

УДК 544.225:661.657.2

¹А.И. Позняк, ²М.В. Дяденко, ³Е.А. Колесников, ³К.В. Кусков,
²А.В. Поспелов, ³Н.В. Шпис, ²А.Г. Сидоревич

¹Департамент физики и механики материалов,
Институт Пприме, университет Пуатье

²Белорусский государственный технологический университет

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ДВУМЕРНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА В ИНЕРТНОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДАХ

Максены – новый класс двумерных (2D) карбидов переходных металлов, характеризующихся гексагональной кристаллической решеткой с общей формулой $M_nX_{n-1}T_x$ (где M – ранний переходный d -элемент, X – атом углерода или азота, T_x – функциональные группы, $n = 1 \dots 3$) (рисунок 1).

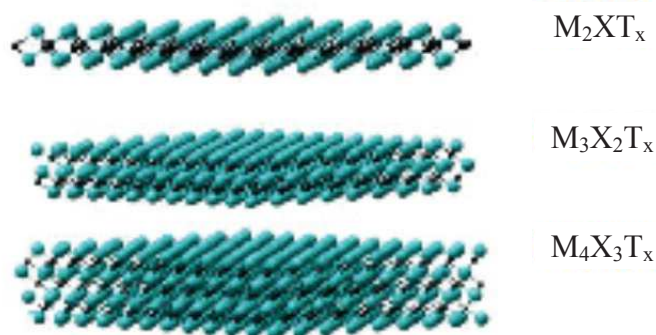


Рис.1. Структура максенов: голубой круг – атом переходного d -элемента, черный круг – атом углерода или азота

Данные материалы получают методом селективного химического травления А-слоя из прекурсоров – МАХ-фаз. МАХ-фазы – семейство термодинамически стабильных слоистых тройных карбидов и нитридов, сочетающие в себе свойства металлов и керамики с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – ранний переходный металл, A – p -элемент преимущественно IIIA или IVA группы периодической системы, X – атом углерода или азота, $n = 1, 2$ или 3 [1]. Получение максенов возможно за счет различной силы связи между атомами элементов в гексагональной кристаллической решетке МАХ-фаз. Между атомами переходного металла и углерода/азота действует сильная ковалентная связь, присущая керамическим материалам, в то время как между переходным металлом и атомом p -элемента – металлический тип связи. Общая прочность связи между M и X выше (5,5–9,2 эВ), чем связь между пе-

реходным металлом и А-атомом (1,0–4,0 эВ) [2]. В зависимости от стехиометрии между структурными единицами в кристаллической структуре материалов, МАХ-фазы могут образовывать три термодинамически стабильных структуры – [211], [312] и [413]. В настоящее время успешно синтезировано и исследовано порядка 20 различных максенов [3], при этом наиболее воспроизводимые результаты получены при травлении Ti_3AlC_2 с наиболее слабой энергией связи между атомами титана и алюминия.

Настоящая работа посвящена синтезу прекурсора для получения максенов в системе Ti–Al–C и изучению стабильности двумерных карбидов титана в инертной и окислительной средах, полученных на основе данной системы.

Синтез прекурсора МАХ-фаз (Ti_3AlC_2) осуществлялся путем СВС-измельчения в условиях воздействия температуры с одновременным приложением сдвигового напряжения. Для получения МАХ-фазы использовались элементарные порошки титана, алюминия и углерода. После проведения СВС-реакции полученный материал измельчался до размера частиц 50–60 мкм и использовался в дальнейшем для получения двумерных материалов селективным химическим травлением фторосодержащими реагентами (48% фтороводородная кислота или смесь соляной кислоты с фторидом лития) в течение 24 ч. После химического синтеза полученный двумерный материал ($Ti_3C_2T_x$) тщательно отмывался от продуктов реакции и высушивался в вакууме при температуре 80 ± 5 °С.

Исходный порошок двумерного карбида титана представлял собой материал с ярко выраженными отдельными слоями (рисунок 2, а–б). После деламинации методом ультразвуковой обработки порошок легко образовывал стабильную коллоидную суспензию черного цвета (рисунок 2, в), что свидетельствует о присутствии отдельных двумерных флейков.

Для проведения исследования окислительной стабильности двумерный материал $Ti_3C_2T_x$ подвергался термической обработке в инертной атмосфере с одновременным фиксированием эффектов, наблюдаемых при нагревании, методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Результаты изучения химического состава материала $Ti_3C_2T_x$ до термической обработки показали, что после селективного химического травления и деламинации основные химические элементы распределены равномерно по объему и поверхности материала. В основном материал представлен титаном и углеродом, что соответствует химической формуле и стехиометрии синтезируемого материала. Присутствие

фтора и кислорода обусловлено вытравливанием слоя алюминия из структуры прекурсора МАХ фазы и замещением на функциональные группы фтора, кислорода и гидроксильные группы. Незначительное содержание алюминия в химическом составе может быть вызвано присутствием продуктов синтеза – фторида алюминия AlF_3 .

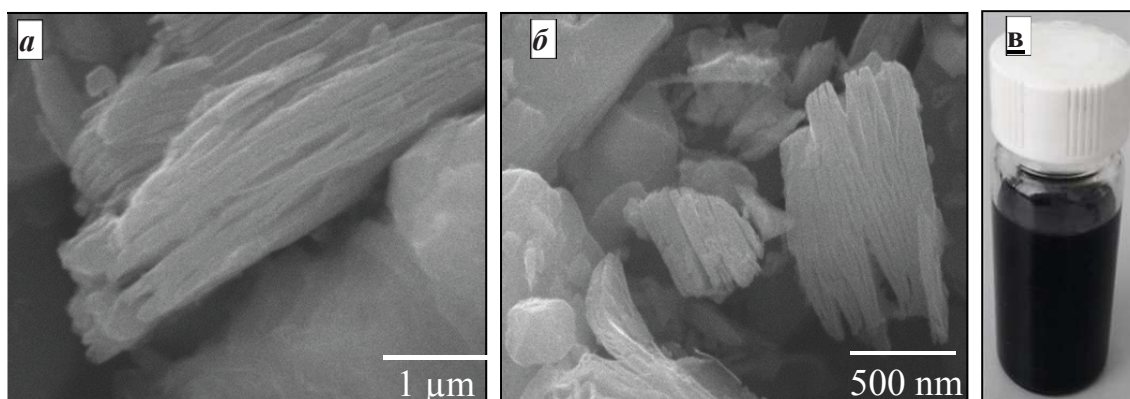


Рис. 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ после химического травления при различном увеличении (*a*, *б*); фото стабильной коллоидной суспензии $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (*в*)

Результаты изучения химического состава материала $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ до термической обработки показали, что после селективного химического травления и деляминирования основные химические элементы распределены равномерно по объему и поверхности материала. В основном материал представлен титаном и углеродом, что соответствует химической формуле и стехиометрии синтезируемого материала. Присутствие фтора и кислорода обусловлено вытравливанием слоя алюминия из структуры прекурсора МАХ фазы и замещением на функциональные группы фтора, кислорода и гидроксильные группы. Незначительное содержание алюминия в химическом составе может быть вызвано присутствием продуктов синтеза – фторида алюминия AlF_3 .

Для проведения исследования окислительной стабильности двумерный материал $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ подвергался термической обработке в инертной атмосфере в интервале 20–1000 °С с одновременным фиксированием эффектов, наблюдаемых при нагревании методом ДСК.

Анализ результатов ДСК показал термическую стабильность $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в изученном температурном интервале в инертной атмосфере. Следует также отметить наличие значительного количества эндотермических эффектов, последовательно наблюдаемых при нагревании материала в диапазоне температур 100–1200 °С.

Согласно ДСК, термическая обработка двумерного карбида титана в инертной атмосфере представляет собой в основном процесс

десорбции воды и разрыва связей между поверхностными атомами титана и функциональными группами, которые прочно связаны с поверхностью материала, и их последующую десорбцию. При этом химических взаимодействий при термической обработке до 950 °С не наблюдается. Соответствующая кривая ДСК в исследованном интервале температур является эндотермической.

После термической обработки химический состав максенов значительно меняется: он представлен преимущественно титаном, углеродом и кислородом. Следует отметить, что при данной температуре отсутствуют функциональные группы фтора, что связано с процессами, описанными выше. Сравнительный анализ химического состава максена до и после термической обработки показывает, что после ее проведения в составе материала значительно увеличилось содержание титана и кислорода при одновременном снижении доли углерода. Это может быть связано с окислением материала при температурах выше 950 °С.

Корреляционный анализ термической обработки $Ti_3C_2T_x$ от комнатной температуры до 1200 °С в среде воздуха с использованием термогравиметрического анализа, дифференциального температурного анализа и масс-спектропии летучих продуктов реакции отражает следующее: наблюдается десорбция воды, удаление оставшихся адсорбатов и некоторых поверхностных функциональных групп. При температуре выше 350 °С проявляется активное окисление максенов.

В соответствии с результатами ДТА окисление $Ti_3C_2T_x$ является экзотермическим процессом. Результаты коррелированного термического анализа и масс-спектропии показали, что температура 350 °С является началом активного окисления двумерного карбида титана в среде воздуха. Процесс окисления является ступенчатым, проходит в три стадии с формированием оксида титана.

Таким образом, по результатам проведенных исследований изучена окислительная стабильность двумерного карбида титана в инертной атмосфере и атмосфере воздуха. Показано, что процесс окисления проходит ступенчато в 3 стадии с формированием TiO_2 , при этом начало активного окисления двумерного карбида титана в среде воздуха соответствует температуре 350 °С.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта БРФФИ и РФФИ (грант БРФФИ № Т19РМ-042, грант РФФИ № 19-53-04015).

Список использованных источников

1. Barsoum, M.W. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum // Metall. Mater. Trans. – A 30. – 1999. – P. 1727.

2. Khazaei, M. Insights into exfoliation possibility of MAX phases to MXenes / M. Khazaei, A. Ranjbar, K. Esfarjani, D. Bogdanovski, R. Dronskowski, S. Yunoki // (arXiv:1803.00692 [cond-mat.mtrl-sci]).

3. Sun, Y. Two-dimensional MXenes for energy storage and conversion applications / Y. Sun, D. Chen, L. Ziqi // Materials Today Energy. – 2017. – Vol. 5. – P. 22–36.

УДК 611.11.01:537.86

М.В. Дяденко, А.Г. Сидоревич

Белорусский государственный технологический университет

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СВИНЦОВЫХ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ

Экранирование электромагнитных полей является актуальной задачей защиты здоровья, информационной безопасности, электромагнитной совместимости и электромагнитной экологии жилых помещений, защиты помещений для серверов и электронного оборудования. Повышенный уровень электромагнитного излучения (ЭМИ) приводит к нарушению нормальной физиологии человека. В частности, ЭМИ радиочастотного диапазона могут вызывать заболевания нервной, сердечно-сосудистой и дыхательной систем, изменять показатели крови и обмена веществ. Сверхвысокочастотные (СВЧ) излучения являются наиболее вредными для органов с медленной циркуляцией тепла: тканей головного мозга и глаз.

К категории наиболее опасных источников ЭМИ относятся высоковольтные линии, трансформаторные будки, антенны сотовых сетей.

Основными элементами системы сотовой связи являются базовые станции (БС), которые в зависимости от стандарта излучают электромагнитную энергию в диапазоне частот 0,5–2,5 ГГц.

В зависимости от стандарта телефона передача ведется в диапазоне частот до 2–3 ГГц. Мощность излучения является величиной переменной и значительно зависит от состояния канала связи «мобильный телефон–базовая станция»: чем выше уровень сигнала БС в месте приема, тем меньше мощность излучения мобильного телефона.

Нормирование электромагнитного поля базовой станции (ЭМП БС) проводится в соответствии с требованиями Санитарных правил и норм «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМП РЧ)» №2.2.4/2.1.8.9-36-2002, согласно которым в диапазоне частот 0,3–