

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

Получение материалов на основе МАХ-фаз высокотемпературными  
методами синтеза

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

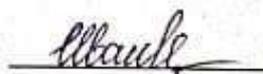
студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института Химии

Мухитдиновой Татьяны Алексеевны

Научный руководитель  
доцент кфх, к.х.н., доцент



И.А. Иванишцева

Зав. кафедрой  
д.х.н., профессор



И.А. Казаринов

## ВВЕДЕНИЕ

Из-за своих уникальных свойств материалы на основе МАХ-фаз перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, теплообменниках, пресс-оснастке, в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытий. МАХ-фазы представляют собой группу слоистых тройных соединений с общей формулой  $M_{N+1}AX_N$  (М: переходный металл; А: элемент главной подгруппы; Х: С и / или N). Они проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают малой плотностью, высокой тепловой проводимостью, показывая при этом высокую стойкость к тепловым ударам. Также, они имеют небольшой удельный вес, обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокими значениями электропроводности, прочности, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше. Кроме того, многие соединения МАХ-фаз обладают еще одним исключительно важным свойством – аномально высокой электрической проводимостью; таковая даже выше, чем у металлического титана (в два раза).

На сегодняшний день существует множество способов синтеза этих веществ, основанных на твердофазном взаимодействии реагентов. Самым распространенным вариантом его реализации выступает керамический синтез. Однако, уникальность условий метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и, прежде всего, высокие градиенты температур во фронте волны горения ( $10^2$ - $10^5$  К·с<sup>-1</sup>) и малые характерные времена ( $10^{-2}$  с) делают его все более популярным вариантом исполнения твердофазного синтеза.

Целью дипломной работы является получение некоторых представителей МАХ-фаз, а именно  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$ , используемых в качестве электропроводящего компонента композитного электродного материала, высокотемпературными методами синтеза в лабораторных условиях. Нами были выбраны 2 метода синтеза: СВС-метод и твердофазный керамический синтез.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  впервые полученной В. Ещенко и Х. Новотным еще в 1976 г. в Венском университете [15], был хорошо отработан в Дрексельском университете (США) М. Барсоу и Т. Эль-Рахи с сотрудниками, а также в Институте перспективных технологий (Нагоя, Япония) З.М. Саном, З.Ф. Янгом и Х. Хашимото. В нашей стране исследованиями соединений ряда МАХ-фаз занимаются в Институте химии Коми НЦ УрО РАН и Пермском национальном исследовательском политехническом университете. Синтез таких соединений проводится, как правило, методами горячего изостатического прессования (ГИП, спеканием в разряде плазмы (ПИС) и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Твердофазный синтез является наиболее распространенным методом при получении материалов для различных отраслей науки и промышленности.

В основе твердофазного синтеза лежат химические реакции, в которых, по крайней мере, хотя бы один из реагентов находится в виде твердого вещества. Такие реакции называются гетерогенными или твердофазными. Они существенным образом отличаются от реакции в растворах или в газовой фазе, в которых ионы и молекулы весьма подвижны и не существует никаких кинетических ограничений.

Для интенсификации синтетического процесса смесь исходных реагентов претерпевала механическую обработку в высокоэнергетической шаровой мельнице-активаторе. Независимо от природы компонентов смеси, процесс размола, вызывающий перемешивание частиц в наномасштабе, приводит к уменьшению размера кристаллита и накоплению дефектов в частицах порошка, что приносит дополнительную энергию в систему реагентов в форме энергии межфазных границ и энергии деформации соответственно.

Твердофазный синтез, в общих чертах, выглядит так:

1. Приготовление шихты;
2. Обжиг;
3. Измельчение продукта обжига.

Механизмом реакции является противодиффузия катионов через слой продукта.

Сущность метода саморастпространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) состоит в том, что после локального инициирования реакции взаимодействия в тонком слое смеси исходных реагентов фронт горения самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к перенагретым исходным веществам, в которых также инициируется реакция. Данный метод синтеза обладает рядом специфических черт, которые отличают его от существующих способов получения неорганических соединений. К ним следует отнести высокие температуры и малые времена синтеза, возможность управления процессом, незначительные внешние энергетические затраты и простота оборудования, возможность синтеза больших количеств продукта и его чистота и др.

Основной способ запуска СВС-синтеза - локальное инициирование реакции на поверхности системы путем подвода кратковременного теплового импульса (электрическая спираль, электроискровой разряд, лазерный луч и

др.) с формированием волны горения и ее распространением по не нагретому исходному веществу.

Характеристики СВС-процесса:

1. Скорость горения (0.1 – 20 см/с);
2. Температура горения в неорганических системах (700 – 3800 К); в органических — 343,15 — 523,15К.
3. Скорость нагревания вещества в волне (1 тыс. – 1 млн.град/с);
4. Мощность зажигания (10 – 200 кал/(см<sup>2</sup>.с);
5. Продолжительность зажигания (0.2 – 1.2 с);
6. Температура зажигания неорганических систем (800 – 1200 К); органических – 373,15 – 573,15К.

Порошок, состоящий из Ti, Al (либо Si) и TiC, взятых в соотношении 1:1:2 (мольные), помещали в высокоэнергетическую шаровую мельницу-активатор. Механическая активацию проводилась в течение часа в среде ацетона, который затем высушивался. Порошок помещался в печь для отжига в режиме нагрева 20°/мин до разных температур: 1200 °С, 1300 °С с варьированием времени выдержки при выбранной температуре (от 0 до 4 часов) для фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и 1400 °С для фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (в течение 2-х часов). Керамический синтез проводился в атмосфере аргона. Остывший образец подвергался измельчению в ступке и был передан на РФА-анализ.

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (*d*) и относительным интенсивностям (*I*) соответствующих линий на рентгенограмме. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и

относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Проведенный РФА-анализ измельченной смеси реактантов (без тепловой обработки шихты) показал отсутствие целевой фазы, следовательно, механическая активация в нашем случае не привела к появлению целевой фазы.

Таблица 1 - Компоненты смеси после механической активации.

Ref.Code	Соединение	Химическая формула	Количество [%]
03-065-8246	Titanium Carbide	TiC	66
01-074-5298	Aluminum Zirconium	Al <sub>0.98</sub> Zr <sub>0.02</sub>	30
98-060-9522	Aluminium Titanium (0.3/1.7)	Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub>	4

Для получения МАХ-фаз требуется высокая температура, так как компоненты исходной смеси термически и химически устойчивы. Реализация синтеза осуществляется посредством двух методов: твердофазный керамический синтез и метод СВС.

#### *Керамический синтез*

Вследствие высоких температур плавления исходных компонентов, взаимодействие компонентов шихты протекает по твердофазному механизму, который был предложен в данной работе.

Содержание Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> в синтезируемом образце увеличивалось с увеличением температуры, а также с увеличением длительности отжига. Но применение температуры 1400°C негативно отразилось на составе целевого продукта – в нем обнаруживалось преобладающее количество фазы TiC. Кроме того, длительность отжига более 2-х часов также приводит к нарастанию содержания примесной фазы карбида титана. Наибольшим содержанием целевой фазы обладал образец, полученный отжигом при 1300°C в течение 2 часов.

Отличные результаты были получены при керамическом синтезе  $Ti_3SiC_2$ -фазы. Выбранная температура  $1400^\circ C$  и время выдержки 2 часа привели к высокому выходу целевого продукту реакции.

#### *СВС-метод получения МАХ-фаз*

Нами были опробованы два способа подготовки реакционной смеси для СВС: она подвергалась термообработке в насыпной форме и в таблетированном виде. В ходе эксперимента в насыпных образцах обнаруживалась лишь фаза  $TiC$ . В дальнейшем все экспериментальные данные относились к таблетированным образцам.

Для некоторого сдерживания процессов горения был проведен СВС-эксперимент с шихтой, в которой было заложен 30-% (масс.) избыток карбида титана. Эта добавка была призвана сдержать температурный разгон и, одновременно, предоставить готовую  $TiC$ -фазу для интенсификации взаимодействия по последней реакции.

Полученные дифрактограммы показали, что избыточное введение  $TiC$ -фазы не благоприятствует формированию фазы  $Ti_3AlC_2$ . Был проведен анализ протекания СВС-процесса применительно к этой фазе и объяснено негативное влияние данной добавки.

К сожалению, приложение метода СВС для синтеза другого представителя МАХ-фаз –  $Ti_3SiC_2$  – не дало положительного результата. На дифрактограмме отсутствуют пики, относящиеся к фазе  $Ti_3SiC_2$ , скорее всего это происходит из-за испарения кремния.

#### *Расчет адиабатической температуры в зоне горения*

Процесс горения при СВС-синтезе можно приближенно считать адиабатическим, так как за время реакции ( $t_{реакции} = 0.001-0.1$  с) теплообмен с окружающей средой не успевает произойти, и все тепло химической реакции идет на разогрев системы до температуры, которая обозначалась как адиабатическая  $T_{ад}$ . Она была найдена решением уравнения:

$$c(T) = 164.4 - \frac{16419}{T}$$

Решение этого уравнения дает  $T_{ад} \approx 2757$  °С. Эта величина значительно превосходит температуру керамического синтеза  $Ti_3AlC_2$  с длительным отжигом в печи, для которого приемлемой температурой получения подобных веществ является 1400°С.

Универсальных методов общего управления СВС-процессами, пригодных для применения на его различных стадиях, пока не существует. Более того, обычно высокие значения температуры и скорости горения и малое время синтеза, а также обязательное присутствие конденсированных фаз, создают существенные трудности для управления этими процессами. На стадии подготовки шихты управление включает в себя правильный выбор химических реагентов (изменение соотношения между содержанием окислителей и восстановителей, изменение степени разбавления шихты конечным продуктом или инертным компонентом), изменение дисперсности исходных порошков, плотности исходного образца, начальных размеров образца и т. п. Все это может сильно повлиять на термокинетические характеристики процесса и, соответственно, на фазовый состав конечных продуктов. Достоинства этих методов на данной стадии СВС состоят в простоте изменения параметров, а недостатки - в трудностях прогнозирования результата и, соответственно, в длительности процесса подбора параметров.

18.06.2021

