PHASE TRANSFORMATIONS

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

Вплив нерівноважних умов реакційної взаємодії Cu і Al в твердій фазі на процес формування Al_4Cu_9 фази в системі Cu–Al

Я. І. Матвієнко, С. С. Поліщук, О. Д. Рудь, Т. М. Міка,
А. І. Устінов*, 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*

На прикладі складу Cu–20% ваг. Al досліджено особливості реакційної взаємодії Cu і Al в твердій фазі в залежності від умов змішування компонент: при механічному легуванні (МЛ) елементарних порошків та їх спіканні, або в результаті термічної активації дифузійної взаємодії між шарами багатошарових Cu/Al фольг (БФ), отриманих методом електронно-променевого осадження. Фазові перетворення, обумовлені термомеханічною обробкою сумішей компонент, досліджували за допомогою рентгено-структурного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Показано, що МЛ впродовж 8 годин сприяло формуванню невпорядкованої β -фази (структурного типу A2) із об'ємноцентрованою кубічною ґратницею (ОЦК). Відпал порошків при температурі 500°C та їх спікання при 850°C і 30 МПа призводили до впорядкування β -фази та її перетворення у γ_2 - Al_4Cu_9 -фазу (типу

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, A. I. Ustinov, and S. A. Demchenkov, Effect of Non-Equilibrium Conditions of Reactions Between Cu and Al in the Solid-State on Al_4Cu_9 Phase Formation in Cu–Al System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 2: 143–157 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.02.0143](https://doi.org/10.15407/mfint.42.02.0143).

D8₃). У випадку БФ після відпалу при температурі 150°C спостерігалось формування двофазної структури: $\beta + \theta\text{-Al}_2\text{Cu}$. Із збільшенням температури відпалу до 200–400°C відбувалося формування та ріст об'ємної частки моноклінної $\eta_2\text{-AlCu}$ -фази, а після відпалу при 500–850°C фазовий склад відповідав $\eta_2\text{-AlCu} + \gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. Відмінність фазових перетворень в системі, отриманій механічним легуванням, і в БФ пов'язується із різними механізмами перетворень: дифузійний у порошкових композитах та зсувний у БФ. Розглянуто вплив модифікації структурно-фазового стану Cu–20% ваг. Al композитів на їх механічні властивості.

Ключові слова: Cu–Al-композити, механічне легування, твердофазне спікання, електронно-променеве осадження, фаза Al_4Cu_9 .

Features of reactions between Cu and Al in the solid state are studied by example of Cu–20% wt. Al system depending on the mixing conditions of the components: either mechanical alloying (MA) of elemental powders followed by their sintering; thermal diffusion interaction between layers in multilayered Cu/Al foils deposited by electron-beam physical vapour deposition (EBPVD). Phase transformations induced by the thermomechanical treatment of both the powders and multilayered foils (MFs) are investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). As shown, the MA during 8 hours results in the formation of disordered β -phase (structural type A2) with a body centred cubic lattice (b.c.c.). Heating of the powders up to 500°C followed by their sintering at 850°C and 30 MPa leads to ordering of β -phase into $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ phase (type D8₃). In case of the MFs, heating at 150°C results in the formation of two-phase structure: $\beta + \theta\text{-Al}_2\text{Cu}$. The formation of monoclinic $\eta_2\text{-AlCu}$ phase and its growth are observed as temperature increases up to 200–400°C, while phase composition of the multilayered foils at 500–850°C corresponds to $\eta_2\text{-AlCu} + \gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. The difference of the phase transformations in systems prepared using mechanical alloying (MA) and MFs is caused by different transformation mechanisms: diffusion in powders and shear in MFs. The effect of change of the phase composition on mechanical properties of Cu–20% wt. Al composites are considered.

Key words: Cu–Al composites, mechanical alloying, sintering, electron-beam physical vapour deposition, Al_4Cu_9 phase.

На примере состава Cu–20% масс. Al исследованы особенности реакционного взаимодействия Cu и Al в твёрдой фазе в зависимости от условий смешивания компонент: при механическом легировании (МЛ) элементарных порошков и их спекании; в результате термической активации диффузионного взаимодействия между слоями многослойных Cu/Al фольг (МФ), полученных методом электронно-лучевого осаждения. Фазовые превращения, обусловленные термомеханической обработкой смесей компонент, исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что МЛ в течение 8 часов способствовало формированию неупорядоченной β -фазы (структурный тип A2) с объёмноцентрированной кубической решёткой (ОЦК). Отжиг порошков

при температуре 500°C и их спекание при 850°C и 30 МПа приводили к упорядочению β -фазы и её преобразованию в γ_2 -Al₄Cu₉-фазу (типа D8₃). В случае МФ после отжига при температуре 150°C наблюдается формирование двухфазной структуры: $\beta + \theta$ -Al₂Cu. С увеличением температуры отжига до 200–400°C происходит формирование и рост объёмной доли η_2 -AlCu-фазы, а после отжига при 500–850°C фазовый состав соответствовал η_2 -AlCu + γ_2 -Al₄Cu₉. Отличия фазовых превращений в системе, полученной механическим легированием, и в МФ связываются с разными механизмами превращений: диффузионным в порошковых композитах и сдвиговым в МФ. Рассмотрено влияние модификации структурно-фазового состояния Cu–20% масс. Al композитов на их механические свойства.

Ключевые слова: Cu–Al-композиты, механическое легирование, твёрдофазное спекание, электронно-лучевое осаждение, Al₄Cu₉-фаза.

(Отримано 2 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

Завдяки високому рівню міцності та корозійній стійкості, а також електро- та теплопровідності стопи системи Cu–Al вважаються перспективними для застосування в автомобільній промисловості та електроніці [1]. В той же час, такі крупнозернисті стопи, отримані традиційним ливарництвом, характеризуються низькою пластичністю. Проте при виготовленні Cu–Al-стопів за допомогою методів ґартування з рідкого стану або методами порошкової металургії можна істотно зменшити розмір зерна та покращити їх пластичність [2].

З практичної точки зору для отримання стопів Cu–Al із збалансованим поєднанням міцності та пластичності перспективними вважаються механічне легування (МЛ) елементарних порошків з їх подальшим твердофазним спіканням і методи високошвидкісного фізичного осадження у вакуумі [3]. Окрім того, високоенергетичний вплив на порошок в процесі МЛ [4], а також реакційна дифузія в багатошарових конденсатах, отриманих фізичним осадженням, сприяють утворенню пересичених твердих розчинів і формуванню метастабільних фаз [5], що, в свою чергу, призводить до формування композиційної структури стопу і може суттєво вплинути на його властивості [6]. Такі наноккомпозити є перспективними для виготовлення сенсорів, актуаторів та матеріалів для термічного синтезу [2, 7], а багатошарові наноккомпозити у вигляді фольг із високою реакційною здатністю — для твердофазного зварювання матеріалів [8] і створення мікро-актуаторів [9].

В той же час, незважаючи на те, що система Cu–Al досліджувалася впродовж тривалого часу [10], існує багато протиріч стосовно реакцій в концентраційній області 18–20% ваг. (32–37% ат.) Al, а та-

кож існування та типу кристалічної структури γ - і β -фаз [11–13]. Так, в роботах [14–17] було показано можливість формування неупорядкованої ОЦК-фази Al_4Cu_9 після МЛ порошків $\text{Cu-20\%}$ ваг. Al за різних режимів. Крім того, Лі та ін. [16] показали, що МЛ порошкових сумішей Cu-Al призводить до утворення метастабільної неупорядкованої ОЦК-структури типу A2 в широкому концентраційному діапазоні (від 10 до 67 ат. % Cu). Обґрунтування можливості формування нестехіометричної ОЦК-фази Al_4Cu_9 у широкому концентраційному діапазоні наведено у роботах [18, 19]. Слід зазначити, що утворення Al_4Cu_9 спостерігалось і в результаті твердофазних реакцій в результаті відпалу багатошарових фольг (БФ) Al/Cu [20, 21]. Крім того, у деяких випадках було відзначено утворення метастабільної фази AlCu (JCPDS PDF 25-0016) при відпалі наноструктури $\text{Al-33\%}$ ваг. Cu [22, 23].

Різномірні дані [14–17, 20, 21] про послідовність фазових перетворень після відповідних термічних обробок МЛ порошків і БФ обумовлені різними умовами реакційної взаємодії, що також пов'язано із впливом дефектної структури на можливість стабілізації ОЦК-фази Al_4Cu_9 у широкому концентраційному діапазоні [18, 19]. Зважаючи на це, важливо встановити закономірності протікання фазових перетворень в наноконкомпозитах системи $\text{Cu-20\%}$ ваг. Al із різним типом дефектної структури: високою концентрацією дислокацій (МЛ порошки) та високою щільністю границь і вакансій (БФ).

В даній роботі досліджено особливості фазових перетворень після МЛ, нагріву та спікання порошків складу $\text{Cu-20\%}$ ваг. Al , а також відпалів БФ, отриманих електронно-променевим осадженням. Окрім того співставляється та визначається вплив зміни структурно-фазового стану порошкових та багатошарових наноконкомпозитів на їх реакційну здатність та механічні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для отримання порошкових сумішей складу $\text{Cu-20\%}$ ваг. Al використовували елементарні порошки Al (чистота 99,5%, середній розмір частинок <150 мкм) та Cu (чистота 99,95%, середній розмір частинок <90 мкм). МЛ порошків здійснювали в атмосфері Аргону у планетарному млині Fritsch «Pulverisette-6» за режимів: 400 обертів/хв, 10 хв помел/ 5 хв пауза, співвідношенням маси розмелювальних тіл до порошкової суміші 8:1, тривалістю 2, 4 та 8 годин, яка відповідає введеній енергії в порошок 8, 16 і 32 кДж/г, оцінених за методикою Бутягіна і Стрелецького [24]. Після помелу впродовж 8 годин порошки спікались в графітових матрицях при температурі 900–950°C і тискові 30 МПа, причому швидкість нагріву/охолодження складала 40 К/хв, а витримка при максимальній температу-

рі — 5 хв. БФ отримувались методом електронно-променевого осадження у вакуумі [22, 23]. Щоб відділити фольгу після осадження, на підкладинку наносився шар солі NaCl. Температура підкладинки в процесі осадження складала 90–110°C, а швидкість осадження $\cong 30\text{--}40$ нм/с. Вибір відповідного співвідношення густини парового потоку і швидкості обертання підкладинки дозволяв отримати БФ періоду 30 нм (сумарна товщина шару Al і Cu) та загальної товщини 65 мкм із співвідношенням компонентів відповідним складові Cu–20% ваг. Al.

Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-4 в CoK_α -випромінюванні). Середній розмір кристалітів $\langle D \rangle$ і величину мікроспотворень ґратниці ε були розраховані за допомогою методу Вільямсона–Хола [25]. Для дослідження кристалографічної текстури використовували дифрактометр ДРОН-3 із текстурною приставкою. Зйомки проводились в CoK_α -випромінюванні при скануванні кутів у діапазоні α від 0 до 80° з кроком 5° і кутів β від 0 до 360° з кроком 10°. Побудову прямих полюсних фігур здійснювали за допомогою програмного пакету MTEX Matlab [26]. Мікроструктури і хімічний склад порошків, шліфів композитів та поперечного перерізу БФ досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JEOL JSEM IT-300, обладнаного EDS X-Max 80.

Реакційну здатність і температурні інтервали фазових перетворень були визначені методом ДСК за допомогою калориметра Netzsch DSC 404 F1 Pegasus в процесі нагріву зразків від 20 до 550°C із швидкістю 40 К/хв в атмосфері 99,99% Гелію. Мікротвердість по Мейєру (H_μ), модуль Юнга (E) і коефіцієнт пластичності (δ_p) композитів вимірювали за допомогою універсального мікро/нано-індентометра «Мікрон-гамма» при фіксованому навантаженні 0,3 Н (30 г) [27].

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Результати електронно-мікроскопічних досліджень та рентгеноструктурного аналізу Cu–20% ваг. Al порошків до та після МЛ наведені на рис. 1 та 2. Видно, що середній розмір частинок порошків у вихідному стані варіювався від 80 до 160 мкм. Помел порошків від 2 до 8 годин приводили до їх поступового подрібнення таким чином, що після МЛ впродовж 8 годин була присутня високодисперсна фракція $\sim 1\text{--}10$ мкм поряд із крупнішими частинками розміром 25 мкм (рис. 1, б–г). На дифракційній картині від вихідного порошку присутні піки від Al та Cu із ГЦК-ґратницею, а співвідношення їх інтенсивностей відповідає заданому співвідношенню компонентів (рис. 2). Помел порошків впродовж 2 годин призводить до розширення піків, а із збільшенням часу МЛ до 4 годин піки від Al зника-

ють і з'являється додатковий пік при $2\theta = 51,67^\circ$, що свідчить про інтенсифікацію реакційних процесів і фазоутворення. Після МЛ порошок впродовж 8 годин на дифракційній картині спостерігаються лише три широкі піки при $51,67^\circ$, $76,19^\circ$ та $98,01^\circ$, що відповідають неупорядкованій β -фазі із ОЦК-ґратницею ($a = 0,29504$ нм, структурний тип А2) [9, 11, 12, 28].

Із результатів локального хімічного аналізу порошок після МЛ впродовж 4 та 8 годин (рис. 3, табл. 2) видно, що склад даної фази відповідає 63,6–71,0 ат. % Al і є близьким до Al_4Cu_9 -фази, а наявність світлих включень після МЛ впродовж 4 годин свідчить про формування областей пересиченого твердого розчину $Cu(Al)$ із вмістом алюмінію 13,82 ат. % Можливість формування подібної фази у вигляді прекурсору до рівноважної Al_4Cu_9 також було показано у випадку моделювання подібних систем із дефектною структурою на основі стопів $Cu-Al$ із вмістом Алюмінію від 50 до 80 ат. % [18, 19]. Про можливість формування пересиченого твердого розчину із вмі-

Рис. 1. СЕМ ($\times 500$) порошоків $Cu-20\%$ ваг. Al у вихідному стані (а), після МЛ впродовж 2 (б), 4 (в) та 8 годин (г).

Fig. 1. SEM images ($\times 500$) of $Cu-20\%$ wt. Al powders in the initial state (a), after MA for 2 (б), 4 (в) and 8 hours (г).

стом Al до ≈ 12 ат. % також відмічають в роботі [17]. Окрім того, положення піків від β -фази співпадають із положенням піків від метастабільної неупорядкованої ОЦК- Al_4Cu_9 -фази, виявленої у МЛ порошків Al–Cu евтектичного складу в наших попередніх роботах [29–31].

Нагрів та спікання порошків Cu–20% ваг. Al після 8 годин МЛ сприяли звуженню піків, а також одночасній появі додаткових надструктурних (210), (300), (522) і основних піків від рівноважної Al_4Cu_9 фази, присутність яких пов'язують із структурним типом

Рис. 2. Дифрактограми порошків Cu–20% ваг. Al у вихідному стані та після відповідних обробок (а). Теоретичні інтенсивності фаз: Al (JCPDS-PDF 101-2989), Cu (JCPDS-PDF 04-0836), Al_4Cu_9 (JCPDS_PDF 24-0003) (б).

Fig. 2. XRD patterns of Cu–20% wt. Al powders in the initial state and after subsequent treatments (a). Theoretical intensities of phases: Al (JCPDS-PDF 101-2989), Cu (JCPDS-PDF 04-0836), Al_4Cu_9 (JCPDS_PDF 24-0003) (b).

D8₃ або D8₂ [11, 13]. Тому робиться припущення про впорядкування β-фази у γ₂-Al₄Cu₉-фазу (типу D8₃) при температурах від 500 до 850°C у порошках Cu–20% ваг. Al після МЛ впродовж 8 годин.

На дифрактограмі від Cu–20% ваг. Al БФ (рис. 4) у вихідному стані присутні піки від Al та Cu, які є помітно ширшими за піки на порошкових дифрактограмах (рис. 2), що вказує на значно менший розмір структурних елементів у них. Після відпалювання БФ при 150°C впродовж 30 хв піки від міді та алюмінію зникають, з'являються додаткові піки при $2\theta = 51,76^\circ$ та $98,01^\circ$ від тієї ж неупорядкованої β-фази, а також фази нижчої симетрії ОЦТ θ-Al₂Cu (*I4/mcm*, $a = 0,6064$ нм і $c = 0,4873$ нм, JCPDS_PDF 25-0012), яка є метастабільною і не спостерігається на рівноважній діаграмі стану при заданому хімічному складові. Із збільшенням температури відпалювання до 200–400°C спостерігається формування та ріст частки моноклінної η₂-AlCu фази (*C/2m*, $a = 0,1209$ нм, $b = 0,4099$ нм, $c = 0,6908$ нм, $\beta = 55,03^\circ$, JCPDS_PDF 25-0016). При 500–850°C в БФ утворюється структура: η₂-AlCu + γ₂-Al₄Cu₉. Зважаючи на присутність як надструктурних (210), (300), (522), так і основних піків від рівноважної Al₄Cu₉-фази після відпалу БФ при 500°C, припускається формування γ₂-Al₄Cu₉-фази структурного типу D8₃.

На рисунку 5, а, б наведено прямі полюсні фігури (ППФ) {111} і {001} від алюмінію у вихідному стані БФ. Видно, що розподіл полюсної щільності відповідає аксіальній текстурі <111>. Варто зазначити, що мідь у вихідних БФ має аналогічну текстуру. На рисунку 5, в, г показано ППФ {110} і {001} від ОЦК-фази, що сформована в результаті відпалу БФ при 150°C. Видно, що сформована ОЦК-фаза також характеризується аксіальною текстурою <011>. Таким чи-

Рис. 3. СЕМ (обернено-розсіяні електрони $\times 500$ і $\times 5000$) порошоків Cu–20% ваг. Al після МЛ впродовж 4 (а) та 8 годин (б).

Fig. 3. SEM images (in backscattering mode, $\times 500$ and $\times 3000$) of Cu–20% wt. Al powders after MA for 4 (a) and 8 hours (b).

ном, сімейства площин $\{111\}_{\text{ГЦК}}$ і $\{110\}_{\text{ОЦК}}$ паралельні поверхні фольги.

На рисунку 5, *б* наведено також ідеалізовані положення полюсів $\{001\}$ ОЦК-структури для кожного із 24 варіантів можливих орієн-

Рис. 4. Дифрактограми БФ Cu–20% ваг. Al періоду 30 нм у вихідному стані та після відповідних обробок (*а*). Теоретичні інтенсивності фаз: Al (JCPDS-PDF 101-2989), Cu (JCPDS-PDF 04-0836), Al₂Cu (JCPDS_PDF 25-0012), AlCu (JCPDS_PDF 25-0016) та Al₄Cu₉ (JCPDS_PDF 24-0003) (*б*).

Fig. 4. XRD patterns of 30 nm period Cu–20% wt. Al MFs in the initial state and after subsequent treatments (*a*). Theoretical intensities of phases: Al (JCPDS-PDF 101-2989), Cu (JCPDS-PDF 04-0836), Al₂Cu (JCPDS_PDF 25-0012), AlCu (JCPDS_PDF 25-0016) and Al₄Cu₉ (JCPDS_PDF 24-0003) (*b*).

таційних співвідношень Курдюмова–Закса між ГЦК- і ОЦК-кристалами (див. табл. 1), нанесені на стереографічну проекцію $\{111\}$ ГЦК-кристала [32, 33].

Як видно із співставлення ППФ $\{110\}$ ОЦК-фази (рис. 5, з) з положеннями 24 варіантів Курдюмова–Закса, найбільш імовірними варіантами є $(111)_{\text{ГЦК}} // (110)_{\text{ОЦК}}$: $[-1-10]_{\text{ГЦК}} // [-1-11]_{\text{ОЦК}}$, $[-10-1]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}$, $[-10-1]_{\text{ГЦК}} // [-11-1]_{\text{ОЦК}}$, $[01-1]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}$, $[01-1]_{\text{ГЦК}} // [-11-1]_{\text{ОЦК}}$; $(-111)_{\text{ГЦК}} // (110)_{\text{ОЦК}}$: $[-101]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}$, $[-101]_{\text{ГЦК}} // [-11-1]_{\text{ОЦК}}$, $[011]_{\text{ГЦК}} // [-111]_{\text{ОЦК}}$, $[011]_{\text{ГЦК}} // [-11-1]_{\text{ОЦК}}$. Таким чином, аналіз текстур свідчить про можливість зсувного перетворення між вихідною ГЦК- і кінцевою ОЦК-фазами в БФ, що відповідає декільком можливим варіантам орієнтаційних співвідношень Курдю-

Рис. 5. Прямі полюсні фігури (ППФ) $\{111\}$ (а) і $\{001\}$ (б) для вихідної фази ГЦК-Al; ППФ $\{011\}$ (в) і $\{001\}$ (г) для сформованої в результаті перетворення ОЦК-фази; д — ідеалізовані положення полюсів $\{001\}$ ОЦК-структури для кожного із 24 варіантів можливих орієнтаційних співвідношень Курдюмова–Закса між ГЦК- і ОЦК-кристалами (див. табл. 1), нанесені на стереографічну проекцію $\{111\}$ ГЦК-кристала.

Fig. 5. The $\{111\}$ (a) and $\{001\}$ (б) poles figures (PFs) for the initial f.c.c. Al; $\{011\}$ (в) and $\{001\}$ (г) PFs for b.c.c. phase formed as a result of transformation; д — idealized distribution of $\{001\}$ b.c.c. poles positions for each of the 24 variants of possible Kurdjumov–Sachs orientational relations between the f.c.c. and b.c.c. crystals (see Table 1) plotted on the $\{111\}$ f.c.c. stereographic projection.

ТАБЛИЦЯ 1. 24 варіанта можливих орієнтаційних співвідношень Курдюмова–Закса між ГЦК- і ОЦК-кристалами.**TABLE 1.** The 24 variants of possible orientation relationships of Kurdymov–Sachs between f.c.c. and b.c.c. crystals.

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

мова–Закса.

Варто відмітити, що формування проміжних інтерметалідних фаз, нехарактерних для даного співвідношення компонент, при нагріванні БФ може бути наслідком асиметрії дифузійних потоків атомів Al та Cu і наявності великої кількості міжфазних границь. Подібну картину формування продукту твердофазних реакцій — рівноважної фази Al_3Ni через каскад проміжних інтерметалідних фаз, спостерігали при відпалі БФ системи Al–Ni [34]. Окрім того, значно вищий рівень мікростворень ґратниці міді при утворенні ОЦК-фази у випадку відпалу БФ порівняно із таким у порошках після МЛ може бути пов'язаний із зсувним механізмом утворення ОЦК-фази у БФ (рис. 6).

На ДСК кривих від БФ Cu–20% ваг. Al виявлено два близькі екзотермічні піки при температурах 181,7 і 216,1°C, що перекриваються (рис. 7). Даний результат підтверджує результати рентгеноструктурного аналізу про перетворення у дві стадії в результаті відпалювання БФ. На відміну від цього, на ДСК від Cu–20% ваг. Al порошків після МЛ впродовж 4 годин, коли перетворення тільки

ТАБЛИЦЯ 2. Результати локального хімічного аналізу.**TABLE 2.** Results of the local chemical analysis.

Зразки порошків	Область	Al, ат. %	Cu, ат. %
МЛ 4 години	Рис. 3, а — 1	13,82	86,18
	Рис. 3, а — 2	36,45	63,55
МЛ 8 годин	Рис. 3, б — 1	31,06	68,94
	Рис. 3, б — 2	29,03	70,97

Рис. 6. Середній розмір кристалітів $\langle D \rangle$ і мікроспотворень ґратниці ε в порошках (а) та в БФ (б) після відповідних обробок.

Fig. 6. Crystalline size $\langle D \rangle$ and lattice strain ε in powders (a) and MFs (б) after subsequent treatments.

починаються, спостерігається один широкий екзотермічний пік в інтервалі температур 120–280 °C. Порівнюючи величини виділеного тепла в результаті перетворень, видно, що БФ характеризуються більш високою реакційною здатністю (до 236,8 Дж/г) порівняно з порошками. Це може бути обумовлене наявністю оксидних шарів на поверхні порошків після МЛ та значно більшою площею міжфазних границь в БФ.

Результати вимірювань мікротвердості (H_μ), модуля Юнга (E) і коефіцієнту пластичності (δ_{pl}) порошкових та багат шарових Cu–20% ваг. Al композитів наведені у табл. 3. Видно, що найвищі значення мікротвердості (модуля Юнга) до 6,2 ГПа ($E = 148$ ГПа) та 6,8 ГПа ($E = 177$ ГПа) із прийнятною пластичністю до 0,78–0,8 спостерігаються у порошкових композитах після спікання і БФ після відпалу при 200 °C, відповідно.

Рис. 7. Порівняльні ДСК Cu–20% ваг. Al БФ періоду 30 нм (а) та порошків після МЛ впродовж 4 годин (б).

Fig. 7. Comparative DSC traces of Cu–20% wt. Al 30 nm period MFs (a) and powders after MA for 4 hours (б).

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні властивості.

TABLE 3. Mechanical properties.

Cu–20% ваг. Al композити	Фазовий склад	H_{μ} , ГПа $\pm 0,25$	E , ГПа ± 20	δ_{pl} $\pm 0,03$
Порошкові				
Після спікання при 850°C	γ_2 -Al ₄ Cu ₉	6,2	148	0,80
Багатошарові				
Вихідний стан	Cu + Al	4,7	147	0,78
150°C	β + θ -Al ₂ Cu	5,3	141	0,73
200°C	η_2 -AlCu + θ -Al ₂ Cu	6,8	177	0,72
500°C	η_2 -AlCu + γ_2 -Al ₄ Cu ₉	4,5	131	0,73

Зміцнення композитів обумовлене модифікацією їх структурно-фазового стану: (1) за рахунок формування високодисперсних включень Al₄Cu₉-фази (світлий контраст) у порошкових композитах та нанощаруватій структури в БФ із періодом $\cong 30$ нм (товщина шарів Міді (світлі) і Алюмінію (темні)) (рис. 8); (2) формуванням найміцнішої фази η_2 -AlCu [35] та присутністю впорядкованої γ_2 -Al₄Cu₉ у вигляді надструктури D8₃ [36].

4. ВИСНОВКИ

Виявлено та співставлено вплив нерівноважних умов реакційної

Рис. 8. СЕМ (обернено-розсіяні електрони) Cu–20% ваг. Al порошкових композитів після спікання (а) та поперечний переріз БФ періоду 30 нм у вихідному стані (б).

Fig. 8. SEM images (in backscattering mode) of Cu–20% wt. Al powder composites after sintering (a) and cross section of 30 nm period MFs in the initial state (b).

взаємодії Cu і Al в твердій фазі на процес формування Al_4Cu_9 фази в порошках і багатошарових фольгах складу Cu–20% ваг. Al після термомеханічної обробки. Показано, що при механічному легуванні порошків на першій стадії фазових перетворень утворюється не-впорядкована β -фаза із ОЦК-ґратницею ($a = 0,29504$ нм, структурний тип A2), хімічний склад якої є близьким до Al_4Cu_9 -фази, тоді як у випадку БФ не-впорядкована β -фаза утворюється після відпалу при температурі 150°C разом із проміжною фазою нижчої симетрії ОЦТ $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$. Нагрів порошків після механічного легування при температурі 500°C та їх спікання при 850°C і 30 МПа приводили до впорядкування β -фази у $\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ -фазу (тип D8₃). При нагріванні БФ до температур 200–400°C спостерігається формування моноклінної $\eta_2\text{-AlCu}$ -фази, а при 500–850°C утворюється двофазна структура: $\eta_2\text{-AlCu} + \gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$. Враховуючи відмінності у послідовності фазових перетворень, залежності розмірів кристалітів та мікроспостворень ґратки після відповідних обробок у порошкових та багатошарових фольгах, а також наявності орієнтаційних співвідношень між кристалітами вихідної ГЦК- і кінцевої ОЦК-фаз в БФ після відпалювання, зроблено припущення про різні механізми перетворення: дифузійний у порошкових композитах та зсувний у БФ. Показано, що БФ мають більшу реакційну здатність (до 236,8 Дж/г) у порівнянні із порошками після МЛ впродовж 4 годин (до 114,2 Дж/г). Найбільший рівень мікротвердості до 6,8 ГПа ($E = 177$ ГПа) та 6,2 ГПа ($E = 148$ ГПа) із прийнятною пластичністю до 0,78–0,8 спостерігався у БФ після відпалу при 200°C і порошкових композитах після спікання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases* (Taylor and Francis Group LLC: 2011).
2. R. Dasgupta, *J. Mater. Res.*, **29**: (2014).
3. D. Turnbull, *MTA*, **12**: 695 (1981).
4. N. S. Larionova, R. M. Nikonova, A. L. Ul'yanov, M. I. Mokrushina, and V. I. Lad'yanov, *Phys. Met. Metallogr.*, **120**, No. 9: 858 (2019).
5. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, **1**: 46 (2001).
6. M. A. Shaik and B. R. Golla, *J. Mater. Sci. Metals*, **53**: 14694 (2018).
7. A. G. Merzhanov, *J. Mater. Chem.*, **14**: 1779 (2004).
8. B. E. Paton, A. Ya. Ishchenko, and A. I. Ustinov, *The Paton Welding Journal*, **12**: 2 (2008).
9. M. J. Morán, A. M. Condry, F. Soldera, M. Sirena, and N. Haberkorn, *Mater. Lett.*, **184**: 17 (2016).
10. Yu. M. Koval' and V. A. Lobodyuk, *Usp. Fiz. Met.*, **7**, No. 2: 53 (2006) (in Russian).
11. O. Zobac, A. Kroupa, A. Zemanova, and K. Richter, *Metall. Materials Trans. A*, **50A**: 3805 (2019).
12. N. Ponweiser, Ch. L. Lengauer, and K. W. Richter, *Intermetallics*, **19**: 1737

- (2011).
13. X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Alloys Compd.*, **264**, Iss. 1–2: 201 (1998).
 14. J. C. de Lima, D. M. Triches, V. H. F. dos Santos, and T. A. Grandi, *J. Alloys Compd.*, **282**: 258 (1999).
 15. I. Manna, P. P. Chattopadhyay, B. Chatterjee, and S. K. Pabi, *J. Mater. Sci.*, **36**: 1419 (2001).
 16. F. Li, K. N. Ishihara, and P. H. Singu, *Metall. Trans. A*, **22**: 2849 (1991).
 17. D. Y. Ying and D. L. Zhang, *J. Alloy Compd.*, **311**: 275 (2000).
 18. R. Besson, J. Kwon, L. Thuinet, M.-N. Avettand-Fènoël, and A. Legris, *Phys. Rev. B*, **90**: 214104 (2014).
 19. J. Kwon, L. Thuinet, M.-N. Avettand-Fènoël, A. Legris, and R. Besson, *Intermetallics*, **46**: 250 (2014).
 20. F. Haidara, M.-Ch. Record, B. Duployer, and D. Mangelinck, *Surf. Coat. Technol.*, **206**: 3851 (2012).
 21. W. Wang and K. Lu, *Acta Metall Sin.*, **39**(1): 1 (2003).
 22. A. Ustinov, Ya. Matvienko, S. Polishchuk, and A. Shishkin, *The Paton Welding Journal*, **10**: 23 (2009).
 23. L. A. Olikhovskaya, T. V. Melnichenko, Ya. I. Matvienko, and A. I. Ustinov, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **2**: 27 (2009) (in Russian).
 24. P. Yu. Butyagin and A. N. Streletskii, *Phys. Solid State*, **47**: 856 (2005).
 25. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metal.*, **1**: 22 (1953).
 26. R. Hielscher and H. Schaeben, *J. Appl. Cryst.*, **41**: 1024 (2008).
 27. S. R. Ignatovich, I. M. Zakiev, and D. I. Borisov, *Strength of Materials*, **38**, Iss. 4: 428 (2006).
 28. P. R. Swann and H. Warlimont, *Acta Metall.*, **11**: 511 (1963).
 29. Ya. I. Matvienko, A. Rud, S. Polishchuk, Yu. Zagorodniy, N. Rud, and V. Trachevski, *Appl. Nanosci.*, **9** (2019).
 30. 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) (in Russian).
 31. 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: 1035 (2019) (in Ukrainian).
 32. R. K. Ray and J. J. Jonas, *International Materials Reviews*, **35**, Iss. 1: 1 (1990).
 33. G. Stone and G. Thomas, *Metall. Trans.*, **5**: 2095 (1974).
 34. A. I. Ustinov and S. A. Demchenkov, *Intermetallics*, **84**: 82 (2017).
 35. G.H.M. Gubbels, M.H.M. Kouters, O. O'Halloran, and R. Rongen, *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC (September 13–16, 2010, Berlin)*.
 36. A. M. Glezer and I. E. Permyakova, *Nanokristally, Zakalyonnye iz Rasplava* (Moscow: Fizmatlit: 2012) (in Russian).