

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 61.05.js, 64.60.My, 78.30.Ly, 81.20.Ev, 82.80.Pv

## Спектроскопічні дослідження зміни структурно-фазового стану елементарних порошків системи Al–Cu/C в процесі механоактиваційного оброблення

Я. І. Матвієнко<sup>1</sup>, О. Д. Рудь<sup>1</sup>, С. С. Поліщук<sup>1</sup>, В. В. Трачевський<sup>2</sup>,  
О. М. Фесенко<sup>3</sup>, А. Д. Яремкевич<sup>3</sup>, О. Ю. Хижун<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна

<sup>2</sup>Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна

<sup>3</sup>Інститут фізики НАН України,  
просп. Науки, 46,  
03028 Київ Україна

<sup>4</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3,  
03142 Київ, Україна

Досліджено еволюцію структурно-фазового стану в процесі механоактиваційного оброблення та відпалу порошкових сумішей Al–33% ваг. Cu і Al–80% ваг. Cu із добавками 5% ваг. графіту. Порошки Al–Cu/C після відповідних оброблень досліджували за допомогою рентгеноструктурної аналізи, ядерного магнетного резонансу (ЯМР), Раманової спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Помел порошків від 1 до 8 годин приводить до зміни кристалічної структури графітових добавок на аморфну. Показано, що в результаті механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин порошків обох композицій формується неупорядкована  $Al_4Cu_9$ -фаза (структурний тип A2) із об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) ґратницею. Після помелу порошків евтектичного складу Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C від 2 до 8 годин разом із неупорядкованою ОЦК- $Al_4Cu_9$ -фазою спостерігається формування нестехіометричної  $Al_2Cu_{1-x}$ -фази ( $0,012 < x < 0,059$ ). Відпал порошків за температури у  $500^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин приводить до формування фазового складу, близького до рівноважного (для порошків Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C — Al +  $Al_2Cu$ , для порошків Al–80% ваг. Cu/5% ваг. C — впорядкованої  $\gamma_2$ - $Al_4Cu_9$ -фази), а також перебігу реакції між Алюмінієм і Карбоном із утворенням карбиду  $Al_4C_3$ .

The evolution of both structure and phase composition of the Al–33 wt.% Cu and Al–80 wt.% Cu powders with additives of 5 wt.% of graphite during their mechanical alloying and annealing are examined. The Al–Cu/C powders after corresponding treatments are studied by x-ray diffraction analysis, nuclear magnetic resonance (NMR), Raman spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The milling of the powder for 1 to 8 hours leads to the change of the graphite-additives' crystalline structure into amorphous one. As shown, the mechanical alloying of the powders results in the formation of disordered  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -phase (structural type A2) based on b.c.c. lattice. Moreover, milling of the powder with eutectic Al–33 wt.% Cu/5 wt.% C composition for 2 to 8 hours leads to the formation a non-stoichiometric  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$  phase ( $0.012 < x < 0.059$ ) besides b.c.c.-lattice-based  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -phase. Annealing of the Al–33 wt.% Cu/5 wt.% C and Al–80 wt.% Cu/5 wt.% C powders at 500°C for 2 hours results in the formation of phase compositions close to equilibrium (Al +  $\text{Al}_2\text{Cu}$  phase and ordered  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  phase, respectively) as well as in the reaction between aluminium and carbon with the formation of carbide  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Исследована еволюція структурно-фазового стану в процесі механоактиваційної обробки та відпалу порошкових сумішей Al–33% вес. Cu і Al–80% вес. Cu з добавками 5% вес. графіта. Порошки Al–Cu/C після відповідних обробок вивчалися методами рентгеноструктурного аналізу, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), рамановської спектроскопії та рентгеновської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Помол порошоків від 1 до 8 годин призводить до перетворення кристалічної структури графітових добавок в аморфну. Показано, що в результаті механоактиваційної обробки в течение 8 годин порошоків обох складів формується неупорядкована  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фаза (структурний тип A2) з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) решіткою. Після помолу порошоків евтектичного складу Al–33% вес. Cu/5% вес. C від 2 до 8 годин разом з неупорядкованою ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазою спостерігається формування нестехіометричної  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ -фази ( $0,012 < x < 0,059$ ). Відпал порошоків при температурі 500°C в течение 2 годин призводить до формуванню фазового складу, близького до рівноважного (для порошоків Al–33% вес. Cu/5% вес. C — Al +  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , для порошоків Al–80% вес. Cu/5% вес. C — упорядкованої  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фази), а також протіканню реакції між алюмінієм і вуглеродом з утворенням карбіда  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

**Ключові слова:** Al–Cu/C-порошки, механоактиваційне оброблення, аморфний графіт,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фаза,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фаза, карбід  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

**Ключевые слова:** Al–Cu/C-порошки, механоактиваційна обробка, аморфний графіт,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фаза,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фаза, карбід  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

**Key words:** Al–Cu/C powders, mechanical alloying, amorphous graphite,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  phase,  $\text{Al}_2\text{Cu}$  phase, carbide  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

(Отримано 20 грудня 2019 р.; після доопрацювання — 3 березня 2020 р.)

## 1. ВСТУП

Алюмінійові матричні композити (АМК), армовані частинками вуглецевих матеріалів, нітридів, боридів, оксидів та інтерметалідів [1], вважаються перспективними для заміни звичайних алюмінієвих сплавів у багатьох галузях застосування завдяки поліпшеному співвідношенню міцності та ваги [2]. Зокрема, виготовлення композитів системи Al–Cu із добавками графіту до 5% ваг. методами порошкової металургії є перспективним через малу вагу, високу міцність і низьку вартість графіту [3, 4]. Так, було встановлено, що зміцнення АМК за рахунок введення графітових частинок уможлиблює підвищити їхню твердість на 40% [5].

Зміцнення Al–Cu/C композитів, одержаних механоактиваційним обробленням і спіканням, пов'язане із кращим диспергуванням частинок у процесі помелу порівняно із Al–Cu-композитами [6–8]. Окрім того, тривале високоенергетичне механоактиваційне оброблення або відпал механоактивованих Al–Cu/C-порошків при температурах від 400°C до 600°C може сприяти проходженню реакції із формуванням карбіду:  $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$  [9]. Зокрема, в роботах [6–8] було показано, що введений у матрицю Al–Cu в результаті помелу графіт вступає в реакцію із утворенням до 3–5% карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в процесі спікання, що також приводить до збільшення міцності композитів. Однак невисвітленим залишилося питання впливу режимів механоактиваційного оброблення та відпалу на зміну структури графітових добавок.

Однією із характерних особливостей механоактиваційного оброблення елементарних порошків є утворення метастабільних і стабільних інтерметалідів, пересичених твердих розчинів, які в свою чергу можуть істотно впливати на механічні властивості композитів [10, 11]. В роботах [6–8, 12–14] було встановлено можливість формування впорядкованої або неупорядкованої ОЦК-фази  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  у евтектичному складі 33% ваг. (19% ат.) Cu, що є далеким від її рівноважної області існування — 80% ваг. (67% ат.) Cu. В той же час є суперечливі дані стосовно її структури, а також послідовності фазових перетворень після термічних оброблень механоактивованих порошків обох композицій [15, 16], що може бути пов'язано із впливом дефектної структури (високою концентрацією дислокацій) на можливість стабілізації ОЦК-фази  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  у широкому концентраційному діапазоні [17]. Зважаючи на це, важливо встановити закономірності перебігу та зіставити фазові перетворення в порошках системи Al–Cu складу, близького до евтектичного, а також рівноважної області існування  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фази в процесі механоактиваційного оброблення та відпалів при температурах до 500°C.

В даній роботі за допомогою спектральних метод досліджено

вплив вмісту Cu та 5% ваг. графітової добавки на зміну структурно-фазового стану порошків в процесі механоактиваційного оброблення та відпалу елементарних порошків Al-33% ваг. Cu/5 ваг.% C та Al-80% ваг. Cu/5 ваг.% C.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для одержання порошкових сумішей складів Al-33% ваг. Cu і Al-80% ваг. Cu із добавкою 5% ваг. графіту (надалі — зразки Al-33Cu/5C і Al-80Cu/5C) використовувались елементарні порошки Al (чистота 99,5%) із середнім розміром частинок < 150 мкм, Cu (чистота 99,95%) із середнім розміром частинок < 90 мкм і порошок графіту із середнім розміром частинок < 50 мкм. Механоактиваційне оброблення порошків здійснювали в атмосфері аргону у планетарному млині Fritsch 'Pulverisette-6' за режимів: 400 обертів/хв., 10 хв.-помел/5 хв.-пауза із співвідношенням маси розмелювальних тіл до порошкової суміші 8:1, тривалістю у 1, 2, 6 та 8 годин, що відповідає введеній енергії у 4, 8, 24 та 32 кДж/г, оціненій відповідно до методики Бутягіна та Стрелецького [18]. Після помелу порошки відпалювались у вакуумі в  $10^{-3}$  Па за температури у 500°C впродовж 2 годин.

Фазовий склад порошків до та після відповідних оброблень досліджувався методом рентгеноструктурної аналізи за допомогою дифрактометра ДРОН-4 у випроміненні  $\text{CoK}_\alpha$ . Спектри комбінаційного (Раманового) розсіяння реєструвались за кімнатної температури в діапазоні 100–3000  $\text{cm}^{-1}$  за допомогою мікро-Раман-спектрометра (модель *inVia* (Renishaw)) за допомогою лазера із довжиною хвилі у 633 нм [19].

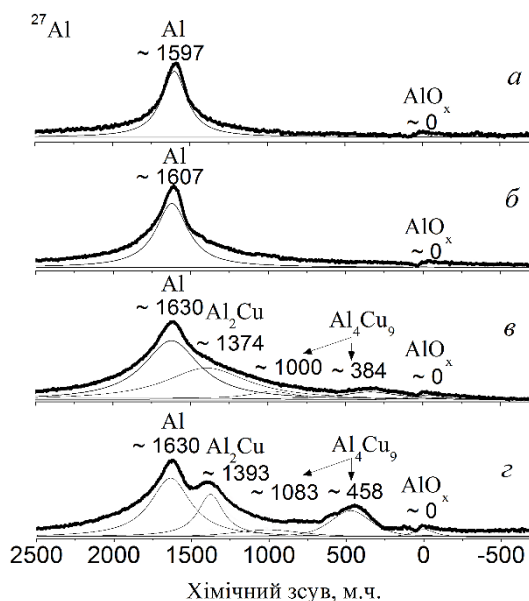
Статичні спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  вимірювали за кімнатної температури за допомогою спектрометра Bruker Avance 400. Використана робоча частота імпульсів складала 104,26 МГц, а тривалість — 1 мкс. В якості зовнішнього стандарту був використаний розчин нітрату алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Ширина частотної полоси складала 1 МГц. Оскільки зразки містили інтерметалеві парамагнетні сполуки, що зменшують час спін-ґратничевої релаксації, то час затримки між імпульсними послідовностями складав 0,3 с.

Наявність хемічних елементів та особливості хемічного зв'язку у досліджуваних зразках вивчали з використанням методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), яку було реалізовано на базі приладу UHV-Analysis-System виробництва SPECS Surface Nano Analysis Company. Прилад був обладнаний напісферичним аналізатором PHOIBOS 150. РФС-спектри досліджували в аналітичній камері UHV-Analysis-System за залишкового тиску, що не перевищував  $9 \cdot 10^{-8}$  Па; збуджували з використанням джерела Рентгенового  $\text{MgK}_\alpha$ -випромінення ( $E = 1253,6$  eV) і ре-

єстрували при постійному затримувальному потенціалі у 35 еВ. Енергетичну шкалу приладу було проградувано з використанням еталонних металів золота та міді за методикою [20]. Поверхневу зарядку зразків враховували за енергією  $C1s$ -лінії від вуглеводневих адсорбатів, значення енергії зв'язку якої покладали рівною 285,0 еВ, як рекомендовано для цього типу матеріалів [21].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

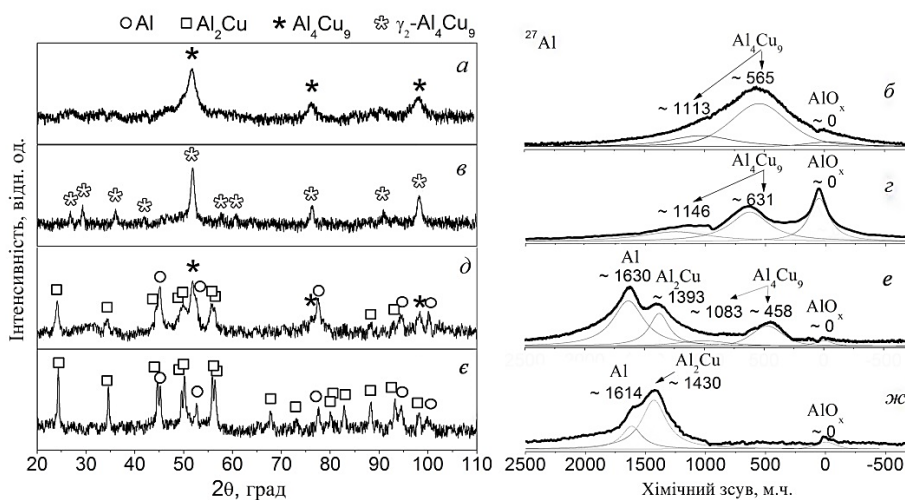
Статичні спектри ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$  порошків  $\text{Al-33Cu/5C}$  до та після механоактиваційних оброблень наведено на рис. 1. Сигнал в околі 0 мільйонних часток (м.ч.) на всіх спектрах був пов'язаний із наявністю оксидних плівок у порошках ( $\text{AlO}_4$  на 55 м.ч. і  $\text{AlO}_6$  на 0 м.ч.) [22]. Але із врахуванням скін-ефекту його відносна інтенсивність може не відповідати реальній кількості оксидів у досліджуваних зразках. Сигнал із  $\delta$  в околі 1600 м.ч. (рис. 1, а) відповідає металевому алюмінію [23, 24]. Його розширення після помелу порошків впродовж 1 години (рис. 1, б) зумовлене диспергуванням порошків у процесі механоактиваційного оброблення та початком реакційних процесів. Із збільшенням тривалості помелу порошків  $\text{Al-33Cu/5C}$  від 6 до 8 годин на спектрі з'являються до-



**Рис. 1.** Статичні спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  порошків  $\text{Al-33Cu/5C}$  у вихідному стані (а), після механоактиваційного оброблення впродовж 1 (б), 6 (в) та 8 годин (г).<sup>1</sup>

даткові лінії із  $\delta = 1400, 1000\text{--}1083$  та  $384\text{--}458$  м.ч.

Відомо, що Al у кристалічній ґратниці ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фази може займати тетраедричні й октаедричні положення [25]; тому в подібних системах сигнали на  $\approx 900\text{--}1000$  та  $\approx 400\text{--}600$  м.ч. приписують Алюмінію, що знаходиться в тетраедричному ( $\text{Al}_T$ ) й октаедричному ( $\text{Al}_O$ ) оточеннях у ґратниці ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фази [24, 25]. Присутність широкого малоінтенсивного сигналу із хемічним зсувом на 1000 м.ч. може бути пояснено тим, що ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фаза є неупорядкованою [6]. У попередніх роботах було показано [6–8], що тривале механоактиваційне оброблення порошків Al–33 Cu/5C впродовж 8 годин приводить до подрібнення їх таким чином, що стає присутньою високодисперсна фракція  $\sim 1\text{--}10$  мкм поряд із крупнішими частинками розміром у 25 мкм, а середній розмір кристалітів зменшується від 56 до 17 нм; тому розширення сигналів на спектрах може бути пов'язано з розмірним ефектом. Зміщення сигналу, відповідного ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазі, з 384 на 458 м.ч. може бути пов'язано із формуванням оточення із більшим числом атомів Купруму, але, враховуючи наявність дефектної структури, повного насичу в координаційній сфері не відбувається. Відповідно до результатів, наведених у роботах [26, 27], виявлено, що сигнал із хемічним зсувом в околі 1400 м.ч. відповідає нестехіометричній  $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ -фазі ( $0,012 < x < 0,059$ ). Сигнал від карбіду алюмінію  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [28] із відповідним хемічним зсувом  $100\text{--}120$  м.ч. не спостерігався.

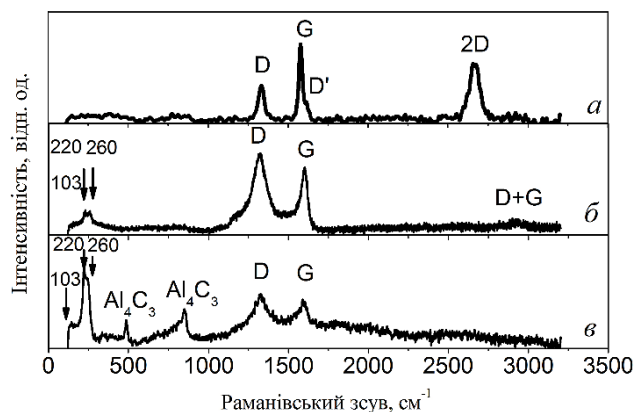


**Рис. 2.** Дифрактограми та статичні спектри ЯМР  $^{27}\text{Al}$  порошків: Al–80Cu/5 C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (а, б) та відпалу при  $500^\circ\text{C}$  (в, з); Al–33Cu/5C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (д, е) та відпалу при  $500^\circ\text{C}$  (є, ж).<sup>2</sup>

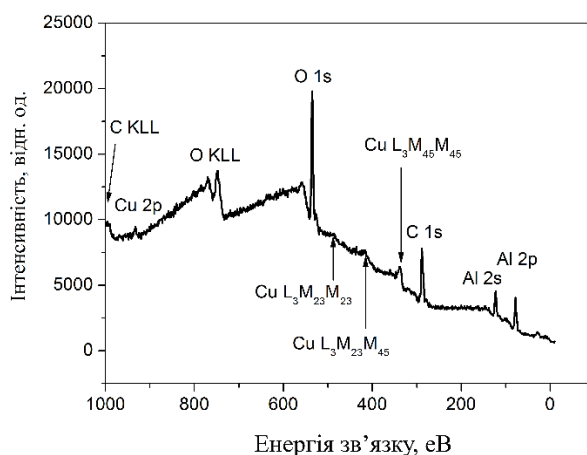
На порівняльних дифрактограмах від порошків Al-33Cu/5C і Al-80Cu/5C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (рис. 2, а, д) спостерігаються піки при 51,67, 76,19 та 98,01°, що відповідають ОЦК-фазі із параметром ґратниці  $a = 0,29504$  нм, яку у літературі пов'язують із неупорядкованою  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазою (структурного типу A2) [12–17]. Зважаючи на форму сигналів в околі 458–631 та 1083–1146 м.ч. на спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  від порошків обох композицій після помелу впродовж 8 годин (рис. 2, б, е), їх можна також приписати  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазі, причому зміна співвідношення їхніх інтенсивностей ( $I_{\text{AlO}}/I_{\text{AlT}}$ ) може свідчити про різний ступінь її впорядкування [14, 15]. Відпал порошків за температури у 500°C впродовж 2 годин приводить до утворення близького до рівноважного фазового складу: для порошків Al-33Cu/5C — через розпад ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і формування  $\text{Al} + \text{ОЦТ-}\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ , а Al-80Cu/5C — через впорядкування у  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазу (рис. 2, в, з, є, ж). До того ж розширення та збільшення інтенсивності сигналу в околі 0 м.ч. після відпалу може свідчити як про присутність карбіду, так і про збільшення частки оксиду і потребує уточнення іншими методами.

Структуру порошків Al-33Cu/5C після відповідних оброблень також було досліджено методом Раманової спектроскопії (рис. 3). У вихідному стані спектр графіту (рис. 3, а) характеризується наявністю G-смуги на  $1578\text{ см}^{-1}$ , а також D-, D'- та 2D-смуг на  $1333$ ,  $1612$ ,  $2660\text{--}2676\text{ см}^{-1}$  відповідно. Зіставляючи цей результат із даними, наведеними в роботі [29], можна припустити, що у вихідному стані порошок графіту мав наночастинчасту структуру. Після помелу впродовж 8 годин (рис. 3, б) спостерігається розширення D- та G-смуг ( $1327$  та  $1598\text{ см}^{-1}$ ), перерозподіл їхніх інтенсивностей, зростання співвідношення  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  до 1,5, що разом із відсутністю 2D-смуги свідчить про збільшення кількості дефектів, ступеня розупорядкування та перетворення кристалічної структури графіту на аморфну [30–31]. Поява додаткових смуг на  $485$  і  $850\text{ см}^{-1}$  у Рамановому спектрі від порошків Al-33Cu/5C після помелу впродовж 8 годин і відпалу за температури у 500°C впродовж 2 годин (рис. 3, в) свідчить про утворення карбіду  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [32]. В той же час присутність широких D- ( $1320\text{ см}^{-1}$ ) і G- ( $1594\text{ см}^{-1}$ ) смуг із співвідношенням  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}} = 1,25$  після відпалу дає підстави припустити, що певна частина графіту прореагувала, й утворився карбід, а певна частина все ж залишилась у вигляді аморфної складової.

Окрім того, після помелу впродовж 8 годин і 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; також смугу в околі  $220\text{ см}^{-1}$  можна віднести до молекулярних груп оксиду міді на поверхні [33].



**Рис. 3.** Раманів спектр порошків Al-33Cu/5C у вихідному стані (а), після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (б) та відпалу при 500°C впродовж 2 годин (в).<sup>3</sup>

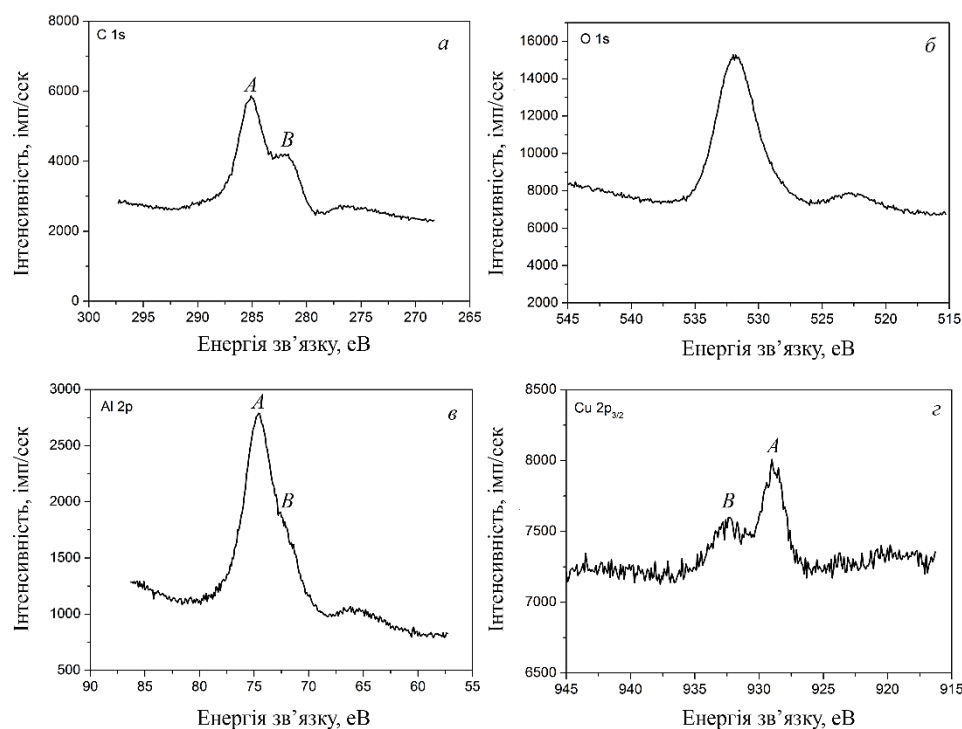


**Рис. 4.** Оглядовий РФС-спектр Al-33Cu/5C-порошку після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин.<sup>4</sup>

Електронна структура порошків досліджувалася методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Як видно з рис. 4, на оглядовому РФС-спектрі порошку Al-33Cu/5C після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин добре фіксуються внутрішні лінії Купруму, Алюмінію та Карбону, а також Оксигену. Остання переважно відповідає такому, що адсорбований на поверхні досліджуваного порошку.

РФС-спектр внутрішніх C1s-електронів вказаного порошку, окрім основного максимуму А з енергією зв'язку у  $\sim 285,0$  еВ,





**Рис. 5.** РФС-спектри внутрішніх  $C1s$ - (*а*),  $O1s$ - (*б*),  $Al2p$ - (*в*) і  $Cu2p_{3/2}$ - (*г*) електронів  $Al-33Cu/5C$ -порошків після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин.<sup>5</sup>

демонструє наявність особливості *B* в околі  $\sim 281,6$  eV (рис. 5, *а*). Це значення енергії зв'язку близьке до такого, що відповідає Карбону у хемічному зв'язку з атомами металу [34]; у нашому випадку — з Алюмінієм. Для РФС-спектру внутрішніх  $Cu2p_{3/2}$ -електронів порошку  $Al-33Cu/5C$  після механоактиваційного оброблення впродовж 8 годин (рис. 5, *г*) характерною є наявність двох особливостей — підсмуга *A* відповідає Купруму, що формує хемічний зв'язок із атомами Алюмінію, а підсмуга *B* з енергією зв'язку у 932,3 eV відповідає атомам Купруму в оксиді  $CuO$  [35]. Це ж є характерним для РФС-спектру внутрішніх  $Al2p$ -електронів (рис. 5, *в*), для якого характерною є наявність двох особливостей — *A* (відповідає  $Al_2O_3$ ) та *B* (відповідає Алюмінію, що формує зв'язки із атомами Купруму). Крім того, РФС-спектри внутрішніх  $C1s$ -електронів у досліджуваних порошках є комплексними й, окрім вищевказаних особливостей *A* і *B*, демонструють також наявність Карбону з енергією зв'язку  $\approx 286,3$  і  $287,3$  eV, що відповідає атомам C у групах C–OH та C=O відповідно [36].

#### 4. ВИСНОВКИ

Механоактиваційне оброблення порошків Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C і Al–80% ваг. Cu/5% ваг. C впродовж 8 годин приводить до формування  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фази, яка є неупорядкованою ОЦК-фазою ( $a = 0,29504$  нм, структурний тип A2). Після механоактиваційного оброблення порошку евтектичного складу Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C також формується нестехіометрична ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}_{1-x}$ -фаза ( $0,012 < x < 0,059$ ). Методом РФС на спектрах внутрішніх  $\text{C}1s$ -,  $\text{Cu}2p_{3/2}$ - та  $\text{Al}2p$ -електронів від евтектичних порошків після помелу впродовж 8 годин виявлено наявність хемічного зв'язку Al–C, а також підсмуг, що відповідають утворенню зв'язків Al–Cu та оксидів  $\text{CuO}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Окрім цього, аналіза РФС-спектрів свідчить про наявність Карбону з енергією зв'язку, що відповідає атомам Карбону у групах C–OH та C=O. За допомогою методи Раманової спектроскопії для порошків евтектичного складу Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C показано, що помел впродовж 8 годин приводить до аморфізації графіту, а відпал за температури у  $500^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин — до утворення карбиду  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Методами ЯМР та рентгеноструктурної аналізи виявлено, що фазовий склад порошків після відпалу при  $500^\circ\text{C}$  є близьким до рівноважного: для порошків Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C — Al +  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , для Al–80% ваг. Cu/5% ваг. C — впорядкованої  $\gamma_2$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фази.

Роботу було виконано при частковій фінансовій підтримці бюджетної теми ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України «Мікро- та нанокристалічні стани в новітніх прецизійних сплавах евтектичного типу» (КПКВК 6541230).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Casati and M. Vedani, *Metals*, **4**: 65 (2014); <https://doi.org/10.3390/met4010065>.
2. H. Faleh, M. Noori, and Ş. Florin, *Advanced Materials Research*, **1128**: 134 (2015); <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1128.134>.
3. F. H. Latief and E. M. Sherif, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**: 2129 (2012); <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.007>.
4. J. L. Hernandez, J. J. Cruz, C. Gomez, O. Coreno, and R. Martínez-Sánchez, *Materials Transactions*, **5**: 1120 (2010); <http://doi.org/10.2320/matertrans.M2009398>.
5. J. Mendoza-Duarte, I. Estrada-Guel, F. Robles-Hernandez, C. Carreco-Gallardo, C. López-Meléndez, and R. Martínez-Sánchez, *Materials Research*, **19**, Suppl. 1: 13 (2016); <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0625>.
6. Ya. Matvienko, A. Rud, S. Polishchuk, Yu. Zagorodniy, N. Rud, and V. Trachevski, *Applied Nanoscience* (2019); <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01086-2>.

7. Ya. I. Matvienko, A. D. Rud, S. S. Polishchuk, N. D. Rud, S. O. Demchenkov, and A. Yu. Klepko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1519 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1519>.
8. Ya. I. Matvienko, S. S. Polishchuk, A. D. Rud, T. M. Mika, V. I. Bondarchuk, and S. O. Demchenkov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 981 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.0981>.
9. A. N. Streletskii, I. V. Kolbanev, A. B. Borunova, A. V. Leonov, and P. Yu. Butyagin, *Colloid Journal*, **66**: 729 (2004); <http://doi.org/10.6193X/04/6606-0709>.
10. K. Kim, D. Kim, K. Park, M. Cho, S. Cho, and H. Kwon, *Materials*, **12**: 1546 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12091546>.
11. M. A. Shaik and B. R. Golla, *J. Mater. Sci. Metals*. (2018); <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2638-0>.
12. F. Li, K. N. Ishihara, and P. H. Singu, *Metall. Trans. A*, **22**: 2849 (1991); <https://doi.org/10.1007/BF02650245>.
13. R. Besson, J. Kwon, L. Thuinet, M.-N. Avettand-Fènoël, and A. Legris, *Phys. Rev. B*, **90**: 214104 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.214104>.
14. J. C. de Lima, D. M. Triches, V. H. F. dos Santos, and T. A. Grandi, *J. Alloy. Compd.*, **282**: 258 (1999); [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00830-5](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00830-5).
15. I. Manna, P. P. Chattopadhyay, B. Chatterjee, and S. K. Pabi, *J. Mater. Sci.*, **36**: 1419 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1017580226001>.
16. D. Y. Ying and D. L. Zhang, *J. Alloy. Compd.*, **311**: 275 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01094-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01094-X).
17. J. Kwon, L. Thuinet, M.-N. Avettand-Fènoël, A. Legris, and R. Besson, *Intermetallics*, **46**: 250 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.11.023>.
18. P. Butyagin and A. Streletskii, *Phys. Solid State*, **47**: 856 (2005); <https://doi.org/10.1134/1.1924845>.
19. G. Dovbeshko, O. Fesenko, A. Dementjev, R. Karpicz, V. Fedorov, and O. Posudievsky, *Nanoscale Research Letters*, **9**: 263 (2014); <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/263>.
20. S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, K. Senthil, and D. Mangalaraj, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**: 2358 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0CE00303D>.
21. O. Y. Khyzhun, E. A. Zhurakovsky, A. K. Sinelnichenko, and V. A. Kolyagin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **82**: 179 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(96\)03057-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(96)03057-5).
22. K. J. D. MacKenzie and M. E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Oxford: Pergamon/Elsevier: 2002), vol. 6.
23. D. Dudina, O. Lomovsky, K. Valeev, S. Tikhov, N. Boldyrev et al., *J. Alloy. Compd.*, **629**: 343 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.120>.
24. S. Tikhov, T. Minyukova, K. Valeev, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev et al., *RSC Advances*, **67**: 42443 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7RA06672D>.
25. E. H. Kisi and J. D. Browne, *Acta Crystallographica. Sec. B*, **47**, Iss. 6: 835-843 (1991); <https://doi.org/10.1107/S0108768191005694>.
26. F. Haarmann, M. Armbrüster, and Y. Grin, *Chem. Mater.*, **19**: 1147 (2007); <https://doi.org/10.1021/cm062313k>(2007).

27. T. Bastow and S. Celotto, *Acta Materialia*, **51**: 4621 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00299-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00299-4).
28. C. Moran, R. Marti, S. Hayes, and K. Walton, *Carbon*, **114**: 482 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.083>.
29. O. Fesenko, G. Dovbeshko, A. Dementjev, R. Karpicz, T. Kaplas, and Yu. Svirko, *Nanoscale Research Letters*, **10**: 163 (2015); <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0869-4>.
30. N. Larionova, R. Nikonova, and V. Ladianov, *Advanced Powder Technology*, **29**, No. 2: 399 (2018); <http://doi.org/10.1016/j.appt.2017.11.027>.
31. A. Rud and A. Lakhnik, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 4179 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.123>.
32. J. L. Kennedy, T. D. Drysdale, and D. H. Gregory, *Green Chemistry*, **17**, No. 1: 285 (2015) <http://doi.org/10.1039/C4GC01277A>.
33. M. Bahrami, G. Taton, V. Condra, L. Salvagnac, C. Tenaillon, P. Alphonse, and C. Rossi, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **39**: 365 (2014); <http://doi.org/10.1002/prep.201300080>.
34. *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (2<sup>nd</sup> Ed.) (Eds. D. Briggs and P. M. Seach) (Chichester: John Wiley & Sons Ltd.: 1990), vol. 1.
35. T. Czeppe, E. Korznikova, P. Ozga, M. Wrobel, L. Litynska-Dobrzynska, G. F. Korznikova et al., *Acta Physica Polonica A*, **126**, No. 4: 921 (2014); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.921>.
36. A. Zameshin, M. Popov, V. Medvedev, S. Perfilov, R. Lomakin, S. Buga, V. Denisov, A. Kirichenko et al., *Appl. Phys. A*, **107**: 863 (2012); <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6805-x>.

<sup>1</sup>G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36, Academician Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,  
13, Pokrovska Str.,  
UA-04070 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,  
46, Nauky Ave.,  
UA-03028 Kyiv, Ukraine

<sup>4</sup>Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3, Krzhizhanovs'kyy Str.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Static NMR spectra of <sup>27</sup>Al: of Al-33Cu/5C powders in the initial state (a), after 1 (б), 6 (в) and 8 (г) hours of mechanical alloying.

<sup>2</sup> Fig. 2. XRD patterns and static NMR spectra of <sup>27</sup>Al: of Al-80Cu/5C after 8 hours of mechanical alloying (a, б) and annealing at 500°C (в, г); Al-33Cu/5C after 8 hours of mechanical alloying (д, е) and annealing at 500°C (ж, з).

<sup>3</sup> Fig. 3. Raman spectra of Al-33Cu/5C powders before (a), after mechanical alloying for 8 hours (б) and after annealing at 500°C for 2 hours (в).

<sup>4</sup> Fig. 4. Survey XPS spectra of Al-33Cu/5C powders after mechanical alloying for 8 hours.

<sup>5</sup> Fig. 5. XPS core-level C1s (a), O1s (б), Al2p (в) and Cu2p<sub>3/2</sub> (г) spectra of Al-33Cu/5C powders after mechanical alloying for 8 hours.