

## PHASE TRANSFORMATIONS

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

### Фазовые превращения в процессе механического легирования порошков эвтектического состава систем Al–Cu и Al–Cu/C и их влияние на структуру и свойства композитов

Я. И. Матвиенко, А. Д. Рудь, С. С. Полищук, Н. Д. Рудь,  
С. А. Демченков\*, А. Ю. Клепко\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

*\*Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ,  
ул. Казимира Малевича, 11,  
03150 Киев, Украина*

С помощью механического легирования (МЛ) элементарных порошков и последующего холодного и горячего прессования были получены композиты Al–33% вес. Cu и Al–33% вес. Cu/5% вес. C. Особенности фазовых превращений в полученных порошковых образцах и композитах исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. МЛ в течение 1–2 часов приводит к интенсификации реакционных процессов и растворению меди в алюминии с образованием пересыщенного твёрдого раствора Al (Cu), содержащего до 4,9 ат.% и 1,3 ат.% меди в порошках Al–33% вес. Cu и Al–33% вес. Cu/5% вес. C соответственно. Дальнейшее МЛ приводит к формированию метастабильной ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> и стабильной ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu фаз, а фазовый состав обеих порошковых смесей после 8 часов помола включает 3 кристаллические фазы: Al(Cu), Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> и Al<sub>2</sub>Cu. Показано также, что введение 5% вес. графита

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, A. D. Rud, S. S. Polishchuk, N. D. Rud, S. A. Demchenkov, and O. Yu. Klepko, Phase Transformations during Mechanical Alloying of Powders with Eutectic Composition of Al–Cu and Al–Cu/C Systems and Their Effect on the Structure and Mechanical Properties of the Composites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 11: 1519–1538 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.11.1519](https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1519).

в процессе помола способствует измельчению металлических порошков и их обволакиванию частицами графита. Кристаллическая структура графита трансформируется в аморфную в процессе МЛ. Горячее прессование приводит к распаду метастабильной  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  во всех композитах, а также формированию карбида  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в композитах состава  $\text{Al-Cu/C}$ . Рассмотрено влияние фазового состава (наличие метастабильной  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  и стабильной  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаз,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) и модификации микроструктуры механоактивированных порошков на механические свойства композитов после холодного и горячего прессования. Обсуждаются возможные механизмы упрочнения  $\text{Al-Cu}$  и  $\text{Al-Cu/C}$  композитов.

**Ключевые слова:**  $\text{Al-Cu/C}$ , упрочнённые графитом металломатричные композиты, механическое легирование, порошковая металлургия, холодное и горячее прессование.

За допомогою механічного легування (МЛ) елементарних порошків та наступного холодного і гарячого пресування були отримані композити  $\text{Al-33\%}$  ваг.  $\text{Cu}$  і  $\text{Al-33\%}$  ваг.  $\text{Cu/5\%}$  ваг.  $\text{C}$ . Особливості фазових перетворень в отриманих порошкових зразках і композитах досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу і сканувальної електронної мікроскопії. МЛ впродовж 1–2 годин приводить до інтенсифікації реакційних процесів і розчинення міді у алюмінії з утворенням пересиченого твердого розчину  $\text{Al(Cu)}$ , що містить до 4,9% ат. і 1,3% ат. міді в порошках  $\text{Al-33\%}$  ваг.  $\text{Cu}$  і  $\text{Al-33\%}$  ваг.  $\text{Cu/5\%}$  ваг.  $\text{C}$  відповідно. Подальше МЛ приводить до формування метастабільної ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і стабільної ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаз, а фазовий склад обох порошкових сумішей після 8 годин помелу включає 3 кристалічні фази:  $\text{Al(Cu)}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Також показано, що введення 5% ваг. графіту в процесі помелу сприяє подрібненню металевих порошків та їх обволіканню частинками графіту. Кристалічна структура графіту трансформується в аморфну в процесі МЛ. Гаряче пресування призводить до розпаду метастабільної  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фази у всіх композитах, а також до формування карбиду  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в композитах складу  $\text{Al-Cu/C}$ . Розглянуто вплив фазового складу (наявність метастабільної  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  і стабільної  $\text{Al}_2\text{Cu}$  фаз, карбиду  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) і модифікації микроструктури механоактивованих порошків на механічні властивості композитів після холодного і гарячого пресування. Обговорюються можливі механізми зміцнення  $\text{Al-Cu}$  і  $\text{Al-Cu/C}$  композитів.

**Ключові слова:**  $\text{Al-Cu/C}$ , зміцнені графітом металломатричні композити, механічне легування, порошкова металургія, холодне і гаряче пресування.

The  $\text{Al-33\%}$  wt.  $\text{Cu}$  and  $\text{Al-33\%}$  wt.  $\text{Cu/5\%}$  wt.  $\text{C}$  composites are prepared using mechanical alloying (MA) of elemental powders followed by cold and hot pressing. The features of phase transformations in the obtained in this way powder samples and composites are studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The MA during 1–2 hours leads to an intensification of the reaction processes and dissolution of copper in aluminium with the formation of a supersaturated solid solution of  $\text{Al (Cu)}$  containing up to 4.9 at.% and 1.3 at.% copper in powders  $\text{Al-33\%}$  wt.  $\text{Cu}$

and Al–33% wt. Cu/5% wt. C, respectively. Further MA results in formation of metastable b.c.c.  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  and stable b.c.t.  $\text{Al}_2\text{Cu}$  phases. Thus, the phase composition of both powder mixtures after 8 hours of milling includes 3 crystalline phases: Al(Cu),  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  and  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . As also shown, the addition of 5% wt. of graphite during MA promotes both fracturing of metal powders and wrapping of graphite particles around them. The crystalline structure of the graphite is shown to transform into amorphous one during MA. Hot pressing leads to the decomposition of metastable  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  in all composites, as well as the formation of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  carbide in Al–Cu/C composites. The effect both phase composition (the presence of metastable  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  and stable  $\text{Al}_2\text{Cu}$  phases, as well as  $\text{Al}_3\text{C}_4$  carbide) and microstructure modification of MAed powders on the mechanical properties of composites after cold and hot pressing is considered. Possible strengthening mechanisms of Al–Cu and Al–Cu/C composites are discussed.

**Key words:** Al–Cu/C, metal-matrix composites reinforced with graphite, mechanical alloying, powder metallurgy, cold and hot pressing.

*(Получено 2 августа 2019 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что, высокодисперсные композиты на основе сплавов Al–Cu характеризуются малым удельным весом, высокими значениями модуля Юнга, прочности и пластичности, что делает их перспективными для использования в авиационной и автомобильной промышленности [1, 2]. Такие композиты могут быть синтезированы путем механического легирования (МЛ) порошков и их последующего спекания [3, 4]. В частности, было показано, что полученные с помощью твердофазного спекания при температуре 480–510°C композиты эвтектического состава Al–33% вес. Cu обладают высокой твердостью и приемлемой пластичностью [5]. Кроме того, ввиду низкой температуры плавления 548,2°C и высокого уровня прочностных свойств, сплав Al–33% вес. Cu может применяться в аддитивных технологиях [6]. К дополнительным достоинствам методов порошковой металлургии можно также отнести возможность создания алюминиево-медных композитов, упрочненных добавками карбидов, нитридов, боридов, оксидов, углеродных материалов и т.д. [7–9].

В то же время следует отметить, что высокоэнергетическое воздействие на порошок в процессе МЛ может приводить к структурным превращениям, возникновению химической нестабильности — формированию областей пересыщенных твердых растворов, метастабильных и стабильных фаз [10]. Предыдущие исследования [11–14] показали возможность растворения до 2,7 ат.% меди в алюминии на ранних стадиях МЛ порошков Al–Cu составов, близких к эвтек-

тическому, что значительно выше растворимости меди 0,1 ат. % при комнатной температуре согласно равновесной диаграмме состояния. Ли [11], Катопаци и др. [15] показали, что МЛ порошковых смесей Al–Cu приводит к формированию метастабильной фазы с неупорядоченной ОЦК-структурой типа A2 в широком концентрационном диапазоне (от 10 до 67 ат. % Cu), а стабильная ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu фаза не была обнаружена. В то же время в работе [16] наблюдалось формирование ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазы сдвиговым механизмом ГЦК → ОЦК из областей пересыщенного твердого раствора Al(Cu) после 5,5 часов помол, а Al<sub>2</sub>Cu-фаза наблюдалась только после 45 часов МЛ. Лима и др. [17] показали, что в составе Al–67 ат. % Cu, соответствующем равновесной области существования Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазы, МЛ порошков также приводит к формированию этой фазы в виде неупорядоченной ОЦК-структуры. Кроме того, нагрев МЛ порошков состава Al–25 ат. % Cu до 500°C приводит к исчезновению метастабильной Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазы [16]. Авторы работ [18, 19] также сообщают о возможности перехода от метастабильной ОЦК- к стабильной ОЦТ-Al<sub>2</sub>Cu после МЛ порошков и нагрева до 400°C.

Таким образом, вопросы о последовательности фазовых превращений, происходящих в процессе МЛ и нагрева порошковых смесей состава Al–33% вес. Cu, и их влиянии на механические характеристики порошковых композитов после холодного и горячего прессования требуют дополнительных исследований. В частности, в работах [11–19] неизученным осталось влияние метастабильной ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазы на механические свойства композитов.

В данной работе исследуются особенности фазовых превращений в процессе МЛ порошков Al–33% вес. Cu и Al–33% вес. Cu/5% вес. С эвтектического состава и их влияние на структуру и свойства композитов, полученных методами холодного и горячего прессования в сравнении с литым сплавом.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для исследования были использованы две группы порошковых смесей эвтектического состава — Al–33% вес. Cu и Al–33% вес. Cu/5% вес. С (далее образцы Al–33Cu и Al–33Cu/5C). Для получения смесей использовали элементарные порошки Al (средний размер частиц <150 мкм, чистота — 99,5%), Cu (средний размера частиц <90 мкм и чистоты 99,95%) и порошка графита (среднего размера частиц <50 мкм). Для предотвращения окисления порошковых смесей МЛ производилось в атмосфере аргона. Помол осуществлялся в течение 1, 2, 6 и 8 часов в высокоэнергетической планетарной мельнице Fritsch ‘Pulverisette-6’. Используемые режимы работы — 400 об/мин, 10 минут помол, 5 минут пауза. Помол проводился в стальном стакане со стальными шарами диаметром 16 мм в количе-

стве 24 шт. и соотношении массы шаров к массе порошковой смеси 8:1. Введенная энергия в порошок в процессе помола, оцененная по методике Бутягина и Стрелецкого [20], составляет 4, 8, 24 и 32 кДж/г для 1, 2, 6 и 8 часов МЛ, соответственно.

Удельную площадь поверхности  $S$  порошковых образцов оценивали, используя метод BET, по изотермам адсорбции–десорбции, которые были получены на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp.) после дегазации образцов при температуре 150°C в течение 20 часов [21, 22].

Методами холодного и горячего прессования порошков после МЛ в течение 8 часов были получены композиты Al–33Cu и Al–33Cu/5C. Холодное прессование производилось с помощью аппарата высокого давления (АВД) типа «тороид» [23]. Порошок помещался в ячейку АВД, выдерживался в течение 3 минут при комнатной температуре и давлении 8 ГПа. Горячее прессование также производилось в графитовых матрицах при температуре 480–510°C и давлении 30 МПа (скорость нагрева/охлаждения 40 К/мин, время выдержки 5 мин при максимальной температуре). Соответствующие режимы получения композитов позволяли получить образцы с наибольшей плотностью 3,11–3,30 г/см<sup>3</sup> и наименьшей пористостью 5–8%. Плотность полученных композитов измерялась методом Архимеда.

Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении). Также исследования фазовых превращений в порошках были проведены методом высокотемпературной *in-situ* рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3, оснащенный изогнутым линейным позиционно-чувствительным детектором, излучение  $\text{CoK}_\alpha$ ). Остаточное давление в рабочей камере дифрактометра составляло  $\sim 10^{-3}$  Па, скорость нагрева — 5 К/мин.

Средний размер кристаллитов  $D$  и величину микроискажений  $\varepsilon$  определяли на основании анализа уширения дифракционных пиков (111), (200), (220), (311) и (222) Al. Выделение компонент  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  каждого из анализируемых дифракционных пиков проводилось с помощью стандартной программы обработки спектров PeakFit в предположении формы профилей компонент в виде функции Войта. Для выделения физического профиля из экспериментальных дифракционных линий в той же геометрии съёмки регистрировали линии от порошкового эталона  $\text{SiO}_2$ . На основании максимально точной подгонки экспериментального профиля (коэффициент корреляции 0,99) определялось положение и интегральная ширина компонент, которую затем использовали для построения зависимости Вильямсона–Холла [24].

Для прецизионного нахождения параметра решетки Al использовали экстраполяционную функцию Нельсона–Райли и полный

набор рефлексов дифрактограммы [25]. Для количественной оценки содержания меди  $c_{\text{Cu}}$  (в ат. %) в твердом растворе Al(Cu) было использовано уравнение, описывающее зависимость параметра решетки Al от состава твердого раствора для сплавов Al–Cu [26, 27]:

$$a_{\text{Al}} = 4,049 - 1,6 \cdot 10^{-3} \times c_{\text{Cu}}. \quad (1)$$

Морфологию частиц порошка, а также микроструктуру спеченных композитов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSEM IT-300, оборудованного EDS X-Max 80. Для выявления контраста границ зерен и выделений в композитах после прессования и спекания использовался реагент Келлера (2 мл HF (48%) + 3 мл HCl + 5 мл HNO<sub>3</sub> + 190 мл H<sub>2</sub>O). Средний размер частиц порошков оценивали по анализу СЭМ изображений с помощью программы Image-Pro [28].

Микротвердость ( $H_M$ ), модуль Юнга ( $E$ ) и коэффициент пластичности ( $\delta_{pl}$ ) композитов и слитка измеряли в соответствии с методом Оливера и Фарра [29] с использованием прибора «Микрон-Гамма» [30], позволяющего получить кривую нагрузки от глубины проникновения индентора Берковича ( $\gamma = 65^\circ$ ) автоматически. Коэффициент пластичности рассчитывали по [31]:

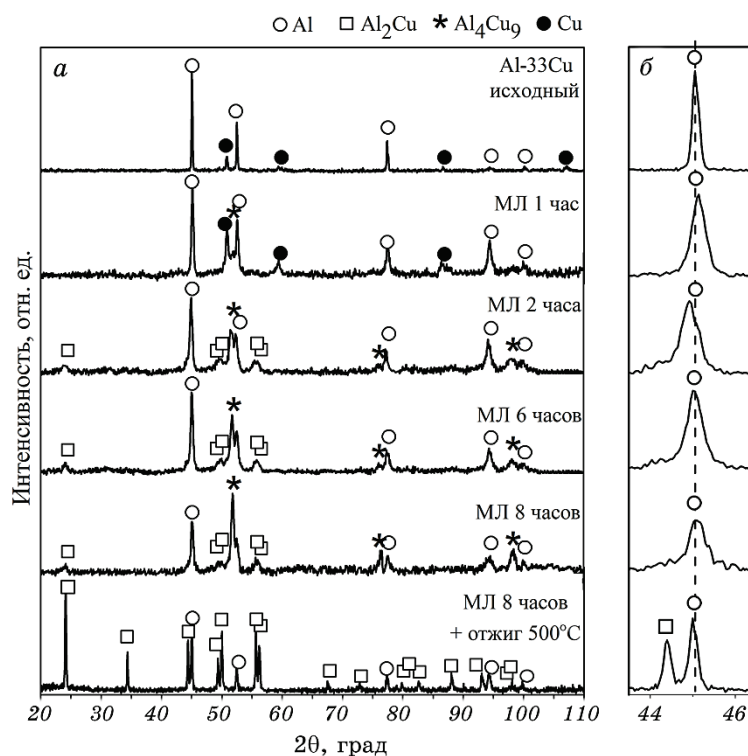
$$\delta_{pl} = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t}, \quad (2)$$

где  $A_p$ ,  $A_e$  и  $A_t$  — величина работы на пластическую, упругую и суммарную деформации, соответственно. Значения были определены с использованием соотношения площадей под кривыми разгрузки и нагрузки. Каждый образец был испытан 60 раз при фиксированной нагрузке 50 мН (5 г) и автоматически рассчитаны усредненные значения для  $H_M$ ,  $E$  и  $\delta_{pl}$ . Глубина вдавливания индентора не превышала 500 нм.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Влияние МЛ и отжига на структуру порошков

Рентгеновские дифракционные данные порошков Al–33Cu в исходном состоянии, после МЛ в течение 1–8 часов и после отжига при температуре 500°C представлен на рис. 1. На дифракционной картине от исходных порошков присутствуют относительно узкие пики Al и Cu. После МЛ эти пики становятся более широкими и их относительные интенсивности изменяются, что может быть связано с изменением размера кристаллитов в результате помола и началом реакционных процессов. После 1 часа помола появляются пики от

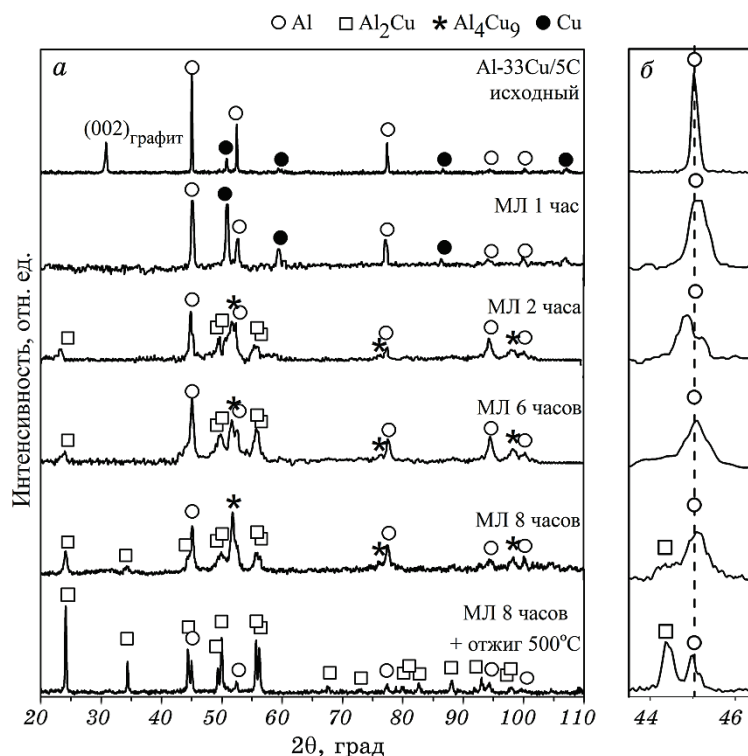


**Рис. 1.** Дифрактограммы (а) и их фрагменты с пиком (111) Al (б) порошков Al–33Cu в исходном состоянии, после МЛ и отжига при 500°C.

**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns (a) and their fragments with a peak (111) Al (b) of Al–33Cu powders in the initial state, after MA and annealing at 500°C.

ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазы, которая является метастабильной и не наблюдается на равновесной диаграмме состояний при заданном химическом составе. МЛ от 2 до 8 часов приводит к появлению пиков как от метастабильной ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, так и стабильной ОЦТ Al<sub>2</sub>Cu фаз, интенсивность которых растет с увеличением времени помола.

В случае помола порошков Al–33Cu/5C, ОЦК-фаза Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> образуется только после 2-х часового помола (рис. 2). Несмотря на небольшие отличия в кинетике фазообразования на начальных стадиях МЛ, помол порошков Al–33Cu и Al–33Cu/5C до 8 часов приводит к формированию приблизительно одинакового состава: Al(Cu) + Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> + Al<sub>2</sub>Cu. Следует отметить, что рентгенограммы всех порошковых смесей после МЛ не содержат сверхструктурных пиков (210), (300) и (522) фазы ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, что свидетельствует о ее неупорядоченности [17]. Также, исходя из того, что на дифрактограммах порошка Al–33Cu/5C уже после МЛ в течение 1 часа пик



**Рис. 2.** Дифрактограммы (а) и их фрагменты с пиком (111) Al (б) порошков Al–33Cu/5C в исходном состоянии, после МЛ и отжига при 500°C.

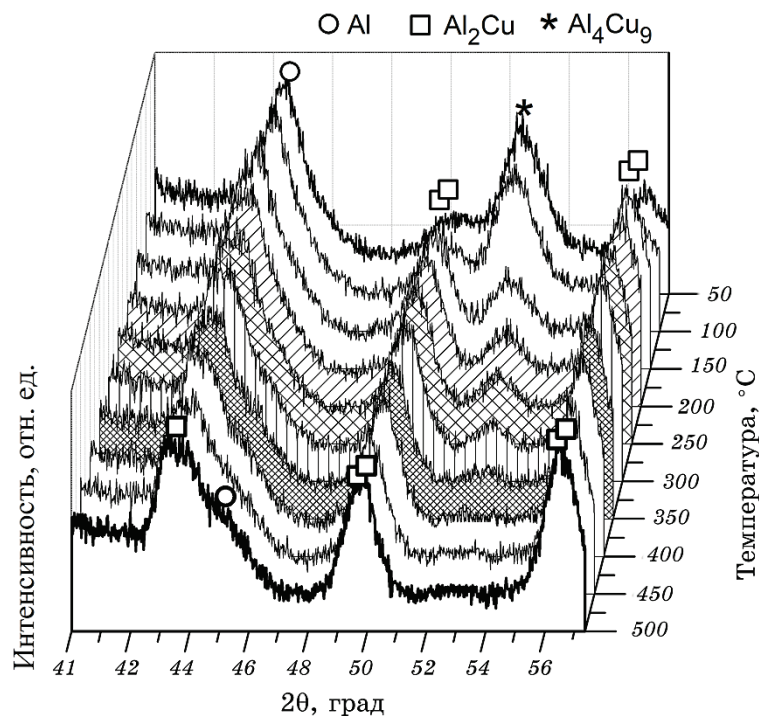
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns (a) and their fragments with a peak (111) Al (b) of Al–33Cu/5C powders in the initial state, after MA and annealing at 500°C.

(002) графита на углах  $2\theta = 31^\circ$  ( $d_{002} = 0,3347$  нм) не был обнаружен, можно предположить, что кристаллический графит трансформируется в аморфный [32].

После нагрева до температур выше 250–280°C дифракционные пики от метастабильной ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  фазы исчезают (рис. 3). Таким образом, после отжига до 500°C формируется близкий к равновесному состав:  $\text{Al}(\text{Cu}) + \text{Al}_2\text{Cu}$ . Следует отметить, что подобные фазовые превращения не наблюдались ни в одном из неактивированных порошков даже после отжига при температурах до 580°C, что, вероятнее всего, связано с наличием плотных оксидных слоев на поверхности металлических частиц и свидетельствует о том, что МЛ способствует их разрушению и интенсифицирует реакционные процессы.

Установлено, что после 1 часа МЛ параметр решетки увеличивается от 0,4049 до 0,4050 нм для порошков Al–33Cu и от 0,4049 до





**Рис. 3.** Фрагменты дифрактограмм порошка Al-33Cu/5C после МЛ 8 часов, снятые в процессе непрерывного нагрева до 500°C.

**Fig. 3.** Fragments XRD patterns of Al-33Cu/5C powders after 8 hours of MA, taken during continuous heating up to 500°C.

0,4053 нм для порошков Al-33Cu/5C (табл. 1). Такое увеличение параметра решетки алюминия на начальных стадиях помола характерно для нанокристаллических материалов с высокой плотностью границ зерен [33]. Также известно, что увеличение параметра решетки может быть связано с ее насыщением дефектами и повышением микроискажений решетки [34]. После 2 часов МЛ наблюдается уменьшение параметра решетки до 0,4041 нм в порошках Al-33Cu и 0,4047 нм в Al-33Cu/5C. Этот факт можно объяснить растворением меди в алюминии и образованием существенно пересыщенного твердого раствора Al(Cu) с концентрацией меди до 4,9 ат.% и 1,3 ат.% после МЛ в течение 2 часов в порошках Al-33Cu и Al-33Cu/5C, соответственно.

Следует отметить, что углерод имеет очень низкую растворимость (0,02–0,04% вес.) в алюминии [35] и, вероятнее всего, не может образовывать твердого раствора в данных условиях помола [36]. Дальнейшее МЛ от 2 до 8 часов приводит к постепенному увеличению параметров решетки до 0,4051–0,4053 нм. Подобные ре-

**ТАБЛИЦА 1.** Изменение фазового состава, параметра решетки  $a_{Al}$ , концентрации меди  $C_{Cu}$ , среднего размера кристаллитов  $D$  и микроискажений решетки  $\varepsilon$  в порошках в исходном состоянии, после МЛ и отжига.

**TABLE 1.** Changes in the phase composition, lattice parameter  $a_{Al}$ , copper concentration  $c_{Cu}$ , crystalline size  $D$  and lattice strain  $\varepsilon$  in powders in the initial state, after MA and annealing at 500°C.

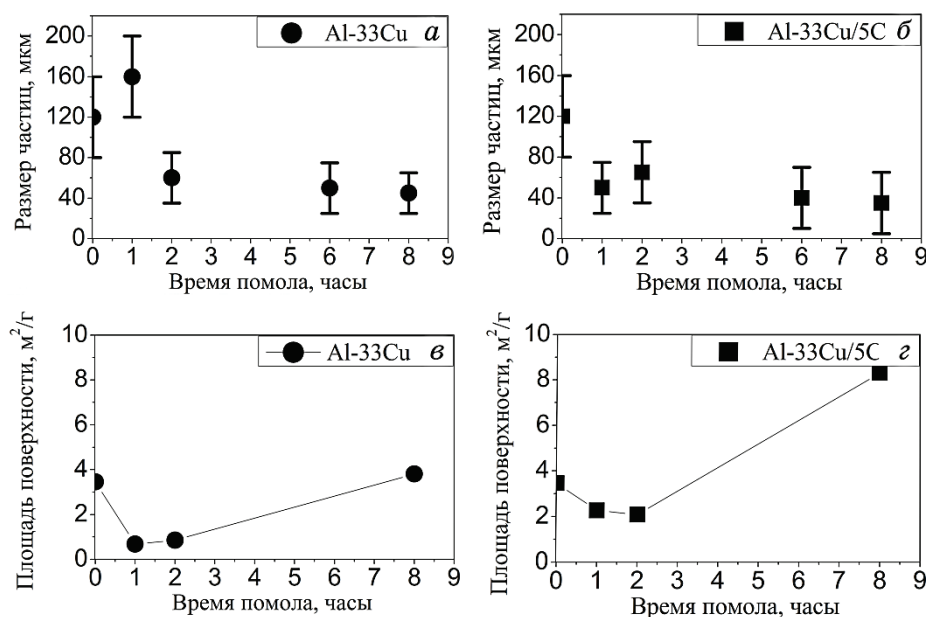
Образцы порошков	Фазовый состав	$a_{Al}$ , нм $\pm 0,001$	$c_{Cu}$ , ат. % $\pm 0,5$	$D$ , нм $\pm 10$	$\varepsilon$ , % $\pm 0,01$
Al-33Cu:	Al + Cu	0,4049	0	81	0,11
Исходный	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Cu	0,4050	0	51	0,17
МЛ 1 ч	Al(Cu) + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4041	4,94	33	0,20
МЛ 2 ч	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4049	0	29	0,23
МЛ 6 ч	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4051	0	25	0,25
МЛ 8 ч	Al (Cu) + Al <sub>2</sub> Cu	0,4046	1,82	153	0,17
МЛ 8 ч + отжиг 500°C					
Al-33Cu/5C:					
Исходный	Al + Cu	0,4049	0	56	0,11
МЛ 1 ч	Al + Cu	0,4053	0	42	0,35
МЛ 2 ч	Al(Cu) + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4047	1,25	30	0,69
МЛ 6 ч	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4051	0	18	0,70
МЛ 8 ч	Al + Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + Al <sub>2</sub> Cu	0,4053	0	17	0,77
МЛ 8 ч + отжиг 500°C	Al + Al <sub>2</sub> Cu	0,4050	0	75	0,28

результаты наблюдались в работах [11, 37] и связывались с распадом пересыщенного твердого раствора Al(Cu) и образованием интерметаллидов, а также дальнейшим измельчением порошков в процессе помола. Отжиг при 500°C порошка Al-33Cu после 8-ми часового МЛ приводит к уменьшению параметра решетки Al до значения 0,4046 нм, что соответствует концентрации Cu ~2% ат. Аналогичный отжиг порошка Al-33Cu/5C приводит к снижению параметра решетки до 0,4050 нм, что выше, чем у чистого Al, и указывает на то, что содержание Cu в твердом растворе значительно ниже, чем в порошках Al-Cu.

Известно, что уширение пиков Al в процессе МЛ Al-Cu порошков может быть связано с уменьшением размера кристаллитов, насыщением дефектами, перегруппировкой атомов в элементарной ячейке и возникновению микроискажений решетки [11, 12, 38]. Из табл. 1 видно, что после МЛ от 1 до 8 часов порошков Al-33Cu средний размер кристаллитов ( $D$ ) уменьшается от 81 до 25 нм, а уровень микроискажений решетки ( $\varepsilon$ ) растет от 0,11 до 0,25%. В это же время, для порошков Al-33Cu/5C  $D$  уменьшается от 56 до 17 нм, а  $\varepsilon$  растет от 0,11 до 0,77%. Таким образом, для порошков Al-33Cu размеры кристаллитов в ~2 раза больше, а микроискажения решетки в ~2 раза меньше, чем для порошков Al-33Cu/5C. Это факт мож-

но объяснить тем, что введение 5% вес. графита в порошки Al–Cu в процессе МЛ способствует большей степени измельчения и насыщения дефектами. После отжига при 500°C пики на дифрактограммах от порошков становятся уже, что связано с увеличением размеров кристаллитов и уменьшением микроискажений решетки. Так, для порошков Al–33Cu после отжига при 500°C  $D$  увеличивается до 153 нм, а  $\varepsilon$  уменьшается до 0,17%. В случае порошков Al–33Cu/5C после отжига при 500°C  $D$  увеличивается до 75 нм, а  $\varepsilon$  уменьшается до 0,28%. Таким образом, после отжигов  $D$  и  $\varepsilon$  также в ~2 раза отличаются для порошков Al–33Cu и Al–33Cu/5C.

Подробный анализ изменения морфологии порошков Al–33Cu при МЛ, а также влияния добавки 5% вес. графита был приведен нами в предыдущих работах [5, 39]. В этой работе приводится сравнительная оценка изменения среднего размера частиц порошков Al–33Cu и Al–33Cu/5C в процессе МЛ в сопоставлении с изменением площади их поверхности (рис. 4). Видно, что на начальных стадиях МЛ (1–2 часа) порошков Al–33Cu наблюдается более существенная агломерация частиц ( $160 \pm 30$  мкм) (рис. 4, а), чем для порошков Al–33Cu/5C ( $65 \pm 20$  мкм) (рис. 4, б). Этот результат корре-



**Рис. 4.** Изменение среднего размера и площади поверхности порошков Al–33Cu (а, в) и Al–33Cu/5C (б, з) от времени МЛ.

**Fig. 4.** The dependences of the average size and surface area of Al–33Cu (а, в) and Al–33Cu/5C (б, з) powders on MA time.

лирует с соответствующим уменьшением площади поверхности порошков (рис. 4, в, з). Сопоставляя эти результаты с результатами рентгеноструктурного анализа, очевидно, что именно на этой стадии начинает формироваться ОЦК-метастабильная фаза.

Подобные результаты об изменении площади поверхности в процессе МЛ Al–Cu порошков, более обогащенных медью, приводились в работе [40] и связывались с изменением скорости реакционных процессов и формированием новых фаз. Кроме того, менее существенная агломерация на данной стадии МЛ порошков Al–33Cu/5C может быть связана с тем, что кристаллический графит в процессе помола превращается в аморфный, обволакивает металлические частицы, препятствуя их агломерации и замедляя реакции. Дальнейшее МЛ до 8 часов обеих порошковых смесей приводит к их существенному измельчению. Причем в случае порошков Al–33Cu/5C наблюдается присутствие высокодисперсной фракции ~1–20 мкм наряду с фракцией ~35 мкм. При этом площадь поверхности порошков Al–33Cu/5C увеличивается в ~2 раза больше (до 8,3 м<sup>2</sup>/г), чем для порошков Al–33Cu (3,6 м<sup>2</sup>/г) (рис. 4, б, з). Таким образом, графитовая добавка способствует большему измельчению порош-

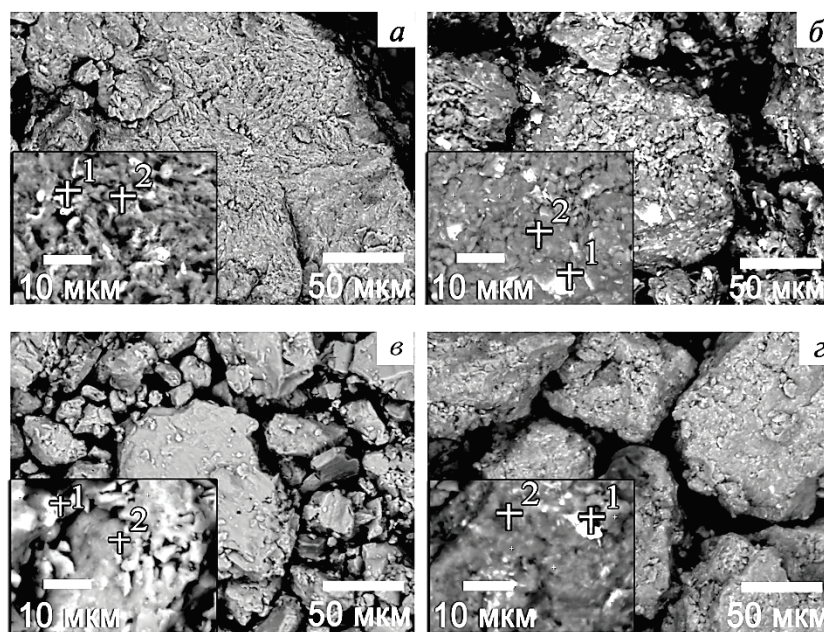


Рис. 5. СЭМ (обратно рассеянные электроны  $\times 500$  и  $\times 3000$ ) порошков Al–33Cu (а, в) и Al–33Cu/5C (б, з) после 1 и 2 часов МЛ.

Fig. 5. SEM images (in backscattering mode  $\times 500$  and  $\times 3000$ ) powders Al–33Cu (a, в) and Al–33Cu/5C (б, з) after 1 and 2 hours of MA.

ков.

На рисунке 5 представлены СЭМ изображения порошков Al–33Cu и Al–33Cu/5C после МЛ в течение 1 и 2 часов, а в табл. 2 приведены результаты локального химического анализа. В случае помола в течение 1 часа порошков Al–33Cu формируются крупные агломераты с неоднородной слоистой структурой (рис. 5, а), областями, более обогащенными медью (светлый контраст) и алюминием (темный контраст). Подобный результат наблюдался на ранних стадиях помола Al–Cu порошков [11, 16, 38], что может быть связано с формированием областей пересыщенного твердого раствора и зарождением интерметаллидов.

Очевидно, что в случае 1 часа помола порошков Al–33Cu/5C (рис. 5, б) количество областей более светлого контраста (обогащенных медью) больше, чем в случае Al–33Cu порошков. Эти данные свидетельствуют о том, что в случае порошков с графитовой добавкой количество непрореагировавшей меди больше и реакция идет медленнее на этой стадии. МЛ в течение 2 часов способствует измельчению и формированию более однородной структуры серого контраста обеих порошков. Однако, при большем увеличении наблюдаются более светлые области в виде включений размером ~1–4 мкм с составом 60 ат. % Al и 40 ат. % Cu, и более темные области, характеризующиеся составом, близким к 70 ат. % Al и 30 ат. % Cu (рис. 5, в, г). Из сопоставления этих результатов с результатами рентгеноструктурного анализа можно предположить, что области более обогащенные медью, соответствуют метастабильной ОЦК-фазе  $Al_4Cu_9$ , а области более обогащенные алюминием, соответствуют  $Al_2Cu + Al(Cu)$ . Таким образом, состав 60 ат. % Al и 40 ат. % Cu метастабильной неупорядоченной ОЦК-фазы  $Al_4Cu_9$  не соответствует ее равновесному. Следует отметить, что формирование областей подобного состава наблюда-

**ТАБЛИЦА 2.** Результаты локального химического анализа.

**TABLE 2.** Results of the local chemical analysis.

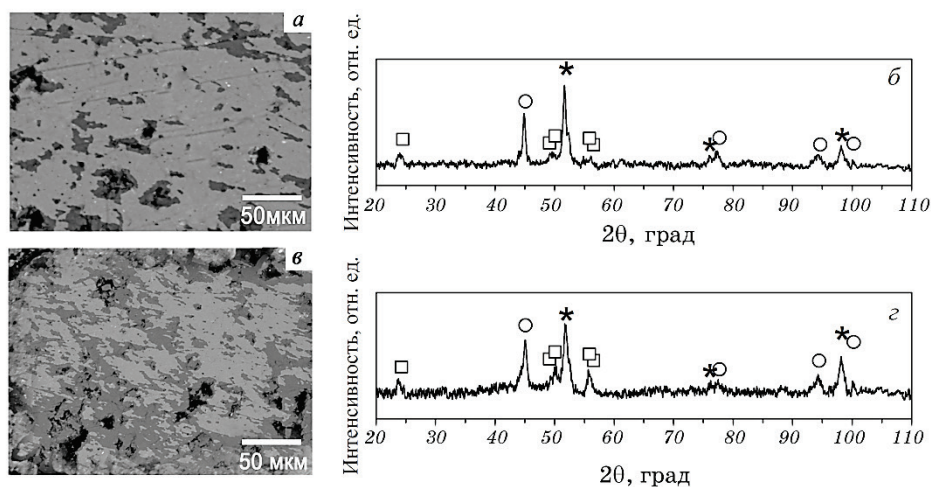
Образцы порошков	Область	Al, ат. %	Cu, ат. %	C, ат. %
МЛ 1 ч:				
Al–33Cu	Рис. 4, а — 1	31,62	68,38	—
	Рис. 4, а — 2	69,47	30,53	—
Al–33Cu/5C	Рис. 4, б — 1	21,73	66,69	11,58
	Рис. 4, б — 2	80,08	7,22	12,70
МЛ 2 ч:				
Al–33Cu	Рис. 4, в — 1	59,28	40,72	—
	Рис. 4, в — 2	70,61	29,39	—
Al–33Cu/5C	Рис. 4, г — 1	42,32	47,16	10,52
	Рис. 4, г — 2	70,22	18,26	11,52

лось в литературе в случае помола алюминиевого деформируемого сплава 2014 Al в течение 10 часов и связывалось образованием существенно пересыщенных твердых растворов [41].

### 3.2. Структура и механические свойства композитов после холодного и горячего прессования

На рисунке 6 представлены СЭМ изображения и результаты рентгеноструктурных исследований композитов, полученных путем холодного прессования. Очевидно, что фазовый состав Al–33Cu и Al–33Cu/5C композитов после холодного прессования соответствует составу порошков после МЛ 8 часов: Al(Cu) + Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> + Al<sub>2</sub>Cu.

В отличие от этого, на дифрактограммах от композитов после горячего прессования (рис. 7, *г*, *е*) пики от метастабильной фазы Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> отсутствуют, а содержатся только пики от твердого раствора Al(Cu) и стабильной фазы Al<sub>2</sub>Cu. Кроме того, на дифрактограмме от композита Al–33Cu/5C (рис. 7, *е*) присутствуют малоинтенсивные пики от Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> карбида, свидетельствующие о формировании его в количестве 3–5% об. Несмотря на то, что спекание происходило без защитной атмосферы, пики от оксидов алюминия не были обнаружены. Поэтому можно предположить, что объёмная доля оксидов в композитах не превышала 3–5%. Кроме того, формирование кар-



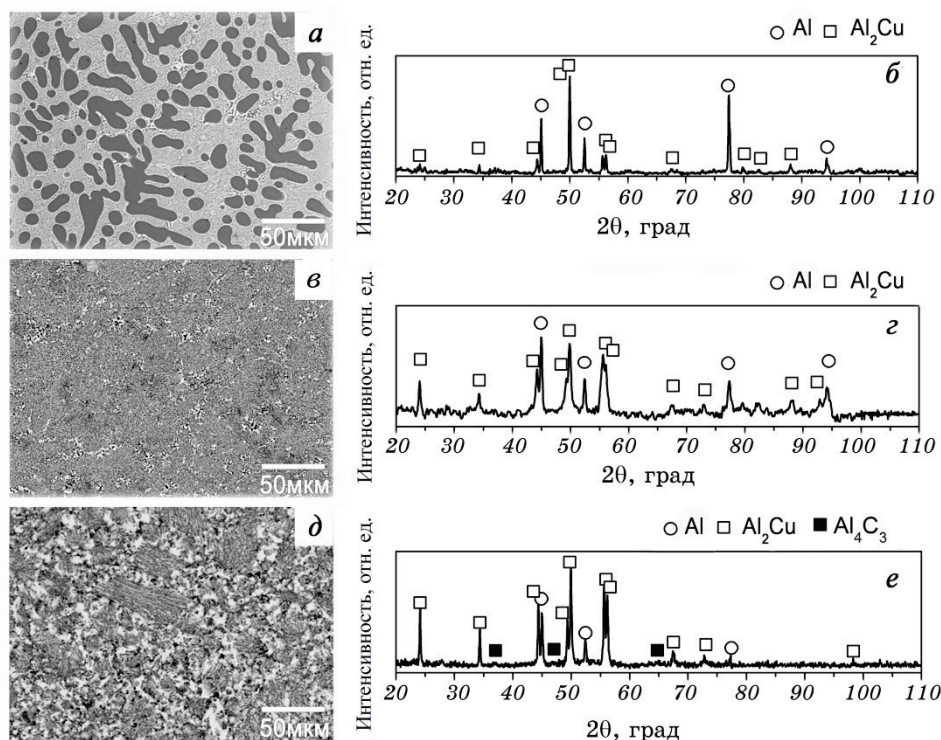
**Рис. 6.** СЭМ композитов после холодного прессования при  $T_{\text{комн}}$  порошков Al–33Cu (*а*, *в*) и Al–33Cu/5C (*б*, *г*) после МЛ в течение 8 часов.

**Fig. 6.** SEM images of composites after cold sintering at  $T_{\text{room}}$  of Al–33Cu (*a*, *e*) and Al–33Cu/5C (*b*, *z*) powders after 8 hours MA.



бидов и оксидов непосредственно в процессе МЛ не наблюдалось. Микроструктура литого образца (рис. 7, а) представляет эвтектическую структуру, состоящую из Al (Cu) матрицы (темный контраст) и включений  $\text{Al}_2\text{Cu}$  в виде ламелл (светлый контраст). Микроструктура композита Al-33Cu состоит из агломератов частиц размером 20–70 мкм, разделенных высокодисперсными включениями фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , и пор размером 3–5 мкм (рис. 7, в). В отличие от этого, в композите Al-33Cu/5C (рис. 7, д) присутствуют агломераты частиц размером 5–40 мкм с более темным контрастом и составом, соответствующим эвтектике  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Al(Cu), и областей с более светлым контрастом и составом, близким к  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фазе.

Следует отметить, что размер агломератов в Al-33Cu/5C композитах практически соответствует размерам крупной фракции частиц ~35 мкм после МЛ 8 часов (рис. 3, б). Таким образом, композиты Al-33Cu характеризуются более интенсивной агломерацией ча-



**Рис. 7.** СЭМ и дифрактограммы сплава Al-33Cu (а, б), композитов Al-33Cu (в, г) и Al-33Cu/5C (д, е) после горячего прессования.

**Fig. 7.** SEM images and XRD patterns of cast Al-33Cu alloy (а, б), Al-33Cu (в, г) and Al-33Cu/5C (д, е) composites after hot pressing.

стиц в процессе спекания. В то же время композиты Al-33Cu/5C после спекания почти сохраняют исходный размер частиц. Относительно низкая пористость 5–8% композитов свидетельствует о том, что процесс спекания достиг конечной стадии.

Результаты измерения микротвердости ( $H_M$ ), модуля Юнга ( $E$ ) и коэффициента пластичности ( $\delta_{pl}$ ) для всех композитов по сравнению со сплавом приведены в табл. 3. Видно, что наличие метастабильной ОЦК-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> фазы после холодного прессования приводит к повышению микротвердости до 2,8 ГПа (модуля Юнга до 110 ГПа) в композитах Al-33Cu и 2,2 ГПа (107 ГПа) в композитах Al-33Cu/5C. После горячего прессования фазовый состав композитов близкий к равновесной эвтектике Al(Cu) + Al<sub>2</sub>Cu, а его твердость и модуль ( $H_M = 3,4$  ГПа,  $E = 112$  ГПа) примерно в ~1,8 раза выше, чем для сплава. Подобное увеличение уровня механических свойств (модуля Юнга до 140 ГПа и прочности до 2 ГПа) наблюдали в наноструктурированных сплавах Al-Cu и связывали с зернограницным упрочнением (эффект Холла-Петча) [8, 9, 42]. Введение 5% вес. графитовой добавки приводит к еще большему увеличению микротвердости композитов до 5,5 ГПа и модуля Юнга до 180 ГПа (табл. 3). Известно, что упрочнение в таких композитах может быть связано с действием комплекса механизмов, таких как: 1) зернограницное упрочнение, за счет модификации структуры и уменьшения среднего размера зерна; 2) упрочнения за счет препятствия движению дислокаций дисперсными включениями второй фазы; 3) твер-

ТАБЛИЦА 3. Механические свойства образцов.

TABLE 3. Mechanical properties of the samples.

Образцы	Фазовый состав, % об.	$H_{пс}$ , ГПа $\pm 0,3$	$E_{пс}$ , ГПа $\pm 10$	$H_M$ , ГПа $\pm 0,5$	$E$ , ГПа $\pm 20$	$\delta_{nl}$ $\pm 0,03$
Сплав Al-33Cu	59Al(Cu) + 41Al <sub>2</sub> Cu	1,9	91	1,9	104	0,89
Композиты						
Al-33Cu:						
Прессование $T_{комн}$	37Al(Cu) + + 56Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + 7Al <sub>2</sub> Cu	2,9	135	2,8	110	0,76
Спекание 480°C	57Al(Cu) + 43Al <sub>2</sub> Cu	2,1	93	3,4	112	0,83
Композиты						
Al-33Cu\5C:						
Прессование $T_{комн}$	37Al(Cu) + 47Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> + + 16Al <sub>2</sub> Cu	2,5	121	2,2	107	0,77
Спекание 510°C	34Al(Cu) + 63Al <sub>2</sub> Cu + + 3Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	3,1	110	5,5	180	0,75



дорастворное упрочнение за счет образования твердого раствора  $\text{Al}(\text{Cu})$ , приводящее к искажениям кристаллической решетки и увеличению сопротивления к движению дислокаций [4].

Чтобы оценить вклад различных фаз в упрочнение композитов, были оценены значения микротвердости и модуля Юнга по правилу смеси (ПС) [43]:

$$H_{\text{ПС}} = H_{\text{Al}}f_{\text{Al}} + H_{\text{Al}_4\text{Cu}_9}f_{\text{Al}_4\text{Cu}_9} + H_{\text{Al}_2\text{Cu}}f_{\text{Al}_2\text{Cu}}, \quad (3)$$

$$E_{\text{ПС}} = E_{\text{Al}}f_{\text{Al}} + E_{\text{Al}_4\text{Cu}_9}f_{\text{Al}_4\text{Cu}_9} + E_{\text{Al}_2\text{Cu}}f_{\text{Al}_2\text{Cu}}, \quad (4)$$

$$H_{\text{ПС}} = H_{\text{Al}}f_{\text{Al}} + H_{\text{Al}_4\text{C}_3}f_{\text{Al}_4\text{C}_3} + H_{\text{Al}_2\text{Cu}}f_{\text{Al}_2\text{Cu}}, \quad (5)$$

$$E_{\text{ПС}} = E_{\text{Al}}f_{\text{Al}} + E_{\text{Al}_4\text{C}_3}f_{\text{Al}_4\text{C}_3} + E_{\text{Al}_2\text{Cu}}f_{\text{Al}_2\text{Cu}}, \quad (6)$$

где  $H_{\text{Al}}$ ,  $H_{\text{Al}_4\text{Cu}_9}$ ,  $H_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ,  $H_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  — микротвердость и  $E_{\text{Al}}$ ,  $E_{\text{Al}_4\text{Cu}_9}$ ,  $E_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ,  $E_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  — модули Юнга фаз  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , взятые из работ [44, 45];  $f_{\text{Al}}$ ,  $f_{\text{Al}_4\text{Cu}_9}$ ,  $f_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ,  $f_{\text{Al}_4\text{C}_3}$  — объемная доля каждой из фаз, оцененная по результатам количественного рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что 1-й наиболее прочной фазой в системе  $\text{Al}-\text{Cu}$  является  $\text{AlCu}$  (или  $\text{Al}_3\text{Cu}_2$ ), 2-й по прочности —  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  и 3-й наименее прочной —  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фаза [45].

Из таблицы 3 видно, что в случае композитов после холодного прессования значения  $H_{\text{м}}$  и  $E$  сопоставимы с  $H_{\text{ПС}}$  и  $E_{\text{ПС}}$ , а в случае композитов после горячего прессования — существенно отличаются. Основными факторами, обуславливающим такое отклонение от ПС, могут быть модификация микроструктуры и большое количество межфазных границ [46, 47].

Основной вклад в упрочнение композитов, полученных с помощью холодного прессования, дает метастабильная  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фаза (см. табл. 3). В то же время, композиты  $\text{Al}-33\text{Cu}$  после горячего прессования с составом 57% об.  $\text{Al}(\text{Cu})$  + 43% об.  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (не содержащие метастабильной  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазы) демонстрируют в ~1,5 раза больший уровень микротвердости, чем для литого сплава. Также в этом случае наблюдается большее отклонение от ПС, что может быть связано с более существенной модификацией микроструктуры. Коэффициент пластичности композита после горячего прессования растет от 0,76 до 0,83, что может быть связано с залечиванием пор, распадом более твердой и малопластичной  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ -фазы, образованием более пластичной структуры в виде матрицы  $\text{Al}(\text{Cu})$  и включений стабильной  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фазы. Подобные результаты повышенной пластичности наноструктурированных алюминиевых сплавов после интенсивной пластической деформации и термической обработки наблюдались в работах [48, 49]. Наибольшим уровнем микротвердости до 5,5 ГПа и модуля Юнга до 180 ГПа с приемлемой пластичностью 0,75–0,77 (табл. 3) характеризуются композиты  $\text{Al}-33\text{Cu}/5\text{C}$  после горячего прессования. Их фазовый состав 34% об.

$\text{Al}(\text{Cu}) + 63\% \text{ об. } \text{Al}_2\text{Cu} + 3\% \text{ об. } \text{Al}_4\text{C}_3$  был наиболее далек от равновесного, поскольку содержит на 20% больше  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фазы, чем в сплаве. Так как добавка 5% вес. графита в процессе МЛ  $\text{Al}-33\text{Cu}/5\text{C}$  порошков способствует большему измельчению частиц, можно предположить, что в процессе горячего прессования зерно-границная диффузия и реакции существенно замедленны. Этот факт, а также формирование карбида в результате горячего прессования могут быть причиной отклонения фазового состава от равновесного. Кроме того в этом случае наблюдается наибольшее отклонение от ПС (3,1 ГПа и 110 ГПа), что может свидетельствовать о наиболее существенной модификации микроструктуры. Из работ [50, 51] известно, что наилучший баланс в соотношении «прочность–пластичность» в таких композитах может быть достигнут при концентрации карбида <5% об. Таким образом, оцененное количество карбида в случае  $\text{Al}-33\text{Cu}/5\text{C}$  композитов после горячего прессования составляет ~3–5% об., что достаточно для существенной модификации микроструктуры и улучшения механических свойств композита.

#### 4. ВЫВОДЫ

Механическое легирование на ранних стадиях (1–2 часа) способствует интенсификации реакционных процессов и растворению меди в алюминии с образованием пересыщенного твердого раствора  $\text{Al}(\text{Cu})$  с концентрацией меди до 4,9 ат.% и 1,3 % ат. для порошков  $\text{Al}-33\text{Cu}$  и  $\text{Al}-33\text{Cu}/5\text{C}$ , соответственно. В результате дальнейшего МЛ происходит формирование метастабильной неупорядоченной ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  и стабильной ОЦТ- $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фаз. Фазовый состав обеих порошковых смесей после 8 часов помола включает 3 кристаллические фазы:  $\text{Al}(\text{Cu})$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  и  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Показано, что состав неупорядоченной ОЦК- $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  не соответствует ее равновесному составу, а после нагрева при температурах выше 250–280°C она исчезает. Введение 5% вес. добавки графита в порошки  $\text{Al}-\text{Cu}$  в процессе МЛ способствует большей степени измельчения и насыщения дефектами. Кристаллический графит в процессе помола превращается в аморфный, обволакивая металлические частицы, препятствует их агломерации и замедляет реакции.

Модификация структурно-фазового состояния путем МЛ в течение 8 часов дала возможность методами холодного и горячего прессования получить композиты с улучшенными механическими свойствами. Установлено, что в композитах после холодного прессования микротвердость в ~1,2–1,5 раза больше, а после горячего прессования в ~1,8–2,9 раза больше, чем в литом сплаве. Наибольшую микротвердость до 5,5 ГПа (модуль Юнга до 180 ГПа) с приемлемой пластичностью 0,75–0,77 демонстрируют композиты  $\text{Al}-$

33Cu/5C после горячего прессования. Механические свойства данных композитов обусловлены комплексным действием нескольких механизмов упрочнения: зернограничного и дисперсионного упрочнения за счет формирования в матрице Al(Cu) включений метастабильной  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , стабильной  $\text{Al}_2\text{Cu}$  и ~3–5% об.  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -фаз.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. W. Wolla, M. J. Davidson, and A. K. Khanra, *Mater. Design.*, **59**: 151 (2014).
2. Q. Kong, L. Lian, Y. Liu, and J. Zhang, *Mater. Manuf. Processes*, **29**: 1232 (2014).
3. M. Aravind, P. Yu, M. Yu. Yau, and D. H. L. Ng, *Mater. Sci. Eng. A*, **380**: 384 (2004).
4. K. Kim, D. Kim, K. Park, M. Cho, S. Cho, and H. Kwon, *Materials*, **12**, Iss. 9: 1546 (2019).
5. Ya. I. Matvienko, S. S. Polishchuk, A. D. Rud, T. M. Mika, V. I. Bondarchuk, and S. O. Demchenkov, *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 981 (2019) (in Ukrainian).
6. P. Wang, L. Deng, K. P. Prashanth, S. Pauly, J. Eckert, and S. Scudino, *J. Alloys Compd.*, **735**: 2263 (2018).
7. R. Casati and M. Vedani, *Metals*, **4**: 65 (2014).
8. D. H. Nam, I. Ch. Seung, K. L. Byung, M. P. Hoon, S. H. Do, and H. H. Soon, *Carbon*, **50**: 2417 (2012).
9. J. L. Hernández, J. J. Cruz, C. Gómez, O. Coreño, and R. Martínez-Sánchez, *Mater. Trans.*, **5**: 1120 (2010).
10. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, **1**: 46 (2001).
11. F. Li, K. N. Ishihara, and P. H. Singu, *Metall. Trans. A*, **22**: 2849-1 (1991).
12. M. B. Makhoulouf, T. Bachaga, J. J. Sunol, M. Dammak, and M. Khitouni, *Metals*, **6**: 145 (2016).
13. A. Molina-Ocampo, R. A. Rodriguez-Diaz, A. Sedano, S. Serna et al., *Digest J. Nanomaterials Biostructures*, **11**, No. 2: 3 (2016).
14. T. Sanmugansudaram, M. Heilmaier, B. S. Murty, and V. S. Sarma, *Metal. Mater. Trans. A*, **40A**: 2798 (2009).
15. P. P. Chattopadhyay and E. I. Manna, *Mater. Manufac. Processes*, **17**, Iss. 5: 583 (2007).
16. R. Besson, M. Avettand-Fenoel, L. Thuinet, J. Kwon, A. Addad, P. Roussel, and A. Lergis, *Acta Mater.*, **87**, Iss. 1: 216 (2015).
17. J. C. de Lima, D. M. Triches, V. H. F. dos Santos, and T. A. Grandi, *J. Alloy Compd.*, **282**: 258 (1999).
18. R. Visnov, F. Ducastelle, and G. Treglia, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **12**: 441e7 (1982).
19. F. Rosa, J. R. Romero-Romero, J. L. Lypez-Miranda, A. G. Hernández-Torres, and G. Rosas, *Intermetallics*, **61**: 51 (2015).
20. P. Yu. Butyagin and A. N. Streletskii, *Phys. Solid State*, **47**, Iss. 5: 856 (2005).
21. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**: 603 (1985).
22. *Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption—BET Method* (Second Edition of ISO 9277 ISO) (Geneva: 2010).

23. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp.–High Pres.*, **9**, Iss. 6: 637 (1977).
24. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metal.*, **1**: 22 (1953).
25. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* (Moscow: MISIS: 1994) (in Russian).
26. M. Draissia and M.-Ya. Debili, *Central European J. Phys.*, **3**, Iss. 3: 395 (2005).
27. J. Axon and W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc. A*, **193**: 1 (1948).
28. J. Zhao, Yu. Duan, X. Wang, and B. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 015304 (2013).
29. W. Oliver and G. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**: Iss. 6: 1564 (1992).
30. S. R. Ignatovich, I. M. Zakiev, and D. I. Borisov, *Strength Mater.*, **38**, Iss. 4: 428 (2006).
31. Yu. V. Milman, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**: 074013 (2008).
32. N. Larionova, R. Nikonova, and V. Ladyanov, *Adv. Powder Technol.*, **29**, Iss. 2: 399 (2018).
33. W. Qin, Z. H. Chen, P. Y. Huang, and Y. H. Zhuang, *J. Alloys Compd.*, **292**, Iss. 1–2: 230 (1999).
34. W. Qin, T. Nagase, Y. Umakosh, and J. A. Szpunar, *Philos. Magazine Lett.*, **88**: 169 (2008).
35. L. F. Mondolfo and F. Lucio, *Aluminum Alloys: Structure and Properties* (London–Boston: Butterworth: 1976), p. 236.
36. A. N. Streletskii, I. V. Kolbanev, A. B. Borunova, A. V. Leonov, and P. Yu. Butyagin, *Colloid Journal*, **66**, Iss. 6: 729 (2014).
37. S. Goana-Jimenez, R. A. Rodriguez-Diaz, A. Sedano, J. Porcayo-Calderon et al., *Digest J. Nanomaterials Biostructures*, **12**, Iss. 2: 449 (2017).
38. J. B. Fogagnolo, D. Amador, E. M. Ruiz-Navas, and J. M. Torralba, *Mater. Sci. Eng. A*, **433**: 45 (2006).
39. Ya. I. Matvienko, A. Rud, S. Polishchuk, Yu. Zagorodniy, N. Rud, and V. Trachevski, *Applied Nanoscience*, (2019).
40. S. Tikhov, T. Minyukova, K. Valeev, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev et al., *RSC Advances*, **7**, Iss. 67: 42443 (2017).
41. L. S. Gomez-Villalba, M. L. Delgado, and E. M. Ruiz-Navas, *Mater. Chem. Phys.*, **132**: 125 (2012).
42. M. Draissia and M.-Ya. Debili, *Central European J. Phys.*, **3**, Iss. 3: 395 (2005).
43. J. Fan and J. Njuguna, *Light Weight Composite Structures in Transport*, **3**: 34 (2016).
44. M. Braunovic, L. Rodrigue, and D. Gagnon, *Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts* (2008).
45. G. Gubbels, M. Kouters, O. O'Halloran, and R. Rongen, *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC (September 13–16, 2010, Berlin)*.
46. C. S. Tiwary, D. R. Mahapatra, and K. Chattopadhyay, *Appl. Phys. Lett.*, **101**: 171901-171901-4 (2012).
47. C. S. Tiwary, D. R. Mahapatra, and K. Chattopadhyay, *Appl. Phys. Lett.*, **115**: 203502 (2014).
48. P. Matli, U. Fareeha, R. Shakoor, and A. Mohamed, *J. Mater. Res. Technol.*, **7**, No. 2: 165 (2018).
49. K. Edalati, Z. Horita, and R. Z. Valiev, *Sci. Rep.*, **8**: 6740 (2018).
50. B. Guo, B. Chen, X. Zhang et al., *Carbon*, **135**: 224 (2018).
51. L. Cui, R. Lu, and D. Ma, *Materials*, **11**: 538 (2018).