

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УрО РАН  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»  
И  
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

10-13 октября 2022 г.

Екатеринбург • 2022

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УРО РАН  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»  
и  
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

10-13 октября 2022 г.

г. Екатеринбург  
2022 год

УДК 544.2:544.3:546.05

*Редакционная коллегия:*

*М.В. Кузнецов, А.Н. Еняшин, Е.В. Поляков,  
Т.А. Денисова, Е.А. Богданова, В.Л. Кожевников*

*Рецензенты:*

*член-корреспондент РАН, профессор В.Г. Бамбуров,  
д.х.н. О.В. Бушкова, д.х.н. В.Н. Красильников*

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022» И XIV СИМПОЗИУМ «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ». - материалы XII-й Всероссийской конференции/Екатеринбург. - ИХТТ УрО РАН. Издательство «ДжиЛайм» ООО - 2022. – 452 с.**

Сборник трудов содержит представительную выборку результатов отечественных исследований последних лет в области химии твёрдого тела, синтеза и физикохимии функциональных материалов. Тематический круг рассмотренных вопросов включает химические проблемы материалов для получения и преобразования энергии, синтез неорганических функциональных материалов, методы моделирования свойств функциональных материалов. В сборнике отражены итоги традиционного XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» по направлениям: синтез и аттестация перспективных веществ и материалов; фазовые равновесия; приборы и техника термодинамических исследований. Приведённые материалы адресованы учёным – специалистам в области химии и наук о материалах, инженерам, аспирантам и студентам университетов химического профиля, инженерно-техническим работникам химико-металлургического, энергетического и ядерно-химического профиля.

\*

*Конференции по химии твёрдого тела ведут своё начало с декабря 1973 года - даты проведения конференции молодых учёных и специалистов СССР «Физика и химия твёрдого тела» в г.Свердловске (ныне г.Екатеринбурге). Настоящая конференция является 12-й по этому направлению и приурочена к 90-летию со дня основания Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук.*

ISBN 978-5-905545-32-0

© ИХТТ УрО РАН  
© М.В. Кузнецов

### **Программный комитет:**

Альмяшева О.В., д.х.н. СПбГЭТУ "ЛЭТИ" (Санкт-Петербург)  
Бамбуров В.Г., чл.-корр. РАН, ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Бушкова О.В., д.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Васильева И.В., д.х.н., ИНХ СО РАН (Новосибирск)  
Гельфонд Н.В., д.х.н., ИНХ СО РАН (Новосибирск)  
Денисова Т.А., д.х.н. ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Дерябина А.В., к.и.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Еняшин А.Н., к.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Леонидов И.А., к.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Марков В.Ф., д.х.н., УрФУ (Екатеринбург)  
Ремпель А.А., академик, ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Титова С.Г., д.х.н., ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)  
Черепанов В.А., д.х.н., УрФУ (Екатеринбург)

### **Состав организационного комитета:**

Альмяшева О.В., СПбГЭТУ "ЛЭТИ", д.х.н.  
Бамбуров В.Г., ИХТТ УрО РАН, чл.-корр. РАН  
Болдырев В.В., ИХКГ СО РАН, академик  
Бушкова О.В., ИХТТ УрО РАН, д.х.н.  
Гавричев К.С., ИОНХ РАН, д.х.н.  
Гнеденков С.В., ИХ ДВО РАН, чл.-корр. РАН  
Гудилин Е.А., МГУ, чл.-корр. РАН  
Гусаров В.В., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, чл.-корр. РАН  
Дыбцев Д.Н., ИНХ СО РАН, д.х.н.  
Зайков Ю.П., ИВТЭ УрО РАН, д.х.н.  
Зверева И.А., СПбГУ, д.х.н.  
Морозова Н.Б., ИНХ СО РАН, д.х.н.  
Наумов Н.Г., ИНХ СО РАН, д.х.н.  
Немудрый А.П., ИХТТМ СО РАН, чл.-корр. РАН  
Окотруб А.В., ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.  
Ремпель А.А., ИМЕТ УрО РАН, академик  
Русанов А.И., СПбГУ, академик  
Станкус С.В., ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.  
Столярова В.Л., СПбГУ, чл.-корр. РАН  
Тойка А.М., СПбГУ, д.х.н.  
Успенская И.А., МГУ, д.х.н.  
Федин В.П., ИНХ СО РАН, чл.-корр. РАН  
Хайкина Е.Г., БИП СО РАН, д.х.н.  
Шевченко В.Я., ИХС РАН, академик  
Шубин Ю.В., ИНХ СО РАН, д.х.н.  
Ярославцев А.Б., ИОНХ РАН, академик

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ «МАХ-ФАЗА–ZrO<sub>2</sub>»

С.А. Кириллова<sup>1,2</sup>, В.Л. Уголков<sup>1</sup>, И.Е. Арлашкин<sup>1</sup>,  
С.Н. Перевислов<sup>1</sup>, В.И. Альмяшев<sup>1,2,3</sup>, В.Л. Столярова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

<sup>2</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф,

Санкт-Петербург, 197022, Россия

<sup>3</sup>ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72,

г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540, Россия

Безопасность атомной энергетики напрямую зависит от выбора реакторных материалов. Критически важными являются материалы активной зоны. Например, традиционный материал оболочки твэлов – цирконий, оказывается опасным при запроектных авариях [1]. Одним из вариантов более безопасного материала оболочки являются МАХ-фазы – семейство тройных слоистых соединений, отвечающих формуле  $M_{n+1}AX_n$  ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ), где М – переходный *d*-металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); А – *p*-элемент (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); Х – углерод или азот. Эти материалы проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики [2–6].

Перспективность их использования невозможно оценить без всестороннего исследования их устойчивости, особенно в условиях внештатных ситуаций на АЭС, в которых их уникальные особенности могут быть использованы в полной мере, приводя к понижению вероятности тяжелых аварий или, по крайней мере, смягчению их последствий.

Одним из аспектов таких исследований является изучение продуктов окисления МАХ-фаз, в частности оксидов циркония, кремния и титана. Материалы на их основе, представляя те или иные сочетания фаз и особенностей их размерных параметров и взаимного расположения, могут как способствовать разрушению оболочек на основе МАХ-фаз, так и служить хорошим протектором от дальнейшей их коррозии. Для оценки границ устойчивости и предсказания свойств этих материалов необходимо знание фазовых равновесий в системе  $ZrO_2$ – $SiO_2$ – $TiO_2$ , а также знание особенностей формирования структур, обладающих необходимыми для создания протекторного слоя физико-химическими и механическими свойствами.

Для решения задачи создания, исследования физико-химических свойств и устойчивости этих материалов, необходим анализ имеющейся

информации о фазовых равновесиях. В обзоре [7] проведен такой анализ для системы  $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$ . Также в нем приведена информация о материалах на основе системы  $ZrO_2-SiO_2-TiO_2$  и их связь с данными о фазовых равновесиях. Продемонстрирована неполнота и противоречивость имеющихся данных и возникающие, в связи с этим проблемы в интерпретации результатов исследований.

Если рассматривать в качестве первых шагов использования протекторный слой из МАХ-фазы на традиционных циркониевых оболочках, то необходимо подробное физико-химическое исследование такой защищенной оболочки, особенно в условиях окисления. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют об отсутствии подобных исследований, что позволяет выбрать таковые в качестве цели настоящей работы.

В ходе работы были получены композиционные материалы на основе систем  $Ti-Si-C$ ,  $Ti-Al-C$  и  $Zr-Al-C$  в соответствии со стехиометрией выбранных МАХ-фаз  $Ti_2SiC$  ( $Ti_2AlC$ ,  $Zr_2AlC$ ) и  $Ti_3SiC_2$  ( $Ti_3AlC_2$ ,  $Zr_3AlC_2$ ). Образцы представляют собой преимущественно смесь простых карбидных фаз и МАХ-фаз. Полученные композиционные материалы на основе систем  $Ti-Si-C$ ,  $Ti-Al-C$  и  $Zr-Al-C$  измельчали, затем смешивали с порошком диоксида циркония в соотношении «МАХ-фаза :  $ZrO_2$ » 90 : 10, 50 : 50 и 20 : 80 мол. %.

В системе  $Ti-Si-C$  была получена МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$ . МАХ-фазу  $Ti_2SiC$  зафиксировать не удалось. Для фазы  $Ti_2SiC$  характерно разложение на  $Ti_3SiC_2$  и  $TiSi$ . При проведении исследования теплоемкости образца произошло взаимодействие дисилицида титана с тиглем, однако получена температурная зависимость теплоемкости материала до  $1000^\circ C$ . Исследования в условиях проведения дифференциально-сканирующей калориметрии на воздухе привели к разложению сложного карбида и окислению продуктов разложения до простых оксидов. Предполагаемый механизм реакции подтверждается и результатами рентгенофазового анализа продуктов термообработки карбид/оксидных смесей в инертной атмосфере до  $1700-1800^\circ C$ , где зафиксированы простые карбиды и диоксид циркония. При термообработке этих смесей на воздухе в условиях проведения дифференциально-сканирующей калориметрии карбидные фазы отсутствуют, но происходит образование сложных оксидов. Вторичная термообработка смесей в условиях проведения дифференциально-термического анализа приводит к образованию кислород-дефицитных и оксикарбидных фаз. При термообработке образцов МАХ-фазы- $ZrO_2$  при температуре  $1800^\circ C$  МАХ-фаза состава  $Ti_3SiC_2$  разрушается.

В системе Ti–Al–C получены образцы, содержащие  $Ti_3AlC_2$  или смесь МАХ-фаз –  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$ . По-видимому, образование  $Ti_3AlC_2$  идет более эффективно. При термообработке образцов «МАХ-фаза– $ZrO_2$ » при температуре  $1800^\circ C$  МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$  также разрушаются.

В системе Zr–Al–C в зависимости от условий синтеза либо не удалось зафиксировать наличие МАХ-фаз  $Zr_2AlC$  и  $Zr_3AlC_2$  либо содержание  $Zr_3AlC_2$  было невелико по сравнению с простыми карбидами.

На основании проведенных исследований можно заключить, что МАХ-фазы, содержащие титан, имеют многостадийный механизм окисления с образованием простых карбидных, оксикарбидных и кислород-дефицитных оксидных фаз. Данная особенность не позволяет рекомендовать их в качестве перспективного протектора. В то же время продукты разложения композиции «МАХ-фазы на основе  $Zr_2AlC$  и  $Zr_3AlC_2$  –  $ZrO_2$ » показали наилучшую стабильность при высоких температурах. Таким образом, из всех исследованных МАХ-фаз наиболее перспективными в качестве протекторного слоя циркониевой оболочки твэлов представляются именно эти фазы. Их компоненты, а также продукты их разложения, обладают хорошими нейтронно-физическими характеристиками, они являются известными протекторами коррозионных процессов. Можно рекомендовать эти фазы для дальнейшего детального исследования, в том числе и их высокотемпературного взаимодействия с материалами активной зоны и продуктами их деградации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-21-00056 Росатом).*

1. РАСПЛАВ. Удержание расплавленных материалов активной зоны водоохлаждаемых реакторов: международные проекты RASPLAV и MASCA (1994–2006). Под ред. В.Г. Асмолова, А.Ю. Румянцев, В.Ф. Стрижова. М., АО «Концерн Росэнергоатом», 2018. 576 с.

2. Gonzalez-Julian J. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 659–690.

3. Zhang Z., Duan X., Jia D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 3851–3878.

4. Medvedeva N.I., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 785–802.

5. Arkundato A., Hasan M., Pramutadi A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1493. P. 012026.

6. Whittle K.R., Blackford M.G., Aughterson R.D. et al. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 4362–4368.

7. Kirillova S.A., Almjashev V.I., Stolyarova V.L. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 711–727.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УРО РАН  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»  
и  
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

ISBN 978-5-905545-32-0

Подписано к печати 22.09.22 г.  
Формат 70×100 1/16 Усл.печ.л. 36,73

Отпечатано в Издательстве «ДжиЛайм» ООО