

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 61.05.cp, 62.25.-g, 64.60.My, 64.70.kd, 81.20.Ev, 81.20.Wk

Структура та механічні властивості композитів Al–Cu/C, отриманих механічним легуванням та твердофазним спіканням

Я. І. Матвієнко, С. С. Поліщук, О. Д. Рудь, Т. М. Міка,
В. І. Бондарчук, С. О. Демченков*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*

Композити системи Al–Cu доевтектичного і евтектичного складу із добавкою 5% ваг. графіту були отримані шляхом механічного легування (МЛ) елементарних порошків та наступного гарячого пресування сумішей при 480–510°C і 30 МПа. Отримані таким чином зразки досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). МЛ впродовж 8 годин порошкових сумішей призводило до утворення фаз Cu_9Al_4 , CuAl_2 і твердого розчину Al(Cu), а наступне спікання — до розпаду метастабільної фази Cu_9Al_4 . Показано, що кристалічна структура графітових добавок при МЛ перетворюється у аморфну, а в процесі спікання утворюється карбід Al_4C_3 . Окрім цього, введення графіту призводить до збільшення частки високодисперсних частинок в результаті МЛ, а також збільшує об'ємні долі метастабільної Cu_9Al_4 і стабільної CuAl_2 інтермета-

Corresponding author: Yana Igorivna Matvienko
E-mail: yanamatv18@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: Ya. I. Matvienko, S. S. Polishchuk, A. D. Rud, T. M. Mika, V. I. Bondarchuk, and S. A. Demchenkov, Structure and Mechanical Properties of Al–Cu/C Composites Produced by Mechanical Alloying and Solid-State Sintering, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 1035–1054 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.08.1035](https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.1035).

левих фаз. Розглянуто вплив графітових добавок та вмісту Cu (17 і 33% ваг.) на мікроструктуру та механічні властивості спечених композитів Al–Cu. Обговорюються можливі механізми зміцнення композитів Al–Cu і Al–Cu/C.

Ключові слова: Al–Cu/C, металоматричні композити, механічне легування, твердофазне спікання, порошкова металургія.

Hypoeutectic and eutectic Al–Cu composites with 5% wt. of graphite additives are prepared using mechanical alloying (MA) of elemental powders and following hot pressing of mixtures at 480–510°C and 30 MPa. The obtained powders and sintered samples are studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and differential scanning calorimetry (DSC). The MA during 8 hours of all powder compositions results in the formation of Cu_9Al_4 and CuAl_2 phases as well as Al(Cu) solid solution. Subsequent sintering leads to the decomposition of the metastable Cu_9Al_4 phase. As shown, the crystalline structure of graphite additives transforms into amorphous one during MA, while the consequent sintering results in the Al_4C_3 carbide formation. Moreover, the introduction of graphite additives leads to increasing of both the highly dispersed particles amount in mechanically alloyed powder and the volume fraction of metastable Cu_9Al_4 and stable CuAl_2 intermetallic phases. The effects of both graphite additives and Cu content (17 and 33% wt.) on microstructure and mechanical properties of sintered Al–Cu composites are considered. Possible strengthening mechanisms for Al–Cu and Al–Cu/C composites are discussed.

Key words: Al–Cu/C, metal matrix composites, mechanical alloying, solid-state sintering, powder metallurgy.

Композиты системы Al–Cu доэвтектического и эвтектического составов с добавлением 5% вес. графита были получены путём механического легирования (МЛ) элементарных порошков и последующего горячего прессования смесей при 480–510°C и 30 МПа. Полученные таким образом образцы исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). МЛ в течение 8 часов порошковых смесей приводит к образованию фаз Cu_9Al_4 , CuAl_2 и твёрдого раствора Al(Cu), а последующее спекание — к распаду метастабильной фазы Cu_9Al_4 . Показано, что кристаллическая структура графитовых добавок при МЛ превращается в аморфную, а в процессе спекания образуется карбид Al_4C_3 . Кроме того, введение графита приводит к увеличению доли высокодисперсных частиц в результате МЛ, а также увеличивает объёмные доли метастабильной Cu_9Al_4 и стабильной CuAl_2 интерметаллических фаз. Рассмотрено влияние графитовых добавок и содержания Cu (17 и 33% вес.) на микроструктуру и механические свойства спечённых композитов Al–Cu и Al–Cu/C. Обсуждаются возможные механизмы упрочнения композитов Al–Cu и Al–Cu/C.

Ключевые слова: Al–Cu/C, металломатричные композиты, механическое легирование, твердофазное спекание, порошковая металлургия.

(Отримано 12 травня 2019 р.)

1. ВСТУП

Завдяки малій вазі, високому рівню міцності та відмінній оброблюваності деякі сплави системи Al–Cu вважаються кандидатами для заміни сталей і застосовуються в авіаційній та автомобільній промисловості [1, 2]. В той же час, необхідність зростання енергоефективності транспортних засобів вимагає подальшого підвищення рівня механічних властивостей матеріалів на основі Al–Cu сплавів, а також розширення температурного діапазону їх застосування [3, 4]. Відомо, що мікроструктура та механічні властивості таких сплавів залежать від хімічного складу та швидкості кристалізації [5].

Так, сплави Al–Cu із вмістом міді, меншим 10% ваг., вважаються перспективними з огляду на прийнятне співвідношення міцності–пластичності [6]. Водночас, підвищення концентрації міді може значно покращити міцність і твердість сплаву Al–Cu в литому стані та після термообробки, але зазвичай погіршує його пластичність [7, 8]. Повідомлялося також, що пластинчасті структури, утворені з евтектичних високодисперсних зерен Al–CuAl₂, можуть сприяти значному поліпшенню як міцності при кімнатній температурі, так і високотемпературної надпластичності евтектичного Al–33% ваг. Cu сплаву [9]. Крім того, через низьку температуру плавлення ($T_{пл} = 548,2^{\circ}\text{C}$) та високий рівень міцнісних властивостей евтектичний сплав Al–Cu також вважається перспективним матеріалом для адитивних технологій [10].

З іншого боку відомо, що отримуючи сплави Al–Cu в суттєво нерівноважних умовах, наприклад, за допомогою методів із високими швидкостями кристалізації, можна істотно зменшити розмір зерна та покращити їх механічні властивості [10, 11]. Проте традиційні методи ливарництва, як правило, обмежені низькими швидкостями кристалізації, що обумовлює значний ріст зерен [12]. В зв'язку з цим, в останні роки значна увага приділяється застосуванню механічного легування (МЛ) елементарних порошків та їх подальшому спіканню в твердому стані (за низьких температур) для виготовлення алюмінієво–мідних композитів, що мають підвищений рівень механічних властивостей [13–17]. Процес МЛ проходить у нерівноважних умовах, що збільшує розчинність компонентів в твердому стані і дозволяє отримати пересичені тверді розчини та інтерметалеві сполуки у вигляді наноструктурованих матеріалів [18]. Зокрема, МЛ елементарних порошків Al і Cu призводить до утворення метастабільних і стабільних інтерметалідів, пересичених твердих розчинів, які в свою чергу можуть значно впливати на механічні властивості композитів. Наприклад, максимальна розчинність Cu в

Al після МЛ значно вище, ніж 0,1 ат. % (у рівноважному стані при кімнатній температурі) [19]. Також відомо, що МЛ порошків Al–Cu призводить до утворення метастабільної фази Cu_9Al_4 із об'ємноцентрованою кубічною ґраткою (ОЦК) далеко за межами її рівноважної області [20, 21].

Окрім інтерметалідів і оксидів, композити Al–Cu можуть бути армовані тугоплавкими добавками карбідів, нітридів, боридів [22]. Такі алюмоматричні композити (АМК) використовуються для виготовлення поршнів двигунів, гальмівних колодок, турбінних лопаток, карданних валів тощо [23]. Зокрема, АМК, армовані вуглецевими матеріалами (до 9% ваг.), є перспективними через малу вагу, високу міцність і низьку вартість графіту [24]. Зміцнення таких АМК пов'язане із зменшенням розміру зерна та утворенням до 5% карбіду Al_4C_3 в процесі спікання [25].

Внесення добавки графіту в Al–Cu матрицю із вмістом міді до 10% ваг. Cu механічним легуванням із наступним твердофазним спіканням призводило до збільшення їх твердості на 20% [26, 27]. Крім того, армовані графітом АМК є ізотропними, дешевшими і легшими у виготовленні порівняно з аналогічними композитами, армованими вуглецевими нанотрубками [28, 29]. Однак вплив графіту на мікроструктуру і механічні властивості сплавів доєвтектичного та евтектичного складу детально не досліджувався.

У цій роботі розглянуто вплив графітових добавок та вмісту Cu на мікроструктуру та механічні властивості композитів доєвтектичного Al–17% ваг. Cu та евтектичного Al–33% ваг. Cu складу, отриманих МЛ з наступним твердофазним спіканням.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

В якості вихідних матеріалів використовували елементарні порошки Al (чистота 99,5%, середній розмір частинок <150 мкм), Cu (чистота 99,95%, середній розмір частинок <90 мкм) і графіту (спектрально чистий графіт, середній розмір частинок <50 мкм). Для даного дослідження було підготовлено дві групи сумішей порошків: доєвтектичного складу Al–17% ваг. Cu та Al–17% ваг. Cu/5% ваг. C, евтектичного складу Al–33% ваг. Cu та Al–33% ваг. Cu/5% ваг. C (надалі зразки Al–17Cu і Al–17Cu/5C, Al–33Cu і Al–33Cu/5C). МЛ порошкових сумішей здійснювали в атмосфері аргону у високоенергетичному планетарному млині Fritsch «Pulverisette-6» за швидкості обертання 400 обертів/хвилину впродовж 1, 2, 6 та 8 годин. Помел проводили у сталевому стакані, який містив розмелювальні тіла — 24 сталевих кульки із діаметром 16 мм кожна із співвідношенням маси розмелювальних тіл до порошкової суміші 8:1 у режимі роботи — 10 хв помел/5 хв зупинка.

Температурні інтервали фазових перетворень у порошках після

МЛ були визначені методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Термічний сигнал від зразків записували за допомогою калориметра Netzsch DSC 404 F1 Pegasus у температурних інтервалах 20–550°C до оплавлення (548,5°C температура найнижчої евтектики) в режимі нагрівання із швидкістю 40 К/хв в атмосфері 99,99% гелію.

Після МЛ впродовж 8 годин порошки спікали при температурі 480–510°C під тиском 30 МПа у графітових матрицях. Відповідні режими компактування, при яких скомпактовані зразки мали максимальну щільність, наведені у табл. 1. Густина отриманих композитів вимірювали за допомогою методу Архімеда. Структурні характеристики і механічні властивості отриманих компактів було порівняно із відповідними злитками доевтектичного (Al–17Cu) та евтектичного (Al–33Cu) сплавів, виготовлених у дуговій печі в інертній атмосфері.

Фазово-структурний стан порошків після МЛ і композитів після спікання було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою дифрактометра ДРОН-4 із використанням CoK_α -випромінювання. Кількісний рентгенівський фазовий аналіз на основі метода Рітвельда проводився з використанням програмного комплексу MAUD. Морфологію порошків, шліфів поверхні композитів та сплавів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою електронного мікроскопу TESCAN VEGA3, обладнаного EDS X-Max 80 (Bruker). Середній розмір частинок порошків оцінювали, аналізуючи зображення СЕМ, за допомогою програми Image-Pro [30].

Механічні властивості композитів вимірювали за допомогою універсального наноіндентометра «Мікрон-гамма» при навантаженні 5 г. Нанотвердість по Мейєру (H_M), модуль Юнга (E) і коефіцієнт пластичності ($\delta_{пл}$) матеріалу розраховувався автоматично за допо-

ТАБЛИЦЯ 1. Режими спікання: час витримки τ , швидкість нагріву ν , температура $T_{сп}$ та тиск $p_{сп}$ спікання. Пористість Π , теоретична $\rho_{теор}$ та експериментальна $\rho_{експ}$ густини всіх композитів після спікання.

TABLE 1. Sintering parameters: dwelling time τ , heating rate ν , sintering temperature T_{sint} and p_{sint} . Porosity Π , theoretical $\rho_{теор}$ and experimental $\rho_{експ}$ densities of all composites after sintering.

Композити	τ , хв	ν , К/хв	$T_{сп}$, °C	$p_{сп}$, МПа	$\rho_{теор}$, г/см ³	$\rho_{експ}$, г/см ³	Π , $\pm 1\%$
Al–17Cu	5	40	480	30	3,10	2,93	5
Al–17Cu/5C	5	40	510	30	3,00	2,78	7
Al–33Cu	5	40	480	30	3,50	3,30	6
Al–33Cu/5C	5	40	510	30	3,40	3,11	8

могою програмного забезпечення приладу [31].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Мікроструктура порошків після МЛ

Результати рентгеноструктурного аналізу та електронно-мікроскопічних досліджень вихідних порошків Al-33Cu та Al-33Cu/5C до МЛ наведені на рис. 1. Середній розмір частинок порошків у вихідному стані за даними СЕМ варіювався від 80 до 160 мкм (рис. 1, а, в). Слід зазначити, що на рис. 1, в — СЕМ порошків складу Al-33Cu/5C присутня більша частка високодисперсної фракції за рахунок внесення 5% ваг. добавки порошку графіту.

На дифракційній картині від вихідного порошку Al-33Cu (рис. 1, б) присутні піки від Al та Cu із гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК), що відповідає заданому співвідношенню. На дифракційній картині від порошку Al-33Cu/5C до МЛ окрім піків від Al та Cu присутній характерний пік від кристалічного графіту при $2\theta = 31^\circ$

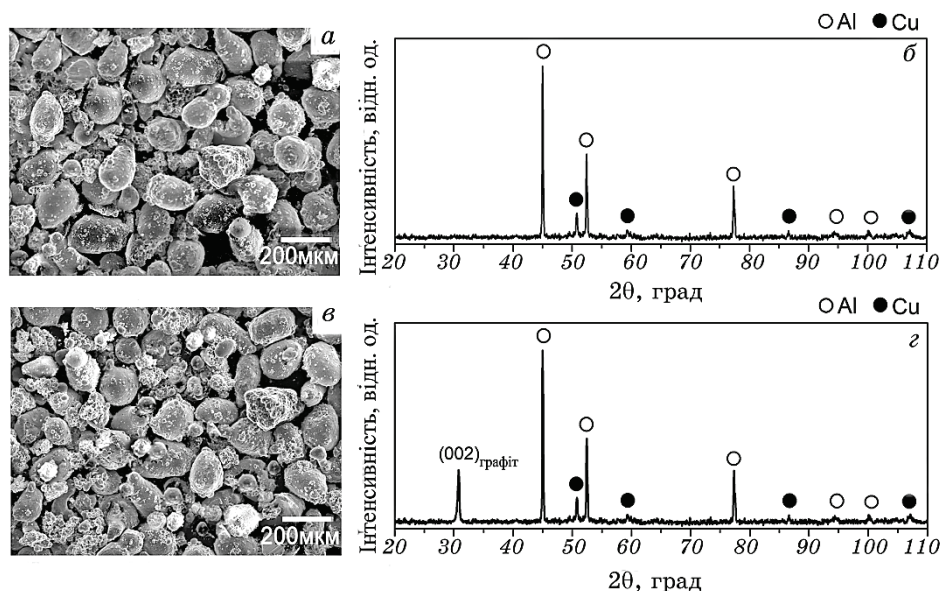


Рис. 1. Вихідний стан порошків Al-33Cu: а — СЕМ, б — рентгенівська дифрактограма. Вихідний стан порошків Al-33Cu/5C: в — СЕМ, г — рентгенівська дифрактограма. CoK_α -випромінювання.

Fig. 1. Al-33Cu powders in the initial state: а—SEM, б—X-ray diffraction pattern. Al-33Cu/5C powders in the initial state: в—SEM, г—X-ray diffraction pattern. CoK_α -radiation.

($d_{002} = 0,3347$ нм) (рис. 1, з).

Зміна морфології та середнього розміру частинок порошків у процесі МЛ представлена на рис. 2. Видно що для порошків Al–33Cu на проміжній стадії МЛ впродовж 1 години (рис. 2, а і б та рис. 2, д і е) спостерігається суттєва агломерація частинок до 120–200 мкм, в той час як для порошків Al–33Cu/5C відбувається зменшення розміру частинок до 60 ± 20 мкм. Це може бути пов'язане із тим, що у 1-му випадку на даній стадії твердофазна реакція між Al та Cu вже йде, а у 2-му випадку графітові домішки, обволікаючи частин-

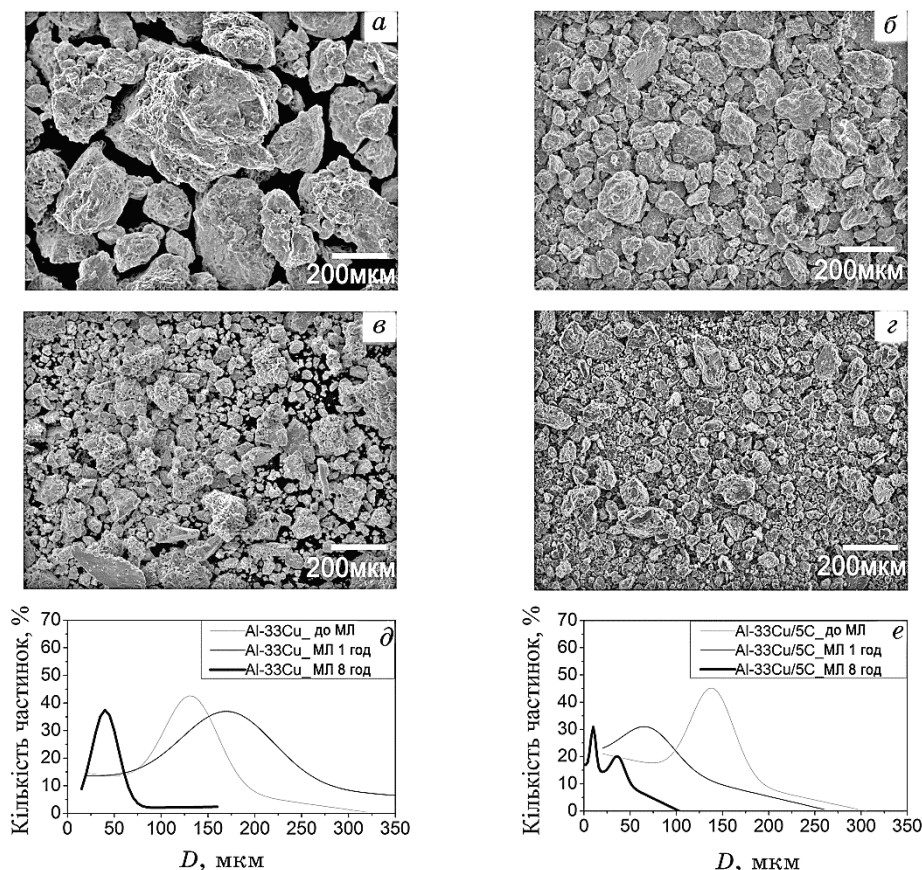


Рис. 2. СЕМ порошків Al–33Cu (а) та Al–33Cu/5C (б) після МЛ впродовж 1 год, Al–33Cu (в) та Al–33Cu/5C (г) після МЛ впродовж 8 годин. Розподіл середнього розміру частинок порошків Al–33Cu (д) та Al–33Cu/5C (е) до та після МЛ порошків.

Fig. 2. SEM images of Al–33Cu (a) and Al–33Cu/5C (б) powders after MA for 1 h, Al–33Cu (в) and Al–33Cu/5C (г) after MA for 8 h. Distribution of average particle size of Al–33Cu (д) and Al–33Cu/5C (е) powders before and after MA.

ки алюмінію та міді, перешкоджають реакційним процесам.

Детальний аналіз зміни морфології частинок, а також вплив формування інтерметаліду і графіту на неї на проміжних стадіях МЛ проведено у нашій попередній роботі [32]. Подальша високоенергетична обробка до 8 годин обох типів порошків призводила до їх подрібнення таким чином, що кінцеві стани порошкових сумішей Al–33Cu та Al–33Cu/5C відрізнялись наявністю великої кількості високодисперсних частинок в порошках з графітом (рис. 2, *в* та *г*). Так, залежність розподілу частинок Al–33Cu після 8 год МЛ мала мономодальний характер із середнім розміром 45 ± 20 мкм. На відміну від цього, МЛ впродовж 8 годин Al–33Cu/5C порошків призводить до утворення частинок із бімодальним розподілом: дрібні частинки із середніми розмірами — 1–20 мкм і крупніші частинки розміром 35 мкм (рис. 2, *г*, *е*).

На ДСК кривих всіх досліджених порошків виявлено екзотермічні піки різної інтенсивності (рис. 3). Як видно із рис. 3, *а*, у порошку Al–33Cu після МЛ впродовж 1 години спостерігається малоінтенсивний широкий екзотермічний пік в інтервалі температур 150–280°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 порошків Al–33Cu після МЛ протягом 2 годин (рис. 3, *в*) спостерігається значний ріст інтенсивності даного екзотермічного піку, що обумовлено руйнуванням ок-

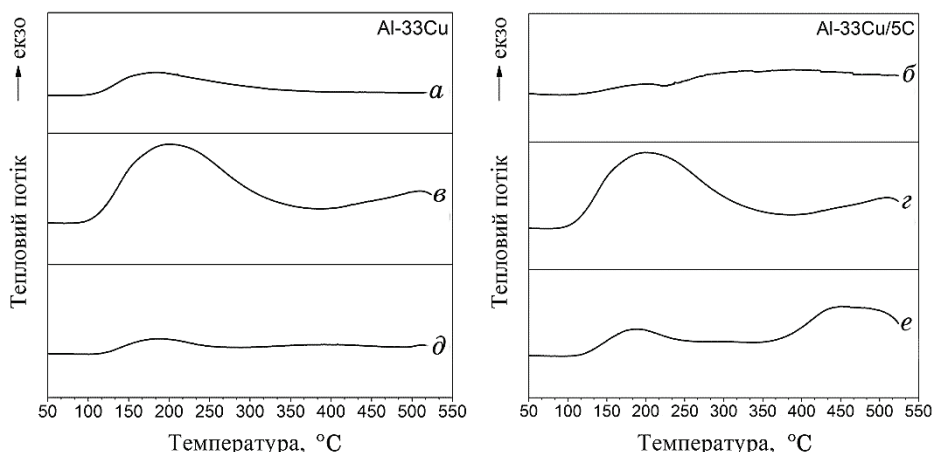


Рис. 3. ДСК порошків Al–33Cu (*а*) та Al–33Cu/5C (*б*) після МЛ впродовж 1 год, Al–33Cu (*в*) та Al–33Cu/5C (*г*) після МЛ впродовж 2 год, Al–33Cu (*д*) та Al–33Cu/5C (*е*) після МЛ впродовж 8 год.

Fig. 3. DSC traces of Al–33Cu (*a*) and Al–33Cu/5C (*б*) powders after MA for 1 hour, Al–33Cu (*в*) and Al–33Cu/5C (*г*) powders after MA for 2 hours, Al–33Cu (*д*), and Al–33Cu/5C (*е*) after ML for 8 h.

сидних шарів на поверхні частинок в процесі МЛ і відповідною інтенсифікацією реакційних процесів в порошках. Подібний інтенсивний пік з'являється і на ДСК кривій порошків Al–33Cu/5C (рис. 3, *з*) після 2 годин МЛ. Із рисунку 3, *д*, *е* видно, 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 високоенергетичною обробкою та нагріванням реакційні процеси в порошках стають менш інтенсивними і практично завершуються після 8 годин МЛ. Враховуючи цей факт і те, що за наведеними вище результатами СЕМ (рис. 2) порошки після 8 годин МЛ мали найбільш високодисперсну структуру, для подальшого спікання були використані порошкові композиції саме після 8 годин МЛ. Слід зауважити, що на ДСК кривій порошку Al–33Cu/5C після 8 годин МЛ (рис. 3, *е*) з'являється другий екзотермічний пік в околі 480°C. Співставляючи цей результат із даними, наведеними в роботах [35, 36] для систем Al–C, можна припустити, що в порошках Al–33Cu/5C в процесі МЛ та/або відпалі при температурах від 400 до 600°C відбувається реакція $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$. Аналогічні результати в зміні морфології порошків в процесі МЛ та ДСК були отримані і для порошків Al–17Cu та Al–17Cu/5C.

Щоб з'ясувати природу перетворень, були проведені рентгеноструктурні дослідження порошків всіх композицій після МЛ впродовж 8 годин (рис. 4) та після спікання композитів (рис. 5, 6). На всіх дифрактограмах від порошків Al–17Cu (рис. 4, *а*), Al–33Cu (рис. 4, *б*) та Al–17Cu/5C (рис. 4, *в*), Al–33Cu/5C (рис. 4, *г*) після МЛ впродовж 8 годин з'являються піки від ОЦК-фази, яку в літературі [21, 37] пов'язують з Cu_9Al_4 ($a = 0,8707$ нм, база дифракційних даних JCPDS_PDF 24-0003) та ОЦТ θ - CuAl_2 фази ($I4/mcm$, $a = 0,6064$ нм і $c = 0,4873$ нм, JCPDS_PDF 25-0012).

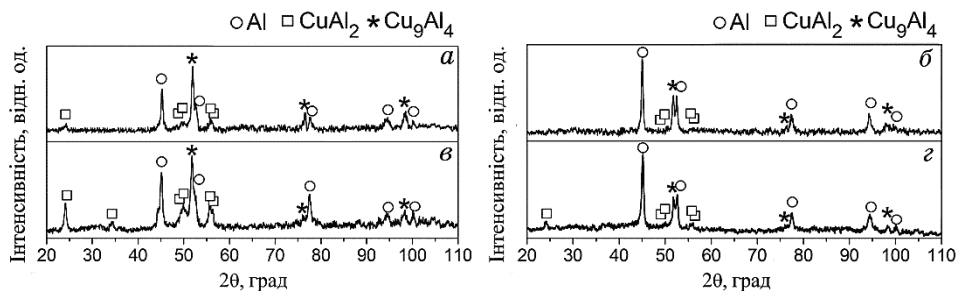


Рис. 4. Дифрактограми порошків Al–33Cu (*а*), Al–17Cu (*б*) та Al–33Cu/5C (*в*), Al–17Cu/5C (*г*) після МЛ впродовж 8 годин.

Fig. 4. XRD patterns of Al–33Cu (*a*), Al–17Cu (*б*) and Al–33Cu/5C (*в*), Al–17Cu/5C (*г*) powders after MA for 8 hours.

Таким чином, МЛ впродовж 8 годин порошкових сумішей усіх композицій призводить до твердофазних реакцій між Al та Cu із утворенням однакового кінцевого фазового складу: $\text{Al}(\text{Cu}) + \text{Cu}_9\text{Al}_4 + \text{CuAl}_2$. Слід зазначити, що дифрактограми від порошків на всіх ста-

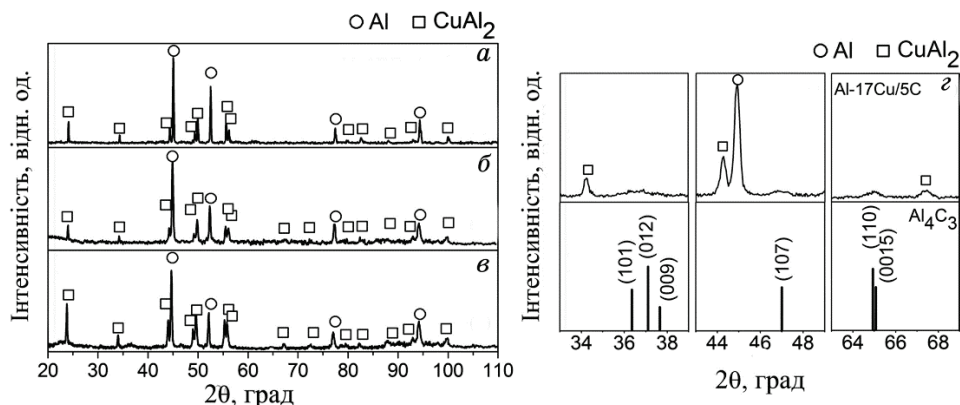


Рис. 5. Дифрактограми зразків доевтектичного складу: сплав Al–17Cu (а), композити Al–17Cu (б) та Al–17Cu/5C (в). Фрагмент дифракційної картини зразку Al–17Cu/5C із найбільш інтенсивними піками від карбіду Al_4C_3 (г).

Fig. 5. XRD patterns of hypo-eutectic samples: alloy Al–17Cu (a), Al–17Cu (b) and Al–17Cu/5C (c) composites. Fragment of XRD pattern of Al–17Cu/5C sample with the most intensive Al_4C_3 carbide peaks (d).

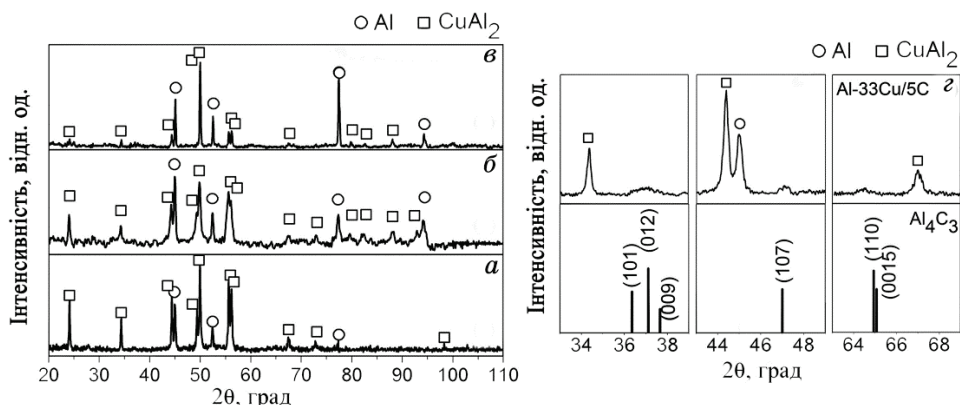


Рис. 6. Дифрактограми зразків евтектичного складу: сплав Al–33Cu (е), композит Al–33Cu (ф) та Al–33Cu/5C (г). Фрагмент дифрактограми зразку Al–33Cu/5C із найбільш інтенсивними піками від карбіду Al_4C_3 (з).

Fig. 6. XRD patterns of eutectic samples: alloy Al–33Cu (e), Al–33Cu (f) and Al–33Cu/5C (g) composites. Fragment of XRD pattern of Al–33Cu/5C sample with the most intensive Al_4C_3 carbide peaks (z).

діях помелу не містять надструктурних (210), (300) і (522) рефлексів фази Cu_9Al_4 , що вказує на те, що вона має неупорядковану ОЦК-структуру [37]. Окрім цього, відсутність характерного піку від кристалічного графіту при $2\theta = 31^\circ$ ($d_{002} = 0,3347$ нм) на дифракційних картинках від порошків Al-17Cu/5C та Al-33Cu/5C після 8 годин МЛ (рис. 4, в, г) може бути пов'язана із перетворенням кристалічного графіту на аморфний під дією високоенергетичної обробки [38]. Аналіз всіх дифрактограм порошків після МЛ також засвідчує про відсутність піків від будь-яких оксидів та карбіду Al_4C_3 .

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків сплаву та спечених композитів (рис. 5, 6) свідчить про наявність у всіх зразках твердого розчину Al(Cu) і фази CuAl_2 . Таким чином, спікання порошків всіх композицій при температурах 480–510°C призводить до розпаду Cu_9Al_4 фази і утворення кінцевого фазового складу: Al(Cu) + CuAl_2 , що відповідає рівноважній евтектиці (рис. 5, б, в та рис. 6, б, в). Подібні дані про розпад Cu_9Al_4 та ріст CuAl_2 фаз після нагріву до 500°C були отримані для Al-Cu МЛ порошків у роботі [13]. Крім того, дифрактограми композитів Al-17Cu/5C (рис. 5, д) та Al-33Cu/5C (рис. 6, д) містять малоінтенсивні піки Al_4C_3 карбіду. Оскільки жодних піків від оксидів не було виявлено, незважаючи на те, що спікання відбувалося без захисної атмосфери, можна припустити, що об'ємна частка оксидів у компактах не перевищує 3–5%.

За результатами кількісного рентгеноструктурного аналізу були оцінені об'ємні частки фаз твердого розчину Al(Cu) та фаз CuAl_2 , Cu_9Al_4 та Al_4C_3 (рис. 7) у зразках всіх композицій. Очевидно, що із збільшенням вмісту Cu у зразках кількість інтерметалідів збільшується. Так, порошкові зразки евтектичного складу Al-33Cu/5C містили найбільшу об'ємну частку метастабільного Cu_9Al_4 і стабільно-

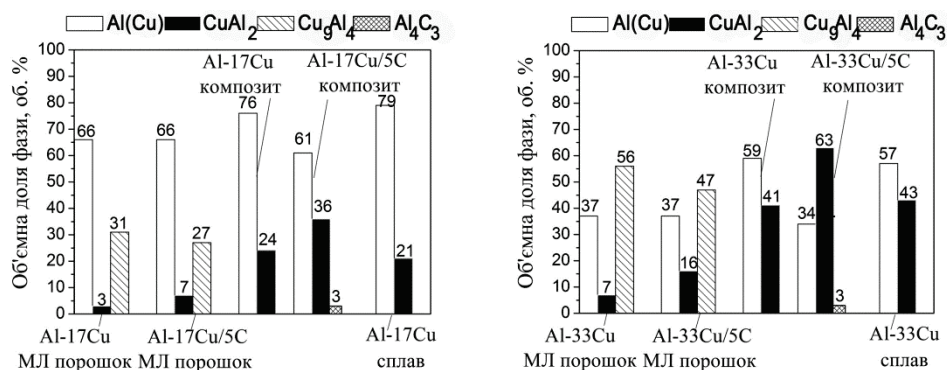


Рис. 7. Гістограми із кількісним фазовим аналізом зразків всіх композицій.

Fig. 7. Histograms with quantitative phase analysis of samples of all compositions.

го CuAl_2 інтерметалідів. А після спікання найбільша кількість CuAl_2 інтерметаліду до 63% об. була виявлена в композитах евтектичного складу. Крім того, вміст фази CuAl_2 в композиті Al-33Cu/5C приблизно на 20% вище, ніж в композиті Al-33Cu і сплаві (рис. 7). В той же час, вміст фази CuAl_2 в композиті Al-17Cu/5C також приблизно на 15% вище, ніж в композиті Al-17Cu і сплаві. Тому можна припустити, що добавки графіту сприяють збільшенню відносної частки фази CuAl_2 в процесі спікання.

На рисунку 8 представлені зображення СЕМ сплавів та композитів доевтектичного та евтектичного складів. Із рисунків 8, а та б ви-

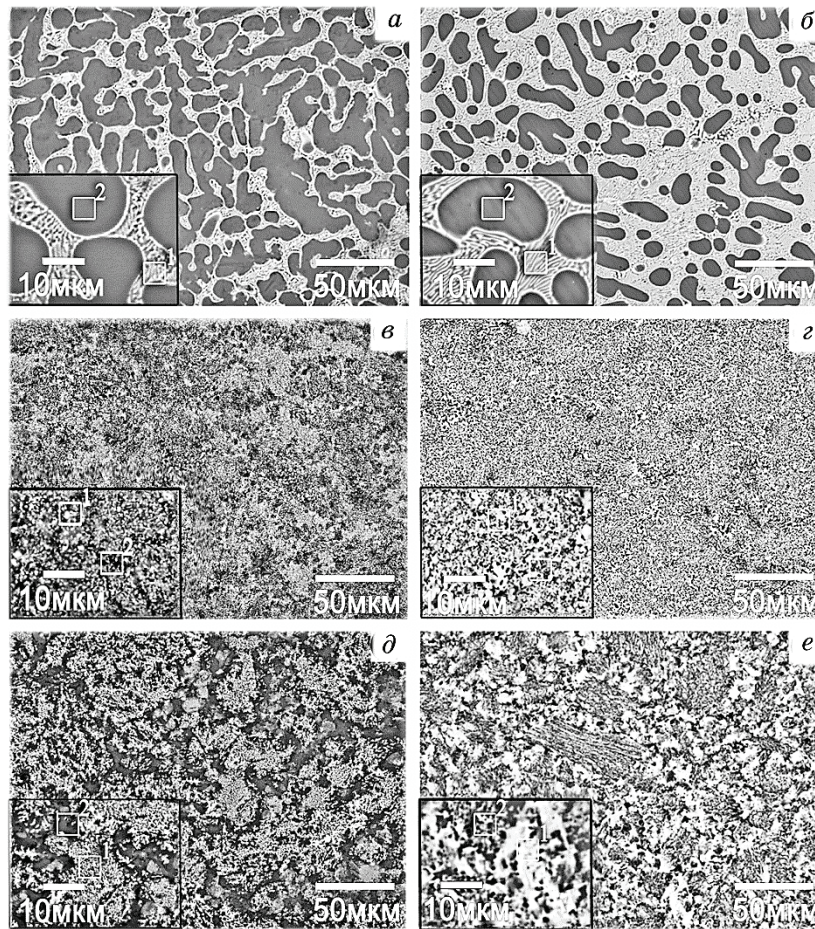


Рис. 8. СЕМ сплавів Al-17Cu (а) та Al-33Cu (б), композитів Al-17Cu (в) та Al-33Cu (г), композитів Al-17Cu/5C (д) та Al-33Cu/5C (е).

Fig. 8. SEM of alloys Al-17Cu (a) and Al-33Cu (b), composites Al-17Cu (c) and Al-33Cu (d), composites Al-17Cu/5C (e) and Al-33Cu/5C (f).

дно, що мікроструктури сплавів Al–17Cu та Al–33Cu складаються із Al(Cu) матриці (темна область) і CuAl_2 (світла область) включень інтерметаліду у вигляді ламелей (дендритів). Мікроструктура композитів Al–17Cu та Al–33Cu складається з агломератів спечених частинок розміром 20–70 мкм, в яких області темнішого контрасту ближчі за локальним хімічним складом до Al(Cu) матриці, а області світлого контрасту — до CuAl_2 інтерметаліду (див. табл. 2). Слід зазначити, що всі спечені зразки характеризуються більш рівномірним розподілом фаз CuAl_2 і Al(Cu) та більш дисперсною структурою порівняно із сплавом. Окрім цього, на границях агломератів частинок присутні пори розміром 3–5 мкм, а їх об'ємна частка становить 5–8% (табл. 1). Також видно, що більша кількість інтерметаліду у вигляді світлих включень присутня в композиті Al–33Cu евтектичного складу (рис. 8, *з*). Мікроструктури композитів Al–17Cu/5C та Al–33Cu/5C (рис. 8, *д*, *е*) мають менш однорідний розподіл фази CuAl_2 порівняно із відповідними композитами без графітових добавок.

Мікроструктура Al–17Cu/5C композиту (рис. 8, *д*) містить включення світлого контрасту за складом, близьким до CuAl_2 фази і розмірами частинок 10–50 мкм, розділені темними областями за хімічним складом близьким до твердого розчину Al(Cu). На відміну від цього, у Al–33Cu/5C композиті (рис. 8, *е*) агломерати частинок розміром 5–40 мкм з більш темним контрастом і складом, що відповідає евтектиці CuAl_2 –Al(Cu), розташовані всередині областей зі світлішим контрастом і складом, близьким до CuAl_2 фази. Варто зазначити, що розмір агломератів частинок в цих Al–17Cu/5C та Al–33Cu/5C композитах майже співпадає з середнім розміром крупнокристалічної фракції частинок після МЛ (другий пік на бімодаль-

ТАБЛИЦЯ 2. Результати локального хімічного аналізу.

TABLE 2. Results of local chemical analysis.

Зразок	Область	Al, % ат.	Cu, % ат.	C, % ат.
Сплав	Рис. 8, <i>а</i> — 1	65,99	34,01	—
Al–17Cu	Рис. 8, <i>а</i> — 2	88,52	11,48	—
Композит	Рис. 8, <i>в</i> — 1	63,51	36,49	—
Al–17Cu	Рис. 8, <i>в</i> — 2	85,35	14,65	—
Композит	Рис. 8, <i>д</i> — 1	62,39	25,83	11,78
Al–17Cu/5C	Рис. 8, <i>д</i> — 2	82,01	7,89	10,10
Сплав	Рис. 8, <i>б</i> — 1	76,12	23,88	—
Al–33Cu	Рис. 8, <i>б</i> — 2	95,63	4,37	—
Композит	Рис. 8, <i>з</i> — 1	58,93	41,07	—
Al–33Cu	Рис. 8, <i>з</i> — 2	65,86	34,14	—
Композит	Рис. 8, <i>е</i> — 1	57,73	30,74	11,53
Al–33Cu/5C	Рис. 8, <i>е</i> — 2	42,05	47,7	10,25

ному розподілу частинок по розмірам для порошків до спікання (рис. 2, е)). Таким чином, можна зробити висновок, що композити обох складів без графітової добавки характеризуються більш інтенсивною агломерацією частинок в процесі спікання. А композити з графітовими частинками майже зберігають вихідний розмір частинок до спікання. В той же час низька пористість 5–8% композитів та хороший зв'язок між частинками вказують на те, що процес спікання досяг кінцевої стадії.

Механічні властивості всіх зразків наведено у табл. 3. Модуль Юнга композиту Al–17Cu на 19% вищий, ніж модуль сплаву, тоді як різниця в нанотвердості становить 38%. Для зразків евтектичного складу модуль Юнга композиту Al–33Cu на 7% вищий, ніж модуль сплаву, тоді як різниця в нанотвердості становить 44%. Подібне збільшення рівня механічних властивостей (модуля Юнга до 140 ГПа і міцності до 2 ГПа) спостерігали у наноструктурованих сплавах Al–Cu [26–28, 40] та пов'язували із утворенням високодисперсної мікроструктури (ефект Холла–Петча).

В той же час, із збільшенням вмісту Cu від 17 до 33% ваг. в композитах спостерігається збільшення частки CuAl_2 інтерметаліду від 24 до 43% об. та, відповідно, збільшується нанотвердість від 2,1 до 3,4 ГПа. Внесення 5% ваг. графітової добавки в композити обох складів призводить до подальшого збільшення H_M і E на 60 і 50% (табл. 3). Очевидно, що такому зростанню рівня механічних властивостей композитів Al–17Cu/5C та Al–33Cu/5C може відповідати зміна фазового складу після спікання та утворення кінцевої структури: $\text{Al}(\text{Cu}) + \text{CuAl}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3$.

Щоб оцінити внесок зміни фазового складу та кожної фази Al, CuAl_2 та Al_4C_3 на зміцнення, були розраховані значення нанотвердості та модулю Юнга для даних композитів за правилом сумішей (ПС) [41]:

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні властивості зразків.

TABLE 3. Mechanical properties of the samples.

Зразок	Фазовий склад, % об.	$H_{\text{ПС}}$, ГПа $\pm 0,3$	$E_{\text{ПС}}$, ГПа ± 10	$H_{\text{експ}}$, ГПа $\pm 0,5$	$E_{\text{експ}}$, ГПа ± 20	$\delta_{\text{пл}}$ $\pm 0,03$
Сплав Al–17Cu	79Al(Cu) + 21CuAl ₂	1	81	1,3	88	0,92
Композит Al–17Cu	76Al(Cu) + 24 CuAl ₂	1,1	82	1,7	101	0,88
Композит Al–17Cu/5C	61Al(Cu) + 36CuAl ₂ + + 3Al ₄ C ₃	1,7	95	2,4	114	0,84
Сплав Al–33Cu	59Al(Cu) + 41CuAl ₂	1,9	91	1,9	104	0,89
Композит Al–33Cu	57Al(Cu) + 43CuAl ₂	2,1	93	3,4	112	0,83
Композит Al–33Cu/5C	34Al(Cu) + 63CuAl ₂ + + 3Al ₄ C ₃	3,1	110	5,5	180	0,75

$$H_{\text{ПС}} = H_{\text{Al}}f_{\text{Al}} + H_{\text{CuAl}_2}f_{\text{CuAl}_2} + H_{\text{Al}_4\text{C}_3}f_{\text{Al}_4\text{C}_3}, \quad (1)$$

$$E_{\text{ПС}} = E_{\text{Al}}f_{\text{Al}} + E_{\text{CuAl}_2}f_{\text{CuAl}_2} + E_{\text{Al}_4\text{C}_3}f_{\text{Al}_4\text{C}_3}, \quad (2)$$

де H_{Al} , H_{CuAl_2} , $H_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ — нанотвердість і E_{Al} , E_{CuAl_2} , $E_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ — модулі Юнга компонентів Al, CuAl₂ і Al₄C₃, взяті з [42–46]; f_{Al} , f_{CuAl_2} , $f_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ — об'ємна частка кожної з фаз, оцінена за результатами кількісного рентгеноструктурного аналізу (рис. 7). З таблиці 2 видно що відповідні $H_{\text{ПС}}$ і $E_{\text{ПС}}$ нижчі від експериментальних результатів для всіх зразків. Таке відхилення від правила суміші може бути пов'язане із дією комплексу механізмів зміцнення, таких як: зернограничне зміцнення за рахунок модифікації структури та зменшення середнього розміру зерна, зміцнення за рахунок перешкоджання руху дислокацій дисперсними включеннями другої фази (CuAl₂, Al₄C₃ та оксидів), твердорозчинне зміцнення за рахунок утворення твердого розчину Al(Cu), що призводить до спотворення ґратки і збільшенням опору до руху дислокацій [15]. Варто зазначити, що важливим фактором, що може обумовлювати відхилення від ПС у випадку наноструктурованих евтектичних Al–Cu сплавів є також нехтування ролі міжфазних границь [8].

Композити Al–33Cu/5C характеризуються найвищим рівнем нанотвердості 5,5 ГПа та модулем Юнга 180 ГПа (табл. 3), а їх фазовий склад 34% об. Al(Cu) + 63% об. CuAl₂ + 3% об. Al₄C₃ знаходиться далі від рівноважного, оскільки порівняно із композитами і сплавом Al–33Cu містить на 20% більше CuAl₂ фази. Спираючись на результати структурного аналізу порошків Al–17Cu/5C та Al–33Cu/5C після МЛ можна припустити, що добавка графіту в процесі МЛ сприяє подрібненню частинок Al та Cu, причому структура частинок графіту перетворюється на аморфну, а самі вони обволікають металеві частинки. Слід відмітити, що присутність аморфного графіту може перешкоджати процесам зернограничної дифузії та призводити до зниження кінетики реакції, що в свою чергу може бути причиною відхилення фазового складу композитів Al–17Cu/5C та Al–33Cu/5C від рівноважного. Наступне спікання призводить до часткової реакції аморфного графіту із Al і утворенню карбіду Al₄C₃ в композиті Al–33Cu/5C. Таким чином, наявність графітової добавки сприяє як утворенню карбіду Al₄C₃, так і впливає на об'ємні частки фаз Al(Cu) і CuAl₂ після спікання. Варто також зазначити, що добавка графітових частинок для доевтектичних композитів Al–17Cu призводить лише до незначного зниження коефіцієнту пластичності (від $\delta_{\text{пл}} = 0,88$ до $\delta_{\text{пл}} = 0,84$). Подібне зниження пластичності (до $\delta_{\text{пл}} = 0,83$) спостерігається і при збільшенні вмісту міді в композиті до 33%. Додаткове легування графітом евтектичних композитів Al–33Cu призводить до подальшого зниження пластичності до $\delta_{\text{пл}} = 0,75$. Більш високі значення пластичності композитів доевтектичного складу обумовлені меншим вмістом в них інтеметаліду

CuAl_2 .

Для оцінки внеску різних фаз у механізм зміцнення композитів вимірювали нанотвердість і модуль Юнга в 100 точках та будували криві розподілу їх значень (рис. 9). Розподіл значень нанотвердості композиту Al-17Cu має два максимуми при 1,2 та 2,1 ГПа, тоді як для зразка Al-17Cu/5C спостерігаються три максимуми при 2,5, 5,8 та 7,4 ГПа (рис. 9, а, в). Розподіл значень нанотвердості зразка Al-33Cu також має два максимуми при 1,5 та 3,5 ГПа, тоді як для композиту Al-33Cu/5C максимуми становлять 5,5 та 6,5 ГПа (рис. 12, а, в). Слід зазначити, що розподіли величин модулів Юнга в обох зразках мають подібні ж закономірності (рис. 9, б, г). Можна припустити, що перші максимуми при $H_M = 1,2-1,5$ ГПа та $E = 80-83$ ГПа на кривих розподілу для зразків Al-17Cu та Al-33Cu

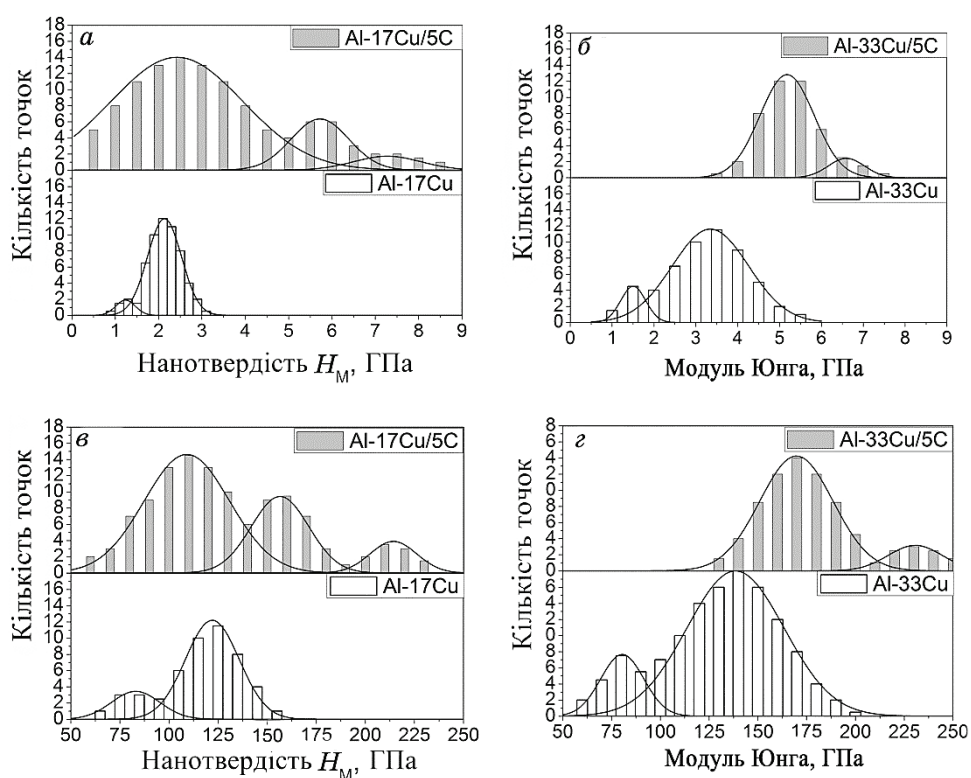


Рис. 9. Розподіл нанотвердості H_M та модулів Юнга для композитів доєвтектичного складу Al-17Cu і Al-17Cu/5C (а, в) та евтектичного складу Al-33Cu і Al-33Cu/5C (б, г), виміряних при навантаженні 5 г із кроком 15 мкм.

Fig. 9. Nanohardness H_M and Young's modulus distribution of composites with hypo-eutectic composition Al-17Cu and Al-17Cu/5C (a, v) and eutectic composition Al-33Cu and Al-33Cu/5C (b, g) measured at 5 g load with step 15 μm .

пов'язані з твердим розчином Al(Cu). За другий максимум при $H_M = 2,1\text{--}3,5$ ГПа та $E = 123\text{--}140$ ГПа відповідають інтерметалеві частинки CuAl_2 . У той же час, на розподілах значень механічних характеристик композиту Al–17Cu/5C присутні три максимуми: $H_M = 2,5$ ГПа ($E = 110$ ГПа), $H_M = 5,8$ ГПа ($E = 155$ ГПа) та $H_M = 7,4$ ГПа ($E = 215$ ГПа), що пов'язані з внесками фаз Al(Cu), CuAl_2 та Al_4C_3 , відповідно. На відміну від цього, на відповідних розподілах для композиту Al–33Cu/5C присутні два максимуми із значеннями $H_M = 5,5$ ГПа ($E = 180$ ГПа) і $H_M = 6,5$ ГПа ($E = 240$ ГПа), що пов'язані з внесками CuAl_2 та Al_4C_3 фаз. Відсутність першого максимуму, що відповідає внеску Al(Cu), у композитах евтектичного складу Al–33Cu/5C може бути пов'язана із більш високодисперсним та однорідним перемішуванням твердого розчину Al(Cu) і інтерметаліду CuAl_2 таким чином, що окремі вклади від кожної фази вже не спостерігаються. Варто зазначити, що даний висновок підтверджується наявністю високодисперсної евтектики в композиті Al–33Cu/5C (рис. 8, е).

З робіт [46–49] відомо, що найкращий баланс у співвідношенні «міцність–пластичність» у композитах може бути досягнутий за об'ємної частки карбідів менше 5%. Оцінена кількість карбідної фази у випадку композитів Al–17Cu/5C та Al–33Cu/5C становить — 3–5%, що достатньо для суттєвої модифікації структури композиту та поліпшення її механічних властивостей (табл. 3). Більше того, такі композити є ізотропними, дешевими і легкими у виробництві порівняно з відомими композитами Al–Cu, армованими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та SiC/ВНТ [44, 45], причому рівень їх механічних властивостей такий же.

4. ВИСНОВКИ

Механічне легування впродовж 8 годин елементарних порошків Al–Cu та Al–Cu/5C доевтектичного і евтектичного складів призвело до утворення інтерметалевих фаз Cu_9Al_4 , CuAl_2 і твердого розчину Al(Cu). Встановлено, що введення графіту призводить до збільшення частки високодисперсних частинок в результаті МЛ, а також збільшує вміст метастабільної Cu_9Al_4 і стабільної CuAl_2 інтерметалевих фаз. Показано, що кристалічна структура графітових добавок при МЛ перетворюється в аморфну, а в процесі спікання отриманої після МЛ порошкової суміші відбувається розпад метастабільної фази Cu_9Al_4 .

Гаряче пресування МЛ порошків всіх композицій за температур 480–500°C та тиску 30 МПа дозволило отримати щільні композити з модифікованою структурою та підвищеним рівнем механічних властивостей порівняно з відповідними литими сплавами системи Al–Cu. Встановлено, що з внесенням графітової добавки в процесі

спікання в структурі композиту утворюється 3–5% об. високодисперсного карбіду Al_4C_3 . Для спечених композитів Al-17Cu/5C та Al-33Cu/5C характерними є підвищені значення нанотвердості, які на 85 і 190% більше, ніж у литих сплавах Al-17Cu та Al-33Cu .

Показано, що зі збільшенням вмісту Cu від 17 до 33% ваг. змінюються як мікроструктура, так і механічні властивості композитів. Так, композити доевтектичного складу Al-17Cu/5C з меншим вмістом міді характеризуються високими значеннями нанотвердості та модуля Юнга (2,4 ГПа і 114 ГПа відповідно) і достатньо високим коефіцієнтом пластичності 0,84. А композити евтектичного складу Al-33Cu/5C з більшим вмістом міді характеризуються найвищими значеннями нанотвердості та модуля Юнга (5,5 ГПа і 180 ГПа відповідно), але дещо нижчою пластичністю (0,75). Висока нанотвердість композитів обумовлена дією комплексу механізмів, таких як зернограничне і дисперсійне зміцнення за рахунок формування частинок інтерметаліду CuAl_2 та карбіду Al_4C_3 в матриці $\text{Al}(\text{Cu})$.

ПОДЯКА

Робота була виконана в рамках бюджетної теми ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України № 55/16.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. R. Davis, *Aluminum and Aluminum Alloy* (Handbook Committee ASM International: 1993).
2. I. Polmear, *Light Alloys—From Traditional Alloys to Nanocrystals*, 4th Ed. (Amsterdam: Elsevier: 2006).
3. J.-P. Immarigeon, R. T. Holt, A. K. Koul, L. Zhao, W. Wallace, and J. C. Beddoes, *Materials Characterization*, **35**: 41 (1995).
4. R. A. Witik, J. Payet, V. Michaud, C. Ludwig, and Jan-Anders E. Månson, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing*, **42**: 1694 (2011).
5. T. Shanmugasundarama, M. Heilmaier, B. Murty, and V. Sarma, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 7821 (2010).
6. J. M. V. Quaresma, C. A. Santos, and A. Garcia, *Metall. Mater. Trans. A*, **31**: 3167 (2000).
7. H. Bei, G. M. Pharr, and E. P. George, *J. Mater. Sci.*, **39**, No. 12: 3975 (2004).
8. C. S. Tiwary, D. R. Mahapatra, and K. Chattopadhyay, *Appl. Phys. Lett.*, **115**: 203502 (2014).
9. Q. Lei, B. P. Ramakrishnan, S. Wang, Y. Wang, J. Mazumber, and A. Misra, *Mater. Sci. Eng. A*, **706**: 115 (2017).
10. P. Wang, L. Deng, K. P. Prashanth, S. Pauly, J. Eckert, and S. Scudino, *J. Alloys Compd.*, **735**: 2263 (2018).
11. I. Lichioiu, I. Peter, B. Varga, and M. Rosso, *J. Mater. Sci. Technol.*, **30**, No. 4: 394 (2014).

12. E. Çadırli, *Met. Mater. Int.*, **19**: 411 (2013).
13. R. Molina, P. Amalberto, and M. Rosso, *Metall. Sci. Technol.*, **29-2** (2011).
14. M. Aravind, P. Yu, M. Yu. Yau, and D. H. L. Ng, *Mater. Sci. Eng. A*, **380**: 384 (2004).
15. K. Kim, D. Kim, K. Park, M. Cho, S. Cho, and H. Kwon, *Materials*, **12**, No. 9: 1546 (2019).
16. D. W. Wolla, M. J. Davidson, and A. K. Khanra, *Mater. Design.*, **59**: 151 (2014).
17. Q. Kong, L. Lian, Y. Liu, and J. Zhang, *Mater. Manuf. Processes*, **29**: 1232 (2014).
18. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, **1**: 46 (2001).
19. P. R. Matli, U. Fareeha, R. A. Shakoob, and A. M. A. Mohamed, *J. Mater. Res. Technol.*, **7**: 165 (2018).
20. F. Li, K. N. Ishihara, and P. H. Singu, *Metall. Trans. A*, **22**: 2849 (1991).
21. R. Besson, M. Avettand-Fenoel, L. Thuinet, J. Kwon, A. Addad, P. Roussel, and A. Lergis, *Acta Mater.*, **87**, No. 1: 216 (2015).
22. R. Casati and M. Vedani, *Metals*, **4**: 65 (2014).
23. H. Faleh, M. Noori, and S. Florin, *Adv. Mater. Res.*, **1128**: 134 (2015).
24. F. H. Latief and El-Dayed M. Sherif, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**: 2129 (2012).
25. A. Santos-Beltra, R. Goytia-Reyes, H. Morales-Rodriguez, V. Gallegos-Orozco, M. Santos-Beltrán F. Baldenebro-Lopez, and R. Martínez-Sánchez, *Mater. Characterization*, **106**: 368 (2015).
26. J. Mendoza-Duarte, I. Estrada-Guela, F. Robles-Hernandez et al., *Mater. Res.*, **19**: 13 (2016).
27. J. L. R. Hernández, J. J. R. Cruz, C. Y. Gómez, O. A. Coreño, and R. Martínez-Sánchez, *Mater. Trans.*, **51**: 1120 (2010).
28. D. H. Nam, Seung I. Cha, Byung K. Lim, Hoon M. Park, Do S. Han, and Soon H. Hong, *Carbon*, **50**: 2417 (2012).
29. H. R. Sabouni and S. Sabooni, *Russian J. Non-Ferrous Metals.*, **58**, Iss. 6: 656 (2017).
30. J. Zhao, Yu. Duan, X. Wang, and B. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 015304 (2013).
31. S. R. Ignatovich, I. M. Zakiev, and D. I. Borisov, *Strength Mater.*, **38**, Iss. 4: 428 (2006).
32. Ya. I. Matvienko, A. Rud, S. Polishchuk, Yu. Zagorodniy, N. Rud, and V. Trachevski, *Appl. Nanosci.* (2019).
33. D. Y. Ying and D. L. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **311**: 275 (2000).
34. F. Rosa, J. R. Romero, J. L. Lopez-Mirinda, A. G. Hernandez-Torres, and G. Rosas, *Intermetallics*, **61**: 51 (2015).
35. A. N. Streletskii, I. V. Kolbanov, A. B. Borunova, A. V. Leonov, and P. Yu. Butyagin, *Colloid Journal*, **66**: 729 (2004).
36. J. L. Kennedy, T. D. Drysdale, and D. H. Gregory, *Green Chemistry*, **17** (1): 285 (2015).
37. J. C. de Lima, D. M. Triches, V. H. F. dos Santos, and T. A. Grandi, *J. Alloy. Compd.*, **282**: 258 (1999).
38. N. Larionova, R. Nikonova, and V. Ladianov, *Adv. Powder Technol.*, **29** (2): 399 (2018).
39. M. Draissia, H. Boudemagh, and M. Y. Debili, *Phys. Scr.*, **69**: 348 (2004).
40. J. Fan and J. Njuguna, *1 – An Introduction to Lightweight Composite Materials*

- and Their Use in Transport Structures*, in Book *Lightweight Composite Structures in Transport* (Ed. J. Njuguna) (Woodhead Publishing: 2016), p. 3–34.
41. M. Braunovic, L. Rodrigue, and D. Gagnon, *2008 Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts (27–29 Oct., 2008, Orlando, Florida)*.
 42. C.-L. Chen, A. Richter, and R. C. Thomson, *Intermetallics*, **17**, No. 8: 634 (2009).
 43. R. Deaquino-Lara, E. Gutiérrez-Castañeda, I. Estrada-Guel, G. Hinojosa-Ruiz, E. García-Sánchez, J. M. Herrera-Ramírez, R. Pérez-Bustamante, and R. Martínez-Sánchez, *Mater. Design*, **53**: 1104 (2014).
 44. M. Besterici, *J. Mater. Product Technol.*, **28**, Nos. 3/4: 448 (2007).
 45. R. Gaillac, P. Pullumbi, and F. Coudert, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **28**: 275201 (2016).
 46. B. Guo, B. Chen, X. Zhang et al., *Carbon*, **135**: 224 (2018).
 47. L. Cui, R. Lu, and D. Ma, *Materials*, **11**: 538 (2018).
 48. H. Kwon, S. Cho, M. Leparoux, and A. Kawasaki, *Nanotechnology*, **23**: 225704 (2012).
 49. Dong H. Nam, Seung I. Cha, Byung K. Lim, Hoon M. Park, and Do S. Han, *Carbon*, **50**: 2417 (2012).