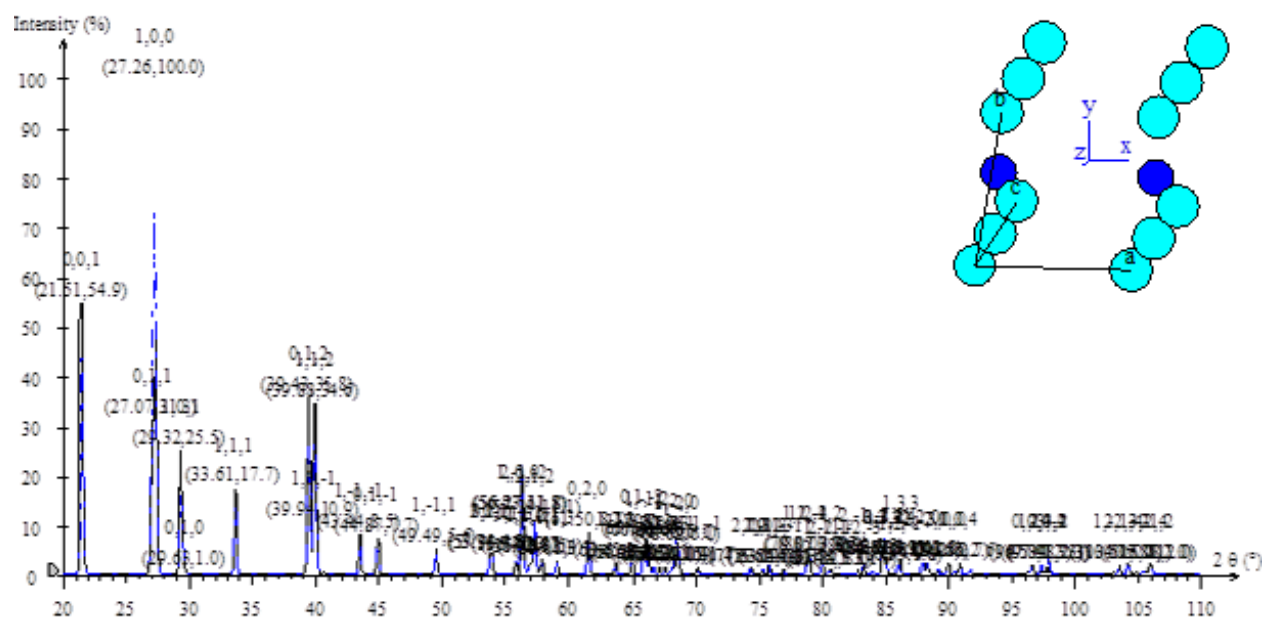


Рис. 5.4 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма ( $\text{CoK}_\alpha$ -випромінювання) метастабільної  $\theta'$ -фази, відповідно до роботи [187]

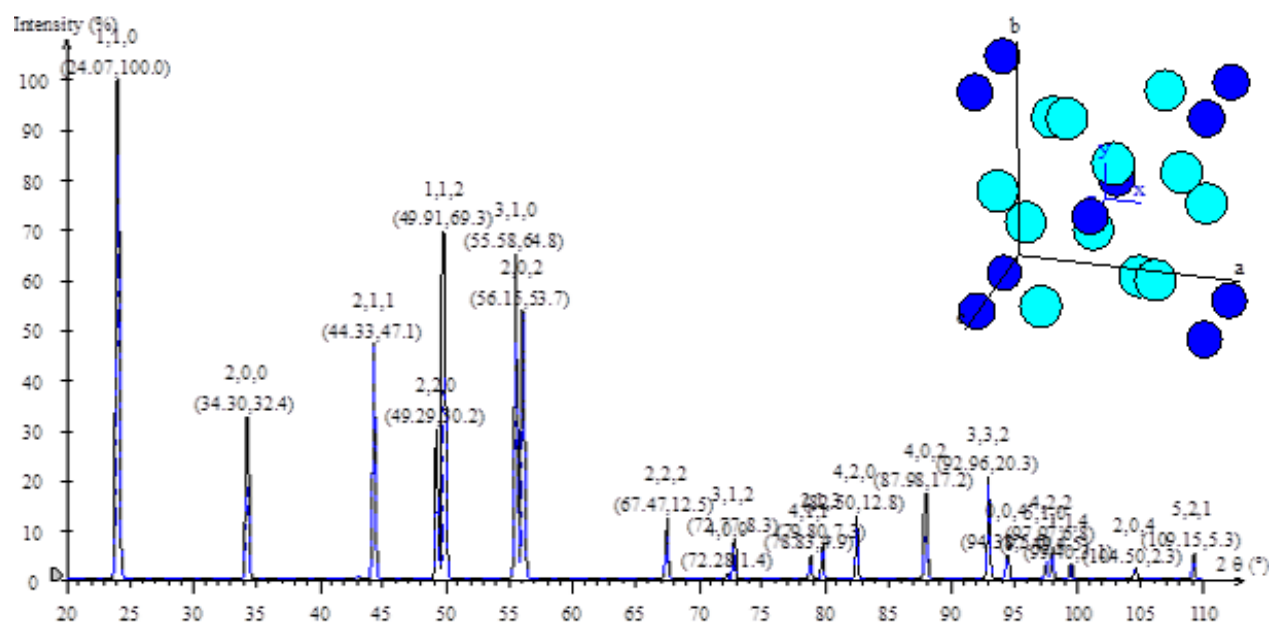


Рис. 5.5 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма ( $\text{CoK}_\alpha$ -випромінювання) стабільної  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Si}$  фази, побудована відповідно до робіт [187-189]

Таблиця 5.3 Структурні характеристики метастабільної  $\theta'$ -фази типу  $\text{CaF}_2$ 

Назва фази	$\theta'$					
Тип ґратки	$\text{CaF}_2$					
Просторова група	$Fm3m$					
Номер просторової групи	225					
Прототип	C1					
Символ Пірсона	cF12					
Структурний тип	$\text{CaF}_2$					
Параметри ґратки	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$
	0,4041	0,4041	0,5800	90,000	90,000	90,000
Об'єм ґратки $V, \text{нм}^3$	0.09467					
Координати атомів	Елемент	X	Y	Z	R	Occ
	Al	0	0	0	1,82	1,00
	Al	0	0	0,5	1,82	1,00
	Al	0,5	0,5	0,5	1,82	1,00
	Al	0,5	0,5	0	1,57	1,00
	Cu	0	0,5	0,25	1,57	1,00
	Cu	0	0,5	0,75	1,57	1,00
	Cu	0,5	0	0,25	1,57	1,00
	Al	0,5	0	0,75	1,57	1,00

Таблиця 5.4 Структурні характеристики метастабільної  $\theta'$ -фази

Назва фази	$\theta'$					
Тип ґратки	I					
Просторова група	$I-4m2$					
Номер просторової групи	119					
Прототип	GaSb					
Символ Пірсона	tI4					
Параметри ґратки	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$

Продовж табл. 5.4

	0.4041	0.4041	0.5800	90.000	90.000	90.000
Об'єм ґратки $V$ , нм <sup>3</sup>	0.07704					
Координати атомів	Елемент	X	Y	Z	R	Occ
	Al	0	0	0	1,82	1,00
	Al	0	0	0,5	1,82	1,00
	Cu	0	0,5	0,25	1,57	1,00

Таблиця 5.5 Структурні характеристики стабільної  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фази

Назва фази	$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu					
Тип ґратки	I					
Просторова група	$I4/mcm$					
Номер просторової групи	140					
Прототип	C16					
Символ Пірсона	tI12					
Параметри ґратки	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$\gamma$ , град
	0,6067	0,6067	0,4877	90,000	90,000	90,000
Об'єм ґратки $V$ , нм <sup>3</sup>	0,17954					
Координати атомів	Елемент	X	Y	Z	R	Occ
	Al	0,1581	0,6581	0	1,82	1,00
	Cu	0	0	0,25	1,57	1,00
	Al	0,8419	0,3419	0	1,82	1,00
	Cu	0	0	0,75	1,57	1,00
	Al	0,3419	0,1581	0	1,82	1,00
	Al	0,6581	0,8419	0	1,82	1,00
	Al	0,8419	0,6581	0,5	1,82	1,00
	Al	0,6581	0,1581	0,5	1,82	1,00
	Al	0,1581	0,3419	0,5	1,82	1,00
	Al	0,3419	0,8419	0,5	1,82	1,00

Продовж. табл. 5.5

	Cu	0,5	0,5	0,75	1,57	1,00
	Cu	0,5	0,5	0,25	1,57	1,00

Із рисунків 5.3, 5.4 і 5.5. видно, що положення піків від стабільної ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази (пр. гр.  $I4/mcm$ ) повністю співпадають із експериментальними даними (рис. 3.1, 3.2, 3.7 та 4.2, 4.3). В той же час положення піків (112), (200), (220), (204) і (312) від метастабільної  $\theta'$ -фази (типу  $\text{CaF}_2$ ) є близькими до піків при  $51,67$ ,  $76,19$  та  $98,01^\circ$  від метастабільної неупорядкованої ОЦК-фази. З урахуванням того, що у роботі [51] було показано можливість формування нестехіометричної  $\text{Al}_{4+x}\text{Cu}_9$  у широкому концентраційному діапазоні, утворення якої може конкурувати із формуванням метастабільних  $\theta'$  та  $\theta$ -фаза, у матеріалах на основі сплавів Al-Cu із більшим вмістом Al після інтенсивної пластичної деформації, то формування метастабільної  $\theta'$ -фази (типу  $\text{CaF}_2$ ) на «проміжних» стадіях МЛ порошоків та відпалів БФ Al/Cu можливе, має братись до уваги, але потребує підтвердження додатковими дослідженнями.

### 5.3. Можливі схеми перетворень у порошкових і багатошарових Al/Cu композитах

Як відмічалось у розділі 1 (огляд літератури), згідно із кристалографічними моделями мартенситних перетворень у сталях із вмістом вуглецю до 2 ваг. %. [120, 122, 179, 180, 184], воно відбувається шляхом деформації ГЦК ґратки  $\gamma$ -фази заліза у ОЦК ґратку  $\alpha$ -фази відповідно до орієнтаційного співвідношення між ГЦК і ОЦК ґратками. Окрім того, у 30-40 роки ХХ ст. Л.Г. Хандрос разом із Г.В. Курдюмовим відкрили термopужне мартенситне перетворення в Cu-Al сплавах. Єдина модель такого ГЦК-ОЦК перетворення на прикладі системи Al-Cu у подібних порошкових об'єктах була запропонована Бессоном та ін. [40, 47, 51]. Недоліком цієї моделі є відсутність врахування формування неупорядкованої ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази, а також участі ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фази у цьому зсувному перетворенні ГЦК $\rightarrow$ ОЦК.

Відповідно до експериментальних результатів, наведених у попередніх розділах 3 і 4 та наведеної у розділі 2.10 методики, були побудовані елементарні

гратки твердого розчину Al(Cu) із вмістом міді 4,94 ат. % (табл. і рис. 5.6) та Cu(Al) із вмістом алюмінію 13 ат.% (табл. 5.7 і рис. 5.7). Також, використовуючи умову Вульфа-Бреггів з обраною довжиною хвилі рентгенівського випромінювання ( $\lambda_{Co K\alpha} = 0,179021$  нм), визначались значення міжплощинних відстаней і будувались відповідні рентгенівські дифрактограми. Із рисунків 5.7 і 5.8 видно, що змодельовані дифрактограми у цілому співпадають із експериментальним (рис. 3.1, 3.2, 3.7 та 4.3, 4.4), тому формування пересичених твердих розчинів із відповідною структурою є обґрунтованим і можливим.

На рис.5.9. зображено елементарні гратки «проміжної» ОЦТ фази на основі ГЦК-граток Al(Cu) і Cu(Al). Очевидно, що стабільна ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu фаза (пр. група *I4/mcm*,  $a = 0,6067$  нм і  $c = 0,4877$  нм) може бути отримана шляхом розтягу на 4,25 % вздовж напрямів  $\frac{1}{2}[110]_{ГЦК}$  і  $\frac{1}{2}[-110]_{ГЦК}$  та на 17,02 % вздовж  $[001]_{ГЦК}$  «проміжної» ОЦТ-гратки із параметрами  $a = 0,58$  нм і  $c = 0,4041$  нм. Окрім того, претворення із формуванням стабільної  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фази (пр. група *I4/mcm*) з ОЦТ-граткою може реалізовуватись також на основі ГЦК-гратки Cu(Al), але спотворення гратки були би більшими. Із «проміжної» ОЦТ-гратки із параметрами  $a = 0,257$  нм і  $c = 0,3638$  нм на основі ГЦК-гратки Cu(Al) можуть відбуватись перетворення із формуванням метастабільної ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази (пр. гр. *Im3m*,  $a=0,2951$  нм) шляхом розтягу на 11,5 % вздовж напрямів  $\frac{1}{2}[110]_{ГЦК}$  і  $\frac{1}{2}[-110]_{ГЦК}$  та на 25 % вздовж  $[001]_{ГЦК}$  «проміжної» ОЦТ-гратки. В той же час, із «проміжної» ОЦТ-гратки із параметрами  $a = 0,58$  нм і  $c = 0,4041$  нм на основі ГЦК-гратки Al(Cu) може також відбуватися перетворення із формуванням метастабільної ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази шляхом розтягу на 1,54 % вздовж напрямів  $\frac{1}{2}[110]_{ГЦК}$  і  $\frac{1}{2}[-110]_{ГЦК}$  та на 50 % вздовж  $[001]_{ГЦК}$  «проміжної» ОЦТ-гратки. Таким чином, «проміжна» ОЦТ- гратка бере участь у зсувному претворенні ГЦК – ОЦК, але уточнення того, чи формуються метастабільна ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фаза і стабільна ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu фаза послідовно одна на

основі одної із  $\text{Al}(\text{Cu})$ , чи вони формуються паралельно обидві на основі  $\text{Al}(\text{Cu})$  і  $\text{Cu}(\text{Al})$ , потребує додаткових експериментальних досліджень.

Відповідно до сучасних кристалографічних моделей мартенситних претворень у сталях із різним вмістом вуглецю, висвітлених, наприклад, у роботах Муельмана [120] та Гао [184], було показано, що перетворення ГЦК – ОЦК/ОЦТ може відбуватись шляхом Бейнівської деформації із інваріантною площиною  $(111)_{\text{ГЦК}}$  у напрямі  $[10-1]_{\text{ГЦК}}$  шляхом ковзання та двійникування ОЦТ-гратки у напрямі  $[11-2]$  із формуванням  $(111) [11-2]$  дислокацій та  $[110]$  двійників. Так, вектори ГЦК-гратки можна трансформувати у вектори ОЦК-гратки за допомогою відповідної матриці  $(B)$ , що описує Бейнівську деформацію:

$$B_1 = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$B_3 = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Де  $\alpha = \frac{\sqrt{2}a}{a_0}$  та  $\beta = \frac{c}{a_0}$ ,  $a_0$  – параметр ґратки ГЦК. При  $c \geq a$  продукт перетворення – ОЦТ фаза, а  $c = a$  – ОЦК фаза.

Мартенситне претворення можна описати наступним чином:

$$T = RB_i \quad (5.4)$$

Де  $i = 1, 2, 3$ , а  $i$  – матриці перетворення і повороту, відповідно.

Причому, за такого перетворення сфера із аустеніту перетворюється на еліпсоїд обертання і шляхом комбінації послідовних перетворень  $B$  та повороту  $R$  на певний кут можна відшукати перетворення із т.з. інваріантною лінією, тобто недеформованою або неповернутою.

Зважаючи на відносно швидке проходження перетворення у однаковому температурному інтервалі  $120 - 280^\circ\text{C}$  як в порошкових композитах  $\text{Al-Cu}$  і  $\text{Al-Cu/C}$  після МЛ, так і в БФ  $\text{Al/Cu}$  після відпалів (рис. 5.10, 5.11), формування пересичених твердих розчинів  $\text{Al}(\text{Cu})$  або/і  $\text{Cu}(\text{Al})$  та наявність мікрспотворень ґратки до 0,79 –

0,82 % (рис. 5.12), а також наявності орієнтаційних співвідношень між кристалітами вихідної ГЦК і кінцевої ОЦК-гратки (рис. 5.13), зроблено припущення про різні механізми ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК перетворення: зсувний у БФ, дифузійний – у порошкових композитах.

Окрім того, для порошкових композитів Al-Cu/C із вмістом міді 80 ваг. % жодних експериментальних фактів про присутність «проміжних» низькосиметричних фаз (наприклад, ОЦК-Al<sub>2</sub>Cu) в процесі впорядкування метастабільної неупорядкованої ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фази у  $\gamma_2$ - Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазу (структурного типу D8<sub>3</sub>) при температурі 500 – 900 °С виявлено не було. Співставляючи цей експериментальний результат із даними роботи [120], побудованими елементарними ґратками та розрахованими дифрактограмами (табл. 5.1 і 5.2, рис. 5.1 і 5.2), показано можливість прямого перетворення A2  $\rightarrow$  D8<sub>3</sub> у порошкових композитах Al-Cu/C. В той же час для БФ Al/Cu із вмістом міді 80 ваг.% після відпау при 500-900 °С перетворення відбувається за участі фаз нижчої симетрії: ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu і моноклінної AlCu по типу A2 + B2  $\rightarrow$  D8<sub>3</sub>.

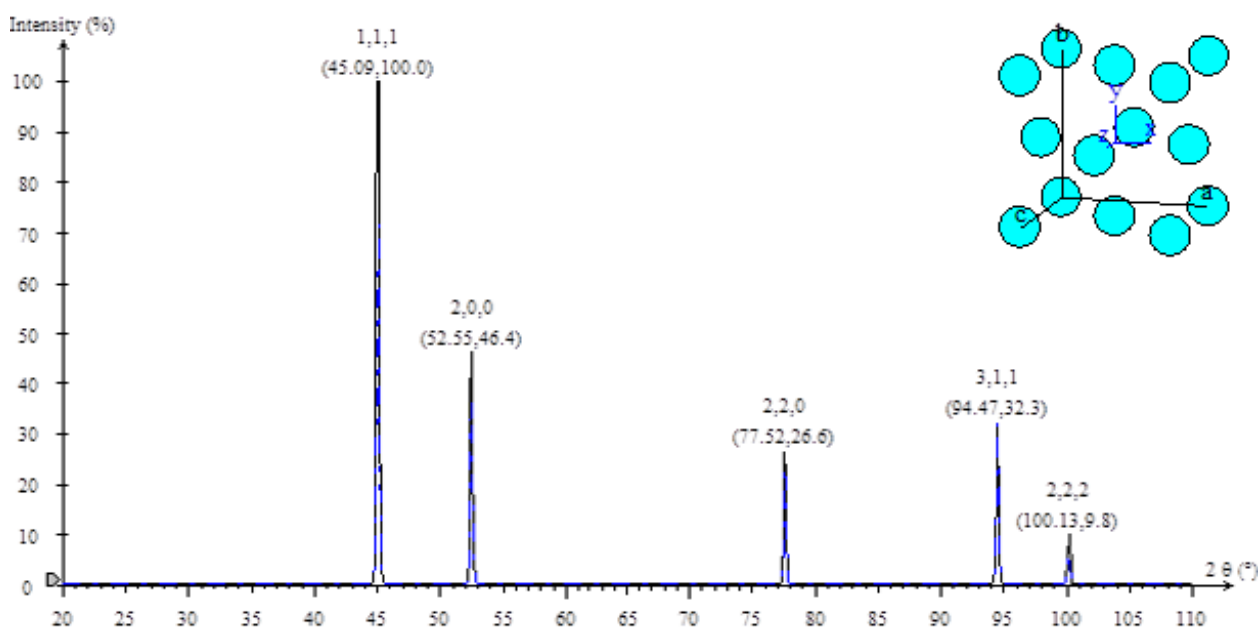


Рис. 5.7 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма (CoK $\alpha$ -випромінювання) твердого розчину Al-4,94 ат.% (11ваг. %) Cu



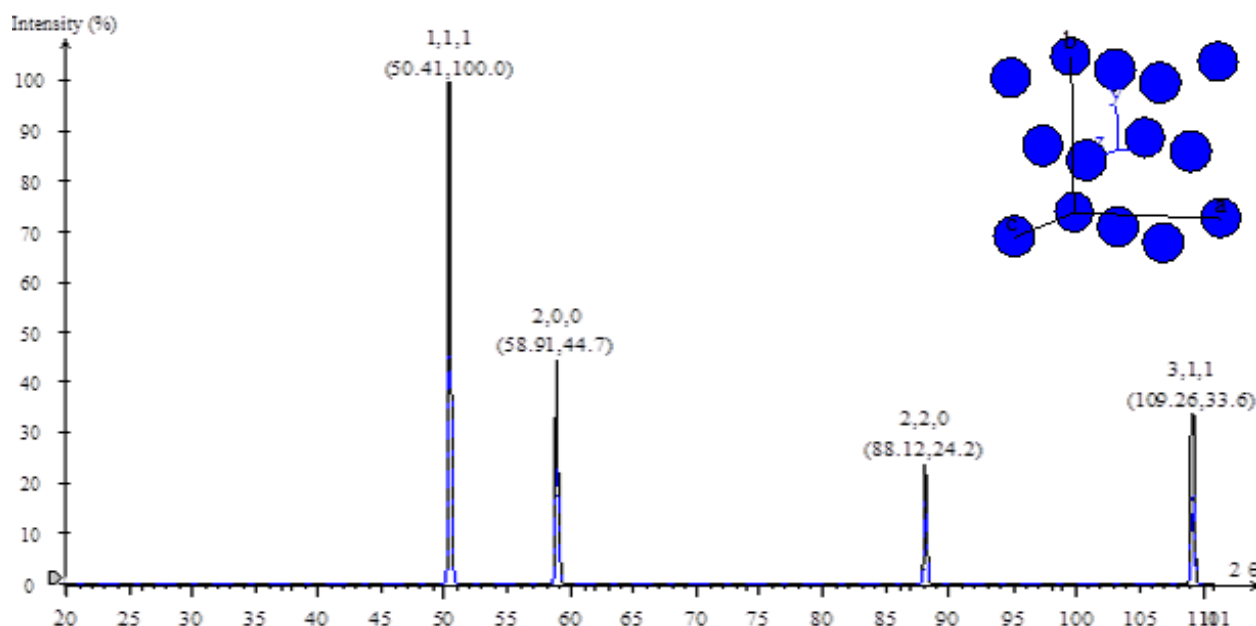


Рис. 5.8 Побудовані елементарна ґратка і рентгенівська дифрактограма ( $\text{CoK}_{\alpha}$ -випромінювання) твердого розчину Cu-16 ат. %Al (7,5 ваг. %).

Таблиця 5.7 Структурні характеристики твердого розчину Al-4,94 ат. % (11 ваг. %) Cu.

Назва фази	Al(Cu)					
Тип ґратки	F					
Просторова група	$Fm\bar{3}m$					
Номер просторової групи	225					
Прототип	Cu					
Символ Пірсона	cF4					
Параметри ґратки	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$
	0,4041	0,4041	0,5800	90,000	90,000	90,000
Об'єм ґратки $V, \text{нм}^3$	0.06599					
Координати атомів	Element	X	Y	z	R	Occ
	Al	0,5	0,5	0	1,82	1,00
	Al	0	0,5	0,5	1,82	1,00
	Al	0,5	0	0,5	1,82	1,00
	Al	0	0	0	1,82	1,00

Таблиця 5.8 Структурні характеристики твердого розчину Cu-13 ат.% Al.( 6 ваг. %)

Назва фази	Cu(Al)					
Тип ґратки	F					
Просторова група	$Fm\bar{3}m$					
Номер просторової групи	225					
Прототип	Cu					
Символ Пірсона	cF4					
Параметри ґратки	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$\alpha$ , град	$\beta$ ,град	$\gamma$ ,град
	0,3638	0,3638	0,3638	90,000	90,000	90,000
Об'єм ґратки $V$ , нм <sup>3</sup>	0,04815					
Координати атомів	Element	X	Y	Z	R	Occ
	Cu	0,5	0,5	0	1,57	1,00
	Cu	0	0,5	0,5	1,57	1,00
	Cu	0,5	0	0,5	1,57	1,00
	Cu	0	0	0	1,57	1,00

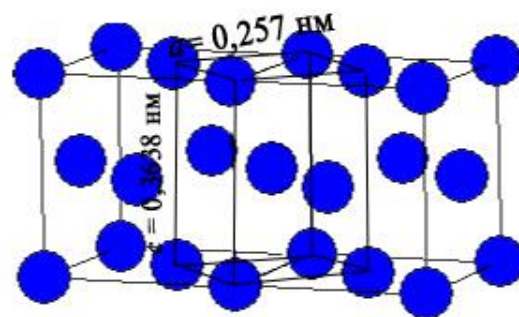
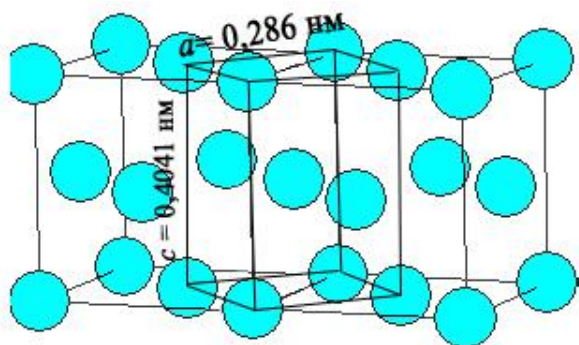


Рис. 5.9 ОЦТ елементарні ґратки на основі ГЦК ґраток пересиченого твердого розчину Al(Cu) (а) і Cu(Al) (б) із проміжними ОЦТ-ґратками у них

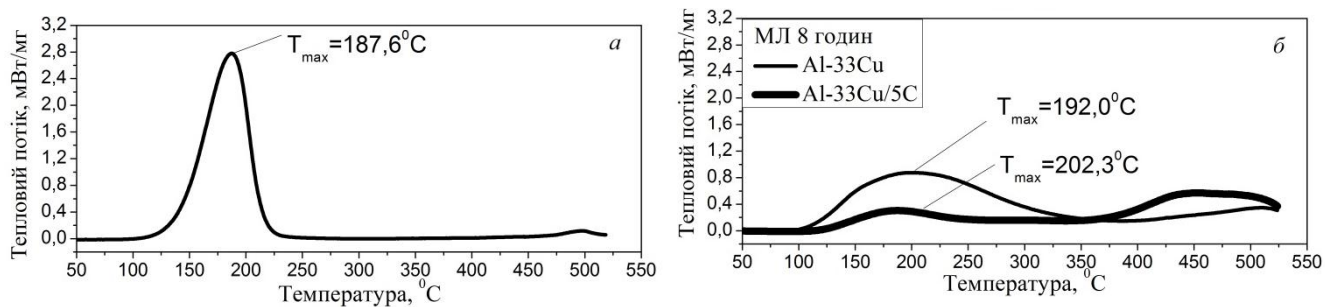


Рис. 5. 10 ДСК криві БФ Al/Cu і порошків Al-Cu та Al-Cu/С після МЛ 8 годин евтектичного складу, зняті в умовах неперервного нагріву до 530 °С

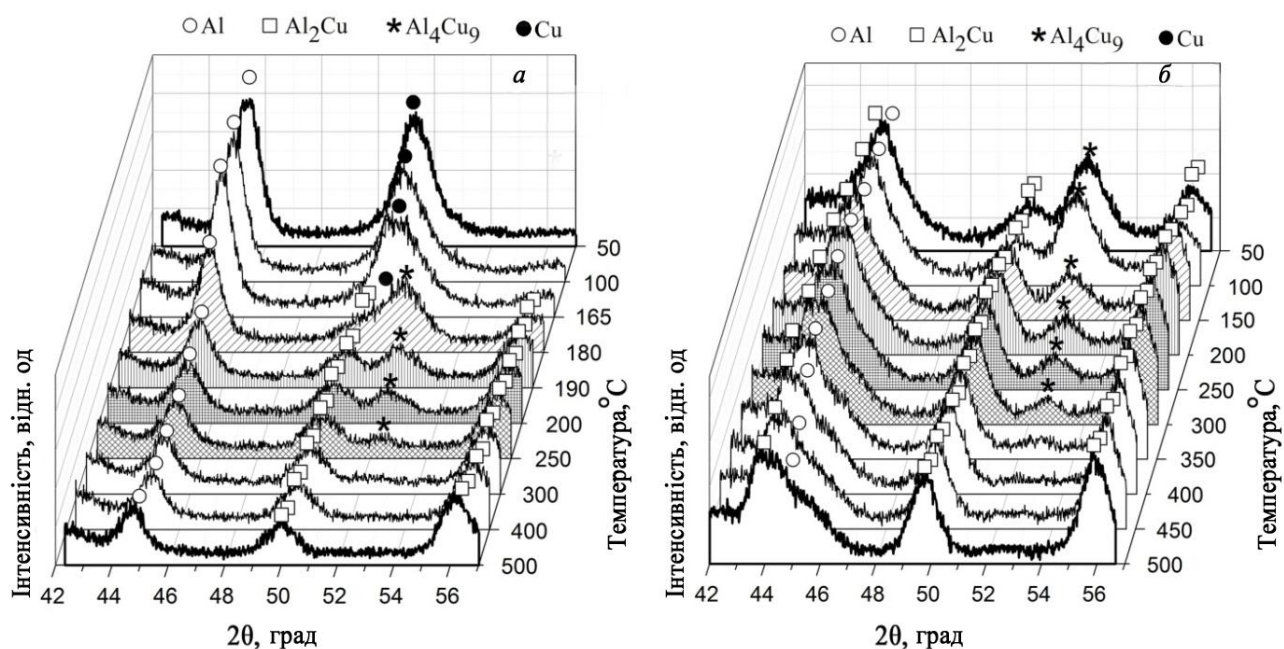


Рис. 5.11 Фрагменти дифрактограм зразків із вмістом міді 33 ваг. %, зняті в умовах неперервного нагріву до 530 °С: а – БФ Al/Cu, б – порошки Al-Cu/С після МЛ 8 годин

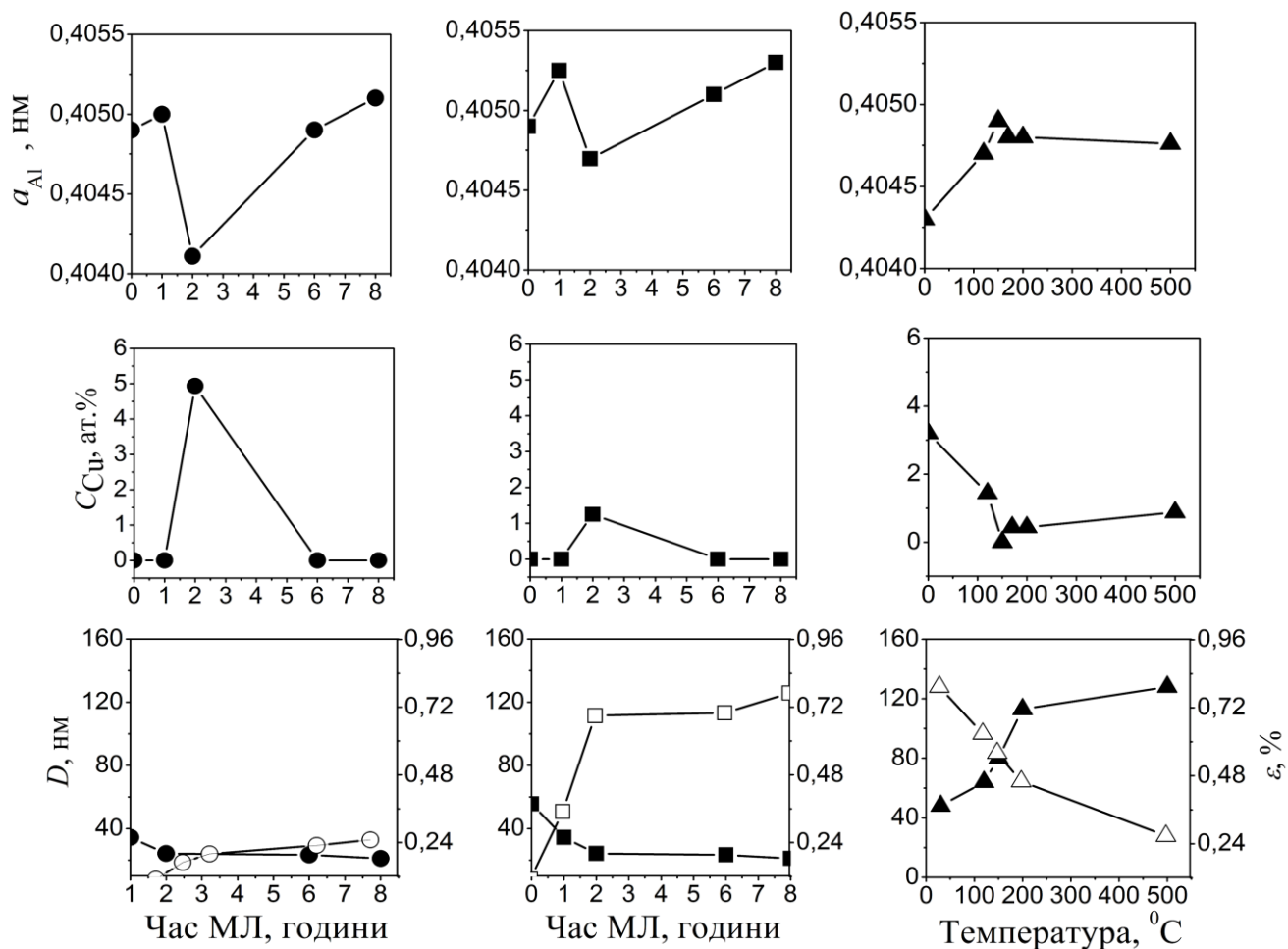


Рис. 5.12 Залежності параметру ґратки Al, концентрації пересиченого твердого розчину Al(Cu), розміру кристалітів та мікростворень ґратки Al від часу МЛ у порошкових композитах Al-Cu (а) і Al-Cu/C (б) та температури відпалу у БФ Al/Cu (в) евтектичного складу

### Висновки до розділу 5

1. Уточнено структуру метастабільної неупорядкованої  $Al_4Cu_9$  фази, що формується у широкому концентраційному діапазоні в порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та БФ Al/Cu після відповідних обробок, у вигляді ОЦК-ґратки із параметром  $a = 0,2951$  нм (структурний тип A2, пр. група  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 0,2951$  нм), що подібна до  $\beta$ -фази.

2. Показано можливість формування ОЦТ  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu фази, як у вигляді стабільної  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (пр. група  $I4/mcm$   $a = b = 0.6067$  нм,  $c = 0.4877$  нм), так і «проміжної»  $\theta'$ -фази (пр. група  $Fm3m$ ,  $a = b = 0.4041$  нм,  $c = 0.58$  нм), що бере участь у ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК перетворенні на прикладі зразків евтектичного складу (порошкових композитів Al-Cu і Al-Cu/C після МЛ та БФ Al/Cu після відпалів).
3. Побудовані елементарні ґратки і рентгенівські дифрактограми інтерметалевих фаз та пересичених твердих розчинів, а також експериментальні дані щодо відмінностей у послідовності фазових перетворень, залежності розмірів кристалітів та мікростворень ґратки після відповідних обробок у порошкових композитах Al-Cu і Al-Cu/C та багатошарових фольгах Al/Cu, а також наявність орієнтаційних співвідношень між кристалітами вихідної ГЦК-і ОЦК-фаз в багатошарових фольгах після відпалів свідчать про різні механізми перетворень у порошкових композитах та багатошарових фольгах – дифузійний та зсувний, відповідно.

## 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  $Al_4Cu_9$  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  $\theta-Al_2Cu$ .
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  $\gamma_2-Al_4Cu_9$  фазу (структурного типу D8<sub>3</sub>).
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  $T_{кімн}$  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  $\sim 2$  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. Polmear I. Light Alloys—From Traditional Alloys to Nanocrystals 4th ed. Elsevier Amsterdam, 2006. 416 p.
3. Mizutani E. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases .Taylor and Francis Group LLC, 2011. 356 p.
4. Immarigeon J-P., Holt R.T., Koul A.K., Zhao L., Wallace W., Beddoes. J.C. Lightweight Materials for Aircraft Applications. *Materials Characterization*. 1995. 35. P. 41.
5. Witik R. A., Payet J., Michaud V., Ludwig C., Månson Jan-Anders E. Assessing the life cycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011. 42. P. 1694–1709.
6. Shanmugasundarama T., Heilmaier M., Murty B., Sarma V. On the Hall–Petch relationship in a nanostructured Al–Cu alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2010. 527. P. 7821.
7. Biswas A., Siegel D. J., Wolverton C., Seidman D. N. Precipitates in Al–Cu alloys revisited: Atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations of compositional evolution and interfacial segregation. *Acta Materialia*. 2011. 59, N15. P. 6187–6204.
8. Ravi C., Wolverton C., Ozolins V. Predicting metastable phase boundaries in Al–Cu alloys from first-principles calculations of free energies: the role of atomic vibrations. *Europhys. Lett*. 2006. 73, N5. P. 719-725.
9. Sun, D., Wang, Y., Zhang, X., Zhang, M., Niu, Y. First-principles calculation on the thermodynamic and elastic properties of precipitations in Al–Cu alloys. *Superlattices and Microstructures*. 2016. 100. P. 112–119.
10. Staab T. E. M., Folegati P., Wolfertz I., Puska M. J. Stability of Cu-precipitates in Al–Cu alloys. *Appl. Sci*. 2018. 8. P. 1003.



11. Wang S. Q., Schneider M., Ye H. Q., Gottstein G. First-principles study of the formation of Guinier–Preston zones in Al–Cu alloys. *Scripta Materialia*. 2004. 51, N7. P. 665–669.
12. Liu H., Bellón B., LLorca J. Multiscale modelling of the morphology and spatial distribution of  $\theta'$  precipitates in Al–Cu alloys. *Acta Materialia*. 2017. 132. P. 611–626.
13. 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  $\text{Al}_2\text{Cu}$  in Al–Cu alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018.20, N2. P. 967–976.
14. Wolverton C., Ozoliņš V. Entropically favored ordering: The metallurgy of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  revisited. *Physical review letters*. 2001. 86, N24. P. 5518-5521.
15. Liu G., Gong M., Xie D., Wang J. Structures and Mechanical Properties of Al– $\text{Al}_2\text{Cu}$  Interfaces. *JOM*. 2019.
16. Zobac O., Kroupa A., Zemanova A., Richter K. Experimental Description of the Al–Cu Binary Phase Diagram. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2019. 50, N8. P. 3805–3815.
17. 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  $\eta_1\text{-Al}_{1-\delta}\text{Cu}$ . *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, N11. P. 1737–1746.
18. Mizutani E. Hume-Rothery Rules of Structurally Complex Alloy Phases. Taylor and Francis Group LLC, 2011
19. Koval' Yu. M., Lobodyuk V. A. The Deformation Phenomena at Martensitic Transformations. *Usp. Fiz. Met.* 2006. 7, N. 2. P. 53—116 (in Russian).
20. Massalski T. B. Comments concerning some features of phase diagrams and phase transformations. *Materials Transactions*. 2010. 51, N4. P. 583 – 596.
21. Westman S. Refinement of the  $\gamma\text{-Cu}_9\text{Al}_4$  structure. *Acta Schem. Scand.* 1965. 19, N6. P. 1411 – 1419.
22. Kisi E. H., Browne J. D. Ordering and structural vacancies in non-stoichiometric Cu–

- Al  $\gamma$  brasses. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 1991. 47, N6. P. 835–843.
23. Liu X., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu–Al binary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. 264, N1-2.
  24. Murashkin M. Y., Sabirov I., Sauvage X., Valiev R. Z. Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity. *Journal of Materials Science*. 2015. 51, N1. P. 33–49.
  25. Quaresma J. M. V., Santos C. A., Garcia A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. 31, N12. P. 3167–3178.
  26. Bei H., Pharr G.M., George E.P. A review of directionally solidified intermetallic composites for high-temperature structural applications. *Journal of Materials Science*. 2004. 39. P. 3975–3984.
  27. Porter D. A., Easterling K. E., Easterling K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys (Revised Reprint), 3rd Edition. CRC Press, Taylor and Francis Group. 2018. 539 p.
  28. Ma E., Zhu T. Towards strength–ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructures in metals. *Materials Today*. 2017. 20, N6. P. 323–331.
  29. Lichioiu I., Peter I., Varga B., Rosso M. Preparation and Structural Characterization of Rapidly Solidified Al–Cu Alloys. *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. 30(4). P. 394–400.
  30. Tiwary C. S., Mahapatra D. R., Chattopadhyay K. Length-scale dependent mechanical properties of Al-Cu eutectic alloy: Molecular dynamics based model and its experimental verification. *Journal of Applied Physics*. 2014. 115. P. 203502.
  31. Lei Q., Ramakrishnan B. P., Wang S., Wang Y., Mazumber J. Structural refinement and nanomechanical response of laser remelted Al–Al<sub>2</sub>Cu lamellar eutectic. *Misra, Materials Science and Engineering A*. 2017. 706. P. 115–125.

32. Wang P., Deng L., Prashanth K. P., Pauly S., Eckert J., Scudino S. Microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloys fabricated by selective laser melting of powder mixtures. *Journal of alloys and compound*. 2018. 735. P. 2263-2266.
33. Çadırılı E. Effect of solidification parameters on mechanical properties of directionally solidified Al-Rich Al-Cu alloys. *Met. Mater. Int.* 2013.19. P. 411–422.
34. Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects. *J. Mater. Res.* 2014. P. 1681–1698.
35. Suryanarayana C. Phase formation under non-equilibrium processing conditions: rapid solidification processing and mechanical alloying. *Journal of Materials Science*. 2018. 53, N19. P. 13364–13379.
36. Turnbull D. Metastable structures in metallurgy. *Metallurgical Transactions A*. 1981. 12, N5, P. 695–708.
37. Manfredi D., Calignano F., Krishnan M., Canali R., Paola E., Biamino S., Fino P. Additive Manufacturing of Al Alloys and Aluminium Matrix Composites (AMCs). *Light Metal Alloys Applications*. 2014.
38. Shanmugasundaram T., Heilmaier M., Murty B. S., Subramanya S. V. Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured Al-4Cu Alloy Produced by Mechanical Alloying and Vacuum Hot Pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2009. 40, N12. P. 2798–2801.
39. Benjamin J. S. Mechanical alloying — A perspective. *Metal Powder Report*. 1990. Vol. 45, N2. P. 122–127.
40. Besson R., Avettand-Fenoel M.-N., Thuinet L., Kwon J., Addad A., Roussel P., Legris A. Mechanisms of formation of Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> during mechanical alloying: An experimental study. *Acta Materialia*. 2015. 87. P. 216-224.
41. Suryanarayana C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. *Research*. 2019.
42. Streletskii A. N., Kolbanov I. V., Borunova A. B., Leonov A. V., Butyagin P. Yu. Mechanochemical activation of aluminum: 1. Joint grinding of aluminum and graphite.

*Colloid J.* 2004. 66. P. 729–735.

43. Li F., Ishihara K.N., Shingu P.H. The formation of metastable phases by mechanical alloying in the aluminum and copper system. *MTA*. 1991. 22 P. 2849 - 2854.
44. Molina-Ocampo A., Rodriguez-Diaz R. A., Sedano A., Serna S. et al Optimized synthesis of a nanostructured Al alloy modified with Cu by mechanical alloying – Microstructure and solubility modeling perspective. *Digest J. Nanomaterials Biostructures*. 2016. 11, N. 2. P. 3.
45. Makhlof M. B., Bachaga T., Sunol J. J., Dammak M., Khitouni M. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Al-20 at. % Cu Powders Produced by Mechanical Alloying. *Metals*. 2016. 6. P. 145.
46. Besson R., Kwon J., Thuinet L., Avettand-Fènoël M.-N., Legris A. First-principles study of Al-Cu energetics and consequences on athermal formation of Cu-rich compounds. *Phys. Rev. B*. 2014. 90. P. 214104.
47. Lima J. C., Triches D. M., V. H. F. Santos V. H. F., Grandi T. A. Formation of  $\gamma$ -Cu<sub>67</sub>Al<sub>33</sub> alloy by mechanical alloying. *J. Alloy. Compd.* 1999.282. P. 258.
48. Chattopadhyay P. P., Manna E. I. Effect of partial substitution of Cu in Al<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub> by transition metal in mechanical alloying of Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Tm<sub>15</sub>. *Materials and Manufacturing Processes*. 2007. 17, N5. P. 583-594.
49. Ying D. Y., Zhang D. L. Solid-State Reactions between Cu and Al During Mechanical Alloying and Heat Treatment. *J. Alloy. Compd.* 2000. 311. P. 275.
50. Rosa D., Romero-Romero F., López-Miranda J. R., Hernández-Torres J. L., Rosas A. G. Phase transformation of the CuAl<sub>2</sub> intermetallic alloy during high-energy ball-milling. *Intermetallics*. 2015. 61. P. 51–55.
51. Kwon J., Thuinet L., Avettand-Fènoël M.-N., Legris A., Besson R. Point defects and formation driving forces of complex metallic alloys: Atomic-scale study of Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. *Intermetallics*. 2014. 46. P. 250.

52. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J. Fabrication and Characterization of Nanocrystalline Al–Cu Alloy by Spark Plasma Sintering. *Materials and Manufacturing Processes*. 2014. 29(10). P. 1232-1236.
53. Kim K., Kim D., Park K., Cho M., Cho S., Kwon H. Effect of Intermetallic Compounds on the Thermal and Mechanical Properties of Al–Cu Composite Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Materials*. 2019, 12, N9. P. 1546.
54. Aravind M., Yu P., Yau M. Y., Ng D. H. L. Formation of Al<sub>2</sub>Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering. *Materials Science and Engineering: A*. 2004. 380, N1-2. P. 384–393.
55. Shaik M. A., Golla B. R. Densification, microstructure and properties of mechanically alloyed and hot-pressed Cu–15 wt. % Al alloy. *J. Mater. Sci.* 2018. 53. P. 14694-14712.
56. Manjunath K.N., Krishnappa.G.B. Mechanical characterization of Al-Cu alloy produced using conventional sintering process. *Materials Today: Proceedings*. 2018. 5. P. 3019–3026.
57. Deng Z., Yin H., Zhang C., Zhang G., Zhang T., Liu Z. K., Wang H., Qu X. Sintering mechanism of Cu-9Al alloy prepared from elemental powders. *Natural Science: Materials International.*, 2019. 29(4), P. 425-431.
58. Gubbels G. H. M., Kouters M. H. M., O'Halloran O., Rongen, R. Growth and properties of intermetallics formed during thermal aging of Cu-Al ball bonds. 3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC. - 2010.
59. Vora P., Martinez R., Hopkinson N., Todd I., Mumtaz K. Customised Alloy Blends for In-Situ Al339 Alloy Formation Using Anchorless Selective *Laser Melting Technologies*. 2017. 5(2). P. 24.
60. Ahuja B., Karg M., Nagulin K. Y., Schmidt M. Fabrication and Characterization of High Strength Al-Cu Alloys Processed Using Laser Beam Melting in Metal Powder Bed. *Physics Procedia*. 2014. 56. P. 135–146.

61. Merzhanov, A. G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis *Journal of Materials Chemistry*. 2004. 14(12). P. 1779.
62. Casati R., Vedani M. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles A Review. *Metals*. 2014. 4. P. 65-83.
63. Faleh H., Noori M., Florin S. Properties and Applications of Aluminium-Graphite Composites. *Advanced Materials Research*. 2015 1128. P. 134-143.
64. Baumli P., Sytchev J., Kaptay G. Perfect wettability of carbon by liquid aluminum achieved by a multifunctional flux. *Journal of Materials Science*. 2010. 45(19) P. 5177–5190.
65. Bao S., Tang K., Kvithyld A., Engh T., Tangstad M. Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aluminium filtration. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. 22(8). P. 1930–1938.
66. Zhou W., Sun X., Kikuchi K., Yoshimi K., Kawasaki A. Carbon nanotubes as a unique agent to fabricate nanoceramic/metal composite powders for additive manufacturing *Materials and Design*. 2018. 137. P. 276-285.
67. Nam D. H., Seung I. Ch., Byung K. L., Hoon M. P., Do S. H., Soon H. H. Synergistic strengthening by load transfer mechanism and grain refinement of CNT/Al-Cu composites. *Carbon*. 2012. 50. P. 2417-2423.
68. Know H., Cho S., Leparoux M., Kawasaki A. Dual-nanoparticle-reinforced aluminum matrix composite materials. *Nanotechnology*. 2012. 23. P. 225704
69. Sathishkumar S. Fabrication and analysis of aluminum with graphite reinforcement based metal matrix composites. *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*. 2017. 40(3). P. 456–465.
70. Vishwanath S. Mechanical properties of Al-Cu alloy with SiC, graphite and fly ash composite material. *International Journal of Engineering Research and Technology*. 2015. 4(3). P. 955–961.
71. 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.

72. Stojanović B. Application of aluminium hybrid composites in automotive industry. *Tehnicki Vjesnik - Technical Gazette*. 2015. 22(1) P. 247–251.
73. Hu Z., Chen F., Xu J., Nian Q., Lin D., Chen C., Zhang M. 3D printing graphene-aluminum nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 746. P. 269–276.
74. Silvain J.-F., Veillère A., Lu, Y. Copper-Carbon and Aluminum-Carbon Composites Fabricated by Powder Metallurgy Processes. *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. 525. P. 012015.
75. Hernandez J. L., Cruz J. J., Gomez C., Coreno O., Martinez-Sanchez R. Synthesis of graphite reinforced aluminum nanocomposites by mechanical alloying. *Materials Transactions*. 2010. 51(6). P. 1120-1126.
76. Mendoza-Duarte J, Estrad-Guela I., Robles-Hernandez F. et al. Mechanical and Microstructural Response of an Aluminum Nanocomposite Reinforced with Carbon-Based Particles. *Materials Research*. 2016. 19. P. 13-19.
77. Deaquino-Lara R., Gutiérrez-Castañeda E., Estrada-Guel I., Hinojosa-Ruiz G., García-Sánchez E., Herrera-Ramírez J.M., Pérez-Bustamante R., Martínez-Sánchez R. Structural characterization of aluminium alloy 7075– graphite composites fabricated by mechanical alloying and hot extrusion. *Materials & Design*. 2014. 53. P. 1104-1111.
78. Deaquino-Lara R., Soltani N., Bahrami A., Gutiérrez-Castañeda E., García-Sánchez E., Hernandez-Rodríguez M.A.L. Tribological characterization of Al7075–graphite composites fabricated by mechanical alloying and hot extrusion. *Materials & Design*. 2015. 67. P. 224-231.
79. Dong H., Seung I., Byung K., Hoon M., Do S. Synergistic strengthening by load transfer mechanism and grain refinement of CNT/Al–Cu composites. *Carbon*. 2012. 50. P. 2417 – 2423.
80. Sabouni H. R., Sabooni S. Tribological and mechanical properties of Al(Cu)/MWCNT

Nanocomposite Prepared by Mechanical Alloying and Hot Extrusion. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017. 58 (6). P. 656 – 663.

81. Guo B., Chen B., Zhang X., Cen X., Wang X., Song M., Ni S. et al. Exploring the size effect of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  on the mechanical properties and thermal behaviors of Al based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes. *Carbon*. 2018.
82. Goana-Jimenez S., Rodriguez-Diaz R. A., Sedano A., Porcayo-Calderon J., Ocampo A., Serna-Baquera S., Olarte-Cortes J. O., Juarez-Islas J. A. Synthesis of a nanostructured Al-Cu powder alloy with additions of TiC particles by mechanical alloying and ball milling – mathematical modeling and microstructure. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2007. 12, N 2. P. 449 – 462.
83. Nemati N., Kosroshahi R., Emamy M., Zolriasatein A. Investigation of microstructure, hardness and wear properties of Al - 4.5 wt. % Cu – TiC nanocomposites produced by mechanical milling. *Materials and Design*. 2011. 32. P. 3718 – 3729.
84. Juarez J. A., Campillo B., Perez R. Characterization of a solid solution of Cu in Al-Cu-SiC metal matrix composites produced by spray atomization and co-deposition. *Journal of Materials Science*. 1998.33. P. 259-263.
85. Sharifi E. M., Enayati M. H., Karimzadeh F. Fabrication and characterization of Al- $\text{Al}_4\text{C}_3$  nanocomposite by mechanical alloying. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*. 2012.5. P. 480-487.
86. Larionova N. S., Nikonova R. M., Ladyanov V. I. Mechanosynthesis of nanostructured composites copper-fullerite, copper-graphite. *Advanced powder Technology*. 2017.
87. Rud A., Lakhnik A. Effect of carbon allotropes on the structure and hydrogen sorption during reactive ball-milling of Mg-C powder mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. 37. P. 4179-4187.
88. Streletskii A. N., Kolbanev I. V., Borunova A. B., Leonov A. V., Butyagin P. Yu. Mechanochemical Activation of Aluminum: 1. Joint Grinding of Aluminum and Graphite. *Colloid Journal*. 2004. 66. P. 729-735.



89. Santos-Beltra A., Goytia-Reyes R., Morales-Rodriguez H. et al. Characterization of Al–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> nanocomposites produced by mechanical milling. *Materials Characterization*. 2015. 106. P. 368.
90. Deaquino-Lara R., Soltani N., Bahrami A., Gutiérrez-Castañeda E., García-Sánchez E., Hernandez-Rodríguez M.A.L. Tribological characterization of Al7075–graphite composites fabricated by mechanical alloying and hot extrusion. *Materials & Design*. 2015. 67. P. 224-231.
91. Deaquino-Lara R., Gutiérrez-Castañeda E., Estrada-Guel I., Hinojosa-Ruiz G., García-Sánchez E., Herrera-Ramírez J.M., Pérez-Bustamante R., Martínez Sánchez R. Structural characterization of aluminium alloy 7075– graphite composites fabricated by mechanical alloying and hot extrusion. *Materials & Design*. 2014. 53 P. 1104-1111.
92. Paton B. E, Ishchenko A. Ya., Ustinov A. I. Application of nanotechnology of permanent joining of advanced light-weight metallic materials for aerospace engineering. *The Paton Welding Journal*. 2008. 12 P.2.
93. Ustinov A., Falchenko Y., Melnichenko T., Shishkin A., Kharchenko G., Petrushinets L. Diffusion welding of aluminium alloy strengthened by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles through an Al/Cu multilayer foil. *Journal of Materials Processing Technology*. 2013. 213, N4. P. 543–552.
94. Morán M. J., Condó A. M., Soldera F., Sirena M., Haberkorn N. Martensitic transformation in freestanding and supported Cu–Al–Ni thin films obtained at low deposition temperatures. *Materials Letters*. 2016.Vol. 184. P. 177–180.
95. Ene C.-B., Schmitz G., Al-Kassab T., Kirchheim R. Solid state reaction in sandwich-type Al/Cu thin films. *Ultramicroscopy*. 2007. Vol. 107(9). 802–807.
96. 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 V206(19-20). P. 3851–3856.
97. Moiseenko E.T., Altunin R.R. Zharkov S.M. In Situ Electron Diffraction and

Resistivity Characterization of Solid State Reaction Process in Cu/Al Bilayer Thin Films. *Metall and Mat Trans.* 2020.0 A 51. P. 1428–1436.

98. Wei X. Z., Zhou Q., Xu K. W., Huang P., Wang F., Lu T. J. Enhanced hardness via interface alloying in nanoscale Cu/Al multilayers. *Materials Science and Engineering: A*. 2018. 726. P. 274–281.
99. Draissia M., Boudemagh H., Debli, M. Y. Structure and Hardness of the Sputtered Al-Cu Thin Films System. *Physica Scripta*. 2004. 69(4).
100. Wei Y., Li J., Xiong J., Zhang F. Investigation of interdiffusion and intermetallic compounds in Al–Cu joint produced by continuous drive friction welding. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2016. 19(1) P. 90–95.
101. Chen C.-Y., Hwang W.-S. Effect of Annealing on the Interfacial Structure of Aluminum-Copper Joints. *Materials Transactions*. 2007.48(7). P. 1938–1947.
102. Hentzell H. T. G., Thompson R. D., Tu K. N. Interdiffusion in copper–aluminum thin film bilayers. I. Structure and kinetics of sequential compound formation. *Journal of Applied Physics*. 1983.54(12). P. 6923–6928.
103. Han J., Vitek V., Srolovitz D. J. Grain-boundary metastability and its statistical properties. *Acta Materialia*. 2016. 104. P. 259–273.
104. Razumov I. K., Gornostyrev Y. N., Ermakov A. E. Nonequilibrium Diffusional Phase Transformations in Alloys Induced by Migration of Grain Boundaries and Dislocations. *Physics of the Solid State*. 2019. 61(2). P. 214–224.
105. Zhou Q., Li S., Huang, P., Xu K. W., Wang F., Lu T. J. Strengthening mechanism of super-hard nanoscale Cu/Al multilayers with negative enthalpy of mixing. *APL Materials*. 2016. 4(9). P. 096102.
106. Ruizhi L., Chew H. B. Close and open-ended stacking fault tetrahedral formation along the interface of Cu-Al nanolayered metals. *Phil. Mag.* 2015. 95(25). P. 2747 – 2763.
107. Wang J., Zhou Q., Shao S., Misra A. Strength and plasticity of nanolaminated materials. *Materials Research Letters*. 2016. 5(1). P. 1–19.
108. Heness G., Wuhler R., Yeung W. Y. Interfacial strength development of roll-bonded aluminium/copper metal laminates. *Materials Science and Engineering: A*. 2008. 483-

484. P. 740–742.

109. Kah P., Vimalraj C., Martikainen J., Suoranta R. Factors influencing Al-Cu weld properties by intermetallic compound formation. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*. 2015. 10(1).
110. Prud'homme N., Duguet T., Samélor D., Senocq F., Vahlas C. Surface-driven, one-step chemical vapor deposition of  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> complex metallic alloy film. *Applied Surface Science*. 2013.283. P. 788–793.
111. Dong L., Smith R. W., Srolovitz D. J. A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition. *Journal of Applied Physics*. 1996. 80(10). P. 5682–5690.
112. Manova D., Gerlach J. W., Mändl S. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials*. 2010.. 3(8) P.4109–4141.
113. Electron Beam Processes. (n.d.). Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes, P. 135–147.
114. Verbeken K., Barbe L., Raabe D. Evaluation of the crystallographic orientation relationships between fcc and bcc phases in trip steels. *ISIJ International*. 2009. 49(10). P. 1601 – 1609.
115. Duguet T., Kenzari S., Demange V., Belmonte T., Dubois J.-M., Fournée V. Structurally complex metallic coatings in the Al-Cu system and their orientation relationships with an icosahedral quasicrystal. *Journal of Materials Research*. 2010. 25(04). P. 764–772.
116. Hu R., Nash P. Enthalpies of Formation and Lattice Parameters of B2 Phases in Al-NiX Systems. *Pure Appl.Chem. (IUPAC)*. 2007. 79(10). P. 1653
117. Shalaeva E. V., Medvedeva N. I. First-principles study of the effect of iron on the crystal structure, stability and chemical bonding in the  $\beta$ -based AlCu ordered  $\eta_2$ -phase and the pretransition state of a solid solution. *Philosophical Magazine*. 2012. 92(13). P. 1649–1662.
118. Quasicristals the state of the art. 2<sup>nd</sup> edition. – World Scientific publishing Co. Pte. Ltd., 1999.
119. Gourdon O., Gout D., Williams D. J., Proffen T., Hobbs S., Miller G. J. Atomic

Distributions in the  $\gamma$ -Brass Structure of the Cu–Zn System: A Structural and Theoretical Study. *Inorganic Chemistry*. 2007. 46(1). P. 251–260.

120. 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. 19. P. 015008.
121. Cayron C. One-step model of the face-centred-cubic to body-centred-cubic martensitic transformation. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 2013. 69(5). P. 498–509.
122. Koumatos K., Muehlemann A.. A theoretical investigation of orientation relationships and transformation strains in steels. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*. 2017. 73(2). P. 115–123.
123. Grimvall G., Magyari-Köpe B., Ozoliņš V., Persson K. A. Lattice instabilities in metallic elements. *Reviews of Modern Physics*. 2012. 84(2). P. 945–986.
124. Nakashima P. N.H. The Crystallography of Aluminum and Its Alloys. Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys ed. by George E. Totten, Murat Tiryakioğlu and Olaf Kessler, 2019.
125. Bonnet R. Semi-coherent interfaces without length misfit accommodation in a lamellar Al–Al<sub>2</sub>Cu eutectic. *Philos Mag.* 2017. 97. P.3055– 3083.
126. Guo Y., Liu G., Jin H., Shi Z., Qiao G. Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates. *Journal of Materials Science*. 2010. 46(8). P. 2467–2473.
127. Pretorius R., Marais T. K., Theron C. C. Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model. *Materials Science Reports*. 1993. 10(1-2). P. 1–83.
128. Butyagin P, Streletskii A. The kinetics and energy balance of mechanochemical transformations. *Phys Solid State*. 2005. 47. P. 856–862.
129. Лукашев Р. В. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие системы MgH<sub>2</sub>-C и AlH<sub>3</sub>-C. *Международный научный журнал альтернативная*

*энергетика и экология*. 2008. 2(58). С. 39 – 46.

130. Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. Device of toroid type for high pressure generation. *High Temp – High Pres.* 1977. 9(6). P. 637 – 639
131. Попов О. Ю./ Реакційний синтез та структурне конструювання бор-містких керамічних матеріалів: дис. д-ра фіз.-мат. - Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. - Київ, 2018. – 296 с.
132. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method. Second Edition of ISO 9277, ISO, Geneva, 2010
133. Norrish K. Quantitative Analysis by X-ray Diffraction. *Clay Minerals*. 1962. 5(28) P. 98-109.
134. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н., Рентгенографический и электроннооптический анализ - М. : МИСИС, 1994. 328 с.
135. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolframL'elargissement des raies de rayons x obtenues des limailles d'aluminium et de tungsteneDie verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium- und wolframspaenen. *Acta Metal.* 1953. 1. P. 22.
136. King, H.W. Quantitative size-factors for metallic solid solutions. *J Mater Sci.* 1966. 1. P. 79–90.
137. Draissia M., Debili M.-Y. Study of solid-solution hardening in binary aluminium-based alloys. *Open Physics*. 2005. 3(3). P. 395- 408.
138. Axon H. J., Hume-Rothery W. The Lattice Spacings of Solid Solutions of Different Elements in Aluminium. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1948. 193(1032) P.1–24.
139. Hielscher R., Schaeben H. A novel pole figure inversion method: specification of theMTEXalgorithm. *Journal of Applied Crystallography*. – 2008. 41(6), P. 1024–1037.

140. Dovbeshko G., Fesenko O., Dementjev A. et al. Coherent anti-Stokes Raman scattering enhancement of thymine adsorbed on graphene oxide. *Nanoscale Res Lett.* 2014. 9. P. 263.
141. Zhao J.-J., Duan Y.-Y., Wang X.-D., Wang B.-X. Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2012. 46(1). P. 015304.
142. Игнатович С. Р. Универсальный микро/нано-индентометр “Микрон-гамма” / С. Р. Игнатович, И. М. Закиев. *Заводская лаборатория.* 2011. Т. 77, № 1. С. 61–67.
143. Milman Y. V. Plasticity characteristic obtained by indentation. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2008. 41(7). P. 074013.
144. Гончарова І. В. Визначення методом індентування фізико-механічних властивостей матеріалів із різною кристалічною структурою: дис. канд.. фіз.-мат. наук. Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. - Київ, 2017. – 171 с.
145. 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.
146. 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.
147. 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.

148. 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.
149. 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.
150. 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.
151. 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.
152. 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.
153. Tikhov S., Minyukova T., Valeev K., Cherepanova S., Salanov A., Kaichev V., Sadykov V. Design of micro-shell Cu–Al porous ceramometals as catalysts for the water–gas shift reaction. *RSC Advances*. 2017. 7(67). P. 42443–42454.
154. Swann P. R., Warlimont H. The Electron-Metallography and Crystallography of Copper-Alumium Martensites. *Acta. Met.* 1963. 11. P. 511–527.
155. MacKenzie K. J. D., Smith M. E. Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials, (Pergamon/Elsevier, Oxford, 2002, vol. 6.)

156. Dudina D. V., Lomovsky O. I., Valeev K. R., Tikhov S. F., Boldyreva N. N., Salanov A. N., Sadykov V. A. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu–13wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. 629. P. 343–350.
157. Cokoja M. Nanometallurgy in Organic solution: organometallic synthesis of intermetallic transition metal aluminide and zincide nanoparticles. Dissertation, Ruhr University of Bochum. - 2007.
158. Bastow T, Celotto S. Structure evolution in dilute Al(Cu) alloys observed by  $^{63}\text{Cu}$  NMR. *Acta Mater*. 2003. 51. P. 4621–4630.
159. Haarmann F., Armbrüster M., Grin Y. Local ordering in the intermetallic compound  $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2$  studied by NMR spectroscopy. *Chem Mater*. 2007. 19. P. 1147–1153.
160. Thomson K., Jiang D., Ritchie R., Mukherjee A. A preservation study of carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites via Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance. *Appl Phys A*. 2007. 89. P. 651–654.
161. Baklanova O. N., Drozdov V. A., Lavrenov A. V., Vasilevich A. V., Muromtsev I. V., Trenikhin M. V., Arbuzov A. B., Likholobov V. A., Gorbunova O. V. Mechanical activation of graphite in air: A way to advanced carbon nanomaterials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. 646. P. 145–154
162. Fesenko O., Dovbeshko G., Dementjev A., Karpicz R., Kaplas T., Svirko Yu. Graphene enhanced Raman spectroscopy of thymine adsorbed on single-layer graphene. *Nanoscale Research Letters*. 2015. 10. P. 163.
163. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of grapheme. *Nature Nanotechnology*. 2013. 8. P. 235-246.
164. Carvallho M. N., Silva K. S., Sales D. C., Freire E. M., Sobrinho M. A., Ghislandi M. G. Dye removal from textile industrial effluents by adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets: kinetic and equilibrium studies. *Water Science and Technology*. 2016. 73(9). P. 2189-98.
165. Kennedy J. L., Drysdale T. D., Gregory D. H. Rapid energy-efficient synthesis of the layered carbide  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . *Green chemistry*. 2015. 17(1). P. 285–290.



166. Bahrami M., Taton G., Conédéra V., Salvagnac L., Tenailleau C., Alphonse P., Rossi C. Magnetron Sputtered Al-CuO Nanolaminates: Effect of Stoichiometry and Layers Thickness on Energy Release and Burning Rate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2014. 39(3). P. 365–373.
167. Qin W., Chen Z. H., Huang P. Y., Zhuang Y. H. Crystal lattice expansion of nanocrystalline materials. *J. Alloys Compd.* 1999. 292(1-2). P. 230–232.
168. Qin W., Nagase T., Umakosh Y., Szpunar J. A. Relationship between microstrain and lattice parameter change in nanocrystalline materials. *Philos. Magazine Lett.* 2008. 88. P. 169.
169. Mondolfo L. F., Lucio F. Aluminum Alloys: Structure and Properties. – Butterworth. London—Boston, 1976.
170. Fogagnolo J. B., Amador D., Ruiz-Navas E. M., Torralba J. M. Solid solution in Al–4.5wt% Cu produced by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*. 2006. 433(1-2). P. 45–49.
171. Liu H., Dong X., Xia J., Li X., Sun Y., Cai Q. Preparation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via Hydrothermal Synthesis Using  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Raw Material for Propane Dehydrogenation. Transactions of Tianjin University. - 2019.
172. Fan J., Njuguna J. An introduction to lightweight composite materials and their use in transport structures. *Lightweight Composite Structures in Transport*. 2016. P. 3–34.
173. Braunovic M., Rodrigue L., Gagnon D. Nanoindentation Study of Intermetallic Phases in Al-Cu Bimetallic System. // 2008 Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. - 2008.
174. Besterici M., Velgosova O., Pesek L./ Mechanical properties of individual phases, deformation and fracture in mechanically alloyed Al-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> composite. // International Journal of Materials and Product Technology. - 2007. - 28(3/4). –P. 448.
175. Gaillac R., Pullumbi P., Coudert F.-X./ ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2016. - 28(27). – P. 275201.
176. Matli P. R., Fareeha U., Shakoor R. A., Mohamed A. M. A./ A comparative study of structural and mechanical properties of Al–Cu composites prepared by vacuum and

- microwave sintering techniques. *Journal of Materials Research and Technology*. 2018. 7(2). P. 165–172.
177. Edalati K., Horita Z., Valiev R. Z. Transition from poor ductility to room-temperature superplasticity in a nanostructured aluminum alloy. *Scientific Reports*. 2018. P.8(1).
  178. Матвієнко Я. І., Поліщук С. С., Рудь О. Д., Міка Т. М., Устїнов 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.
  179. 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.
  180. 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.
  181. 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.
  182. 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.
  183. Son S. K., Takeda M., Endo T. Microstructures and thermal stability of metastable-phase precipitates formed in an Al–Cu alloy at 463 K. *Zeitschrift Für Metallkunde*. 2005. 96(4). P. 358–361.

184. Mishler M., Ouvarov-Bancalero V., Chae S. H., Nguyen Luu, Kim C.-U. Intermetallic Compound Growth and Stress Development in Al-Cu Diffusion Couple. *Journal of Electronic Materials*. 2017. 47(1). P. 855–865.
185. Ray R. K., Jonas J. J. Transformation textures in steels. *International Materials Reviews*. 1990. 35(1). P. 1–36.
186. Stone G., Thomas G. Deformation induced alpha and epsilon martensites in Fe-Ni-Cr single crystals. *Metallurgical Transactions*. 1974. 5(9). P. 2095–2102.
187. Heidenstam O., Johansson A., Westman S. A Redetermination of the Distribution of Atoms in  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , and  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . *Acta Chemica Scandinavica*. 1968. 22. P. 653 - 661.
188. Wang S. C., Starink M. J. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys. *International Materials Reviews*. 2005. 50(4). P. 193 – 215.
189. Grina Y., Wagner F. R., Armbruster M., Kohouta M., Leithe-Jaspera A., Schwarza U., Wedig U., Schnering H. G.  $\text{CuAl}_2$  revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. 179. P. 1707–1719.