

УДК 546.56+546.681+546.87

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ Cu-CuO И Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Академик НАН Беларуси, д.т.н. Витязь П.А., д.т.н. Жорник В.И.,  
Ковалева С.А.; к.т.н. Талако Т.Л., д.х.н. Григорьева Т.Ф.*

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

Композиционные металл/оксид материалы состава Cu-CuO и Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются перспективными материалами для использования в машиностроении, приборостроении, электротехнике [1,2]. Известными способами получения наноконпозиционных материалов такого класса являются термическое окисление, электроосаждение из растворов, внутреннее окисление, проведение восстановительных реакций в инертной атмосфере в присутствии различных металлов-восстановителей (Zr, Ti и др.). Восстановительные реакции с титаном и цирконием являются экзотермическими с тепловым эффектом  $\Delta H \approx -632$  и  $-757$  кДж/моль. Эффективным методом получения композиционных порошков различного состава является высокоэнергетическая механическая активация в планетарных шаровых мельницах [3]. При этом протекают механически активируемые структурные, фазовые, химические превращения, вызывающие формирование материалов с субмикроструктурной структурой основы, характеризующейся высокоразвитой поверхностью границ зерен и субзерен. Введение дополнительных легирующих элементов титана и циркония (Ti, Zr = Me) повышают прочность и жаростойкость композиционных материалов. Системы Cu/Me и Fe/Me являются взаимодействующими  $\Delta H_{\text{см Cu-Ti}} \approx -17$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{см Cu-Zr}} \approx -30$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{см Fe-Ti}} \approx -15$  кДж/моль;  $\Delta H_{\text{см Fe-Zr}} \approx -20$  кДж/моль [4], поэтому существует большая вероятность прохождения механохимических реакций образования интерметаллических соединений и твердых растворов в процессе формирования механокомпозиита за сравнительно короткий период обработки.

В данной работе представлены результаты исследований влияния легирующих элементов Ti, Zr (Me) на формирование металлических прекурсоров Cu/Me, Fe/Me и металл-оксидных механокомпозиитов Cu/Me-CuO и Fe/Me-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе использовали порошки меди ПМС-1, карбонильного железа ПЖК, циркония М-41 и титана ПТОМ. Механическая активация проводилась в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Длительность механохимического получения прекурсоров состава Fe-20%Me, Cu-20%Me составила 4 и 20 мин. Механоактивация (МА) композитов состава CuO-Cu/Me и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe/Me в соотношении 25:75 проводилась в течение 2 мин.

Изучение фазового состава порошковых композитов проводилось на дифрактометре D8 Advance в характеристическом излучении CuK<sub>α1</sub> ( $\lambda = 1,5406$  Å) с использованием базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Расчет и уточнение микроструктурных параметров выполнялись по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного разложения дифрактограмм по процедуре Pawley в ПО «TOPAS». Для исследования структуры полученных образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Исследования морфологических характеристик и топографии поверхности получаемых продуктов проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206 (Microtestmachines, г. Гомель) стандартными коммерческими V-образными зондами NSC11 (Mikromasch).

В системах Cu/Me, Fe/Me компоненты обладают высокой энергией химического взаимодействия и способны образовывать различные химические соединения, при этом для систем характерно сильное различие в коэффициентах диффузии компонентов. Максимальная растворимость титана в  $\alpha$ -Fe по данным различных авторов может достигать от 8 до 13,7 ат.%. При понижении температуры растворимость титана в  $\alpha$ -Fe снижается. Растворимость титана в Cu составляет около 1,5 ат.% при 300°C. Цирконий почти не имеет растворимости в меди и железе. Так, максимальная растворимость циркония в  $\alpha$ -Fe составляет около 0,1 ат.%, а в меди составляет от 0,007 до 0,03 ат. % при 600 °C.

Проведенные рентгенографические исследования фазового состава металлических прекурсоров Cu/Me и Fe/Me показали, что увеличение длительности МА с 4 мин до 20 мин приводит к существенному снижению интенсивности дифракционных отражений меди и железа и

их значительному уширению. Смещения рефлексов не происходит. По данным рентгенофазового анализа при МА металлических систем с титаном в течение 20 мин в отличие от циркония возможно образование незначительного количества интерметаллидов FeTi или CuTi<sub>2</sub>, CuTi<sub>3</sub>.

По результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 1 и 2) увеличение длительности МА с 4 до 20 мин приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов железа (с 53 до 13 нм) и меди (с 50 до 10 нм) и сопровождается релаксацией микронапряжений. Незначительные изменения параметров решетки на начальной стадии МА предположительно обусловлено высоким уровнем микронапряжений, что может быть связано с формированием разупорядоченного поверхностного слоя и дефектного состояния частиц железа и меди. Можно полагать, что образования твердых растворов в при механической активации в течение 20 мин не происходит.

Таблица 1 - Микроструктурные параметры Fe после МА с Ti, Zr, полученные рентгеноструктурным анализом (PCA)

Образец	Эталон Fe	Fe/Ti 4 мин МА	Fe/Ti 20 мин МА	Fe/Zr 4 мин МА	Fe/Zr 20 мин МА
a, Å	2,8664	2.869	2.870(8)	2.865(4)	2,866(0)
<L>, нм		53	14	40	13
e <sub>G</sub>		1,5114	0.473	1,0922	1,0316

Таблица 2 - Микроструктурные параметры Cu после МА с Ti, Zr, полученные рентгеноструктурным анализом (PCA)

Образец	эталон	Cu/Ti 4 мин МА	Cu/Ti 20 мин МА	Cu/Zr 4 мин МА	Cu/Zr 20 мин МА
a, Å	3,615	3.614	3.619	3.615(6)	3.617
<L>, нм		50	10	45	15
e <sub>G</sub>		0.313	0.3344	0.5124	0,7854

Дифракционные отражения Ti и Zr через 20 минут МА становятся очень размытыми, с низкой интенсивностью, а в системе Fe-Zr и вовсе не регистрируются. Отсутствие рефлексов позволяет сделать вывод о нахождении легирующих элементов титана и циркония в зернограничных сегрегациях в частицах α-Fe и Cu.

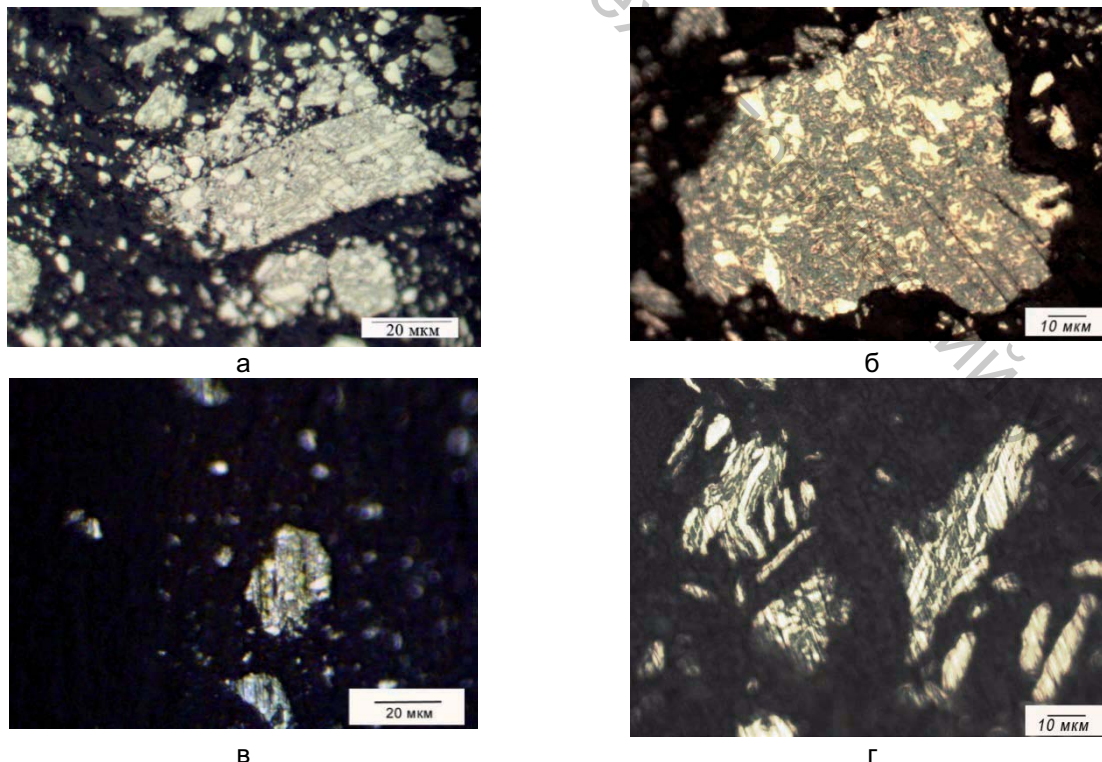


Рисунок - Микроструктура композиционных гранул полученных при МА в течение 2 мин состава: а – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe/Zr, б - CuO-Cu/Zr, в - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe/Ti, г - CuO-Cu/Ti

Полученные данные электронной сканирующей микроскопии указывают на преимущественно гомогенное распределение наноразмерных компонентов (циркония и титана) в объеме матриц. Размеры композиционных частиц Cu/Ti и Fe/Ti имеют широкий диапазон 10-60 и 5-25 мкм соответственно. При МА систем с цирконием размер частиц композитов уменьшается в 2 раза.

Изучение возможности прохождения восстановительных реакций в системах Cu/Me-CuO и Fe/Me-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе МА с длительностью 2 мин показали, что восстановительные реакции с образованием оксида титана TiO<sub>2</sub> не протекают. По данным рентгеноструктурного анализа наноразмерность структуры металлических матриц сохраняется.

При легировании титаном формируются композиционные гранулы состава CuO/Cu/Ti и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe/Ti с незначительным содержанием тройного соединения Fe<sub>2</sub>OTi<sub>4</sub>. Гранулы имеют ламинарную структуру с чередованием «волокон» состава композит/оксид и широкий диапазон 5-40 и 1-25 мкм соответственно.

В металл-оксидных смесях легированных цирконием при МА с длительностью 2 мин регистрируется образование незначительного количества ZrO<sub>2</sub>. Легирование цирконием способствует более равномерному перемешиванию оксидов в составе композиционной частицы, при этом расширяется диапазон размеров гранул CuO/Cu/Zr и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe/Zr до 5-60 и 1-40 мкм соответственно. Характер распределения циркония в металлических композитах Cu/Zr и Fe/Zr после МА смесей не изменяется. Необходимо отметить, что в смесях с оксидом железа образование композиционных частиц не происходит в полном объеме.

Работа выполняется в рамках интеграционного проекта СО РАН № 19 и БРФФИ №X12CO-009.

#### Список использованных источников

1. Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий: монография / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2013. – 215 с.
2. Лилеев, А. С. Магнитотвердые материалы на основе наночастиц железа / А. С. Лилеев, В. Н. Викторов, А. С. Старикова // Известия РАН, Серия физическая. - 2013. - Т. 77, № 10. - С. 1246-1428
3. Козлов К. А., Шабашов В. А., Литвинов А. В., Сагарадзе В. В. Фазовые превращения в системе «Гематит-металл» при механоактивации // Физика металлов и металловедение том 107, № 4, Апрель 2009, С. 411-421
4. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys (II)/A.R. Miedema//J. Less-Common Met. – 1976. – Vol. 46, No 1. – P. 67-83.

УДК 502.3:62

## ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ ВУЗЕ

*К.т.н., доц. Тимонова Е.Т., к.т.н., доц. Тимонов И.А.*

*Витебский государственный технологический университет*

Проблема взаимоотношения общества и природы – глобальная общечеловеческая проблема. Разрушение системы экологических отношений и отсутствие ответственности перед будущими поколениями являются одной из составляющих кризисной экологической ситуации. Для решения указанной проблемы необходимо внедрение новой системы взглядов на мир и место человека в нем. Без активных шагов в данном направлении будущие поколения, как биологический вид, обречены на физическое и духовное уничтожение.

Преодоление экологических и социальных проблем как глобального, так и регионального характера возможно только при условии создания нового типа экологической культуры, экологизации образования в соответствии с актуальными нуждами личности и гражданского общества. Экологическое образование призвано способствовать созданию условий, обеспечивающих благоприятную среду для жизнедеятельности нынешнего и будущего поколений людей. В связи с этим одним из ведущих принципов Государственной политики Республики Беларусь является экологическая направленность образования (Кодекс Республики Беларусь об образовании, Глава 1, Статья 2.) Экологическое образование имеет жизненно важное значение, так как формирует знания об окружающей среде, причинах и последствиях экологических катастроф, экологической безопасности и т. д.

Формирование комплексной и гармоничной системы природопользования, которая обеспечивала бы как условия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь, так и сохранения и оздоровления окружающей среды, – важная задача, стоящая перед специалистами различных областей экономики. Особое значение имеет экологическое образование в техническом вузе, так как выпускники этих учебных заведений стоят «у истоков»