

УДК 546:548.736.4

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗИ Ti_3SiC_2 МЕТОДОМ ФЛЮСУ

А. Брода*, Н. Климентій, С. Пукас, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: anastasiia.broda.hmh@lnu.edu.ua

МАХ-фази поєднують металічні та керамічні властивості, зокрема електропровідність, теплопровідність, стійкість до високих температур, окиснення і термічних ударів, міцність на стиск. Їхнє широке використання обмежується складністю отримання однофазних зразків. З'ясовано, що альтернативним методом синтезу МАХ-фази Ti_3SiC_2 може бути метод з використанням флюсу. Як флюс використано метал Ві, який є інертним середовищем з достатнім температурним інтервалом для проведення реакції в системі Ti-Si-C . Для визначення оптимальних умов синтезу виготовлено зразки різного хімічного складу. На основі рентгенівських порошкових дифракційних даних встановлено, що одержані зразки містять як основну фазу Ti_3SiC_2 , максимальний вміст якої становить 84 мас.%. Кристалічна структура сполуки Ti_3SiC_2 належить до власного структурного типу: символ Пірсона $hP12$, просторова група $P6_3/mmc$, $a = 3,06499(6)$, $c = 17,6562(4)$ Å (зразок $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$).

Ключові слова: титан силіцій карбід, МАХ-фаза, метод флюсу, рентгенівська порошкова дифракція, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.112>

1. Вступ

МАХ-фази – перспективні матеріали із комбінацією металічних і керамічних властивостей. Їх описують загальною формулою $M_{n+1}AX_n$, де « M » – ранній перехідний метал, « A » – елемент 13 або 14 групи періодичної системи, « X » – карбон або нітроген, $n = 1, 2$ або 3 [1]. Представником цієї родини фаз є сполука Ti_3SiC_2 , відкрита Гансом Новотни та Вольфгангом Єйчко [2]. Дослідження, наведені у працях [3–9], показали, що матеріали на основі сполуки Ti_3SiC_2 мають унікальне поєднання таких функціональних властивостей: висока стійкість до окиснення за температур < 1400 °С і термічних ударів; електро- і теплопровідність, які за кімнатної температури перевищують теплопровідність металу Ti ; відносно низький коефіцієнт теплового розширення; виняткові механічні характеристики, включаючи високу міцність на стиск ($\sim 1,2$ – $1,5$ ГПа), високе значення модуля Юнга (320–340 ГПа) в поєднанні з низькою твердістю та невеликою пластичністю.

Методи синтезу МАХ-фаз можна поділити на три групи: перша – методи напылення конденсацією з газової фази – вакуумне напылення (Physical Vapor Deposition – PVD), друга – реакції у твердому стані та третя – процеси в розплавленому стані. Головним завданням дослідників є отримання однофазних об'ємних зразків. Сьогодні максимальний вміст основної фази у зразку становить 98 мас. %; додаткові фази – це інші термодинамічно стабільні сполуки, зокрема бінарні карбіди та інтерметаліди [1].

Найчастіше науковці синтезують МАХ-фази реакціями у твердому стані. У працях [10–12] сполуку Ti_3SiC_2 синтезували методом іскроплазмового спікання (Spark Plasma Sintering – SPS) в температурному діапазоні 1200–1400 °С та тиску 30–60 МПа з різним часом термічної обробки. Максимальна кількість основної фази у зразках становить 86 мас.%; це значення визначено за масивами рентгенівських дифракційних даних від полікристалічних зразків. Наступним поширеним методом є гаряче пресування за температури 1600 °С і тиску 40 МПа, однак у цих зразках переважає бінарна сполука TiC [13, 14]. Ще одним методом синтезу є спікання після холодного пресування зразка. Залежно від температури змінюється фазовий склад зразка, найвищий вміст фази Ti_3SiC_2 (98 мас. %) можна отримати спікаючи зразок за 1350 °С [15].

2. Матеріали та методика експерименту

Метод флюсу, який зазвичай використовують для вирощування кристалів, є альтернативою, яка також підходить для реакцій за високих температур. Під час синтезу зразка у флюсі розплав із вихідними компонентами потрібно нагрівати у тиглі, який не взаємодіє з ним або, принаймні, має мінімальний вплив. Додатково потрібне середовище, яке залишається хімічно інертним до розплаву [16]. Для синтезу вибрано корундовий (Al_2O_3) тигель та бісмутове флюсове середовище, оскільки із компонентами системи Ti-Si-C Bi утворює лише бінарні сполуки з Ti (TiBi_2 , Ti_8Bi_9 та Ti_2Bi). Температура топлення Bi становить 271 °С, а температура його кипіння – 1564 °С, що дає відповідний температурний діапазон для утворення МАХ-фази.

Синтезовано зразки складів $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ та $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$. Зважування вихідних компонентів виконано в герметичному боксі в інертній атмосфері (аргон) для уникнення окиснення реагентів (рис. 1, а). Для експерименту використано вихідні речовини високої чистоти, зокрема порошки простих речовин $\text{Ti} \geq 99,5$ мас. % та $\text{Si} \geq 99,999$ мас. %, графітовий стержень $\text{C} \geq 99,9995$ мас. %, який подрібнювали за допомогою агатової ступки, а також шматки металу $\text{Bi} \geq 99,999$ мас. %.

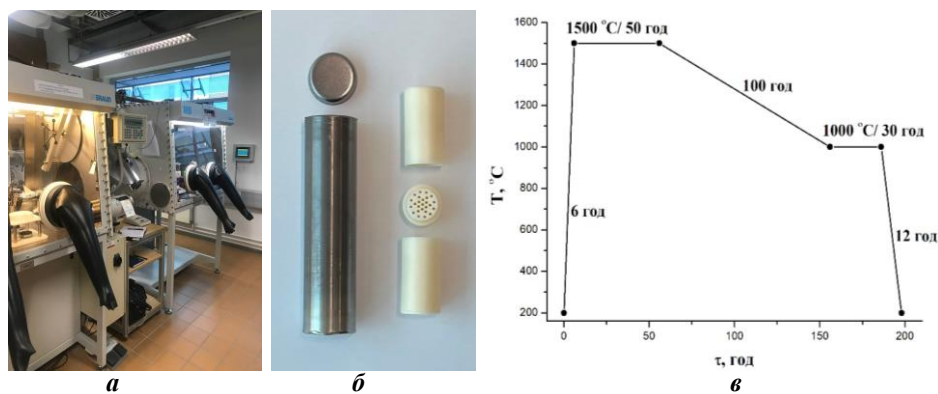


Рис. 1. Лабораторія в Інституті хімічної фізики Товариства Макса Планка (а), танталова ампула та корундовий тигель (б), температурний профіль для синтезу у високотемпературній печі (в)

Fig. 1. Laboratory at the Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids (a), tantalum ampoule and corundum crucible (b), temperature profile for the synthesis in a high-temperature furnace (c)

Суміш порошків і шматків металу Ві у співвідношенні 1 г : 2,2 г помістили у нижню частину спеціального корундового тигля, який складається із двох частин, розділених ситом (рис. 1, б). Тигель запаяли в танталову ампулу та помістили у високотемпературну піч. Спершу зразок швидко (220 °C/год) нагріли до 1500 °C і витримали за цієї температури впродовж 50 год. Потім зразок повільно охолодили до 1000 °C впродовж 100 год і підтримували цю температуру наступних 30 год (рис. 1, в) [17, 18]. Опісля зразок охолодили до кімнатної температури та запаяли у кварцову ампулу для подальшого центрифугування за температури 450 °C (рис. 2).



Рис. 2. Зразок $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ після центрифугування
Fig. 2. The sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ after centrifugation

Масиви рентгенівських дифракційних даних від полікристалічних зразків отримано на дифрактометрі Image Plate Guinier Camera Huber G670 (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$). Проведено рентгенівський фазовий та структурний аналізи. Для ідентифікації фаз використано базу даних Pearson's Crystal Data [19] (структурні характеристики неорганічних сполук). Уточнення параметрів структури проведено методом Рітвельда [20], який ґрунтується на повнопрофільному аналізі, за допомогою пакету програм WinCSD [21] та програми DBWS [22].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для синтезованих зразків знято масиви рентгенівських дифракційних даних, проведено фазовий аналіз та уточнено параметри кристалічних структур сполук. Обидва зразки багатофазні. Встановлено, що зразок складу $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ містить три фази: тернарний карбід Ti_3SiC_2 та два бінарні силіциди – Ti_5Si_3 та TiSi_2 ; наявність металу Ві чи сполук на його основі не спостерігали [23]. У табл. 1 наведено результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз зразка $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ (програма DBWS), графічний результат уточнення зображено на рис. 3.

За результатами рентгенівського фазового аналізу у зразку складу $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$ виявлено присутність трьох фаз: карбідів Ti_3SiC_2 і TiC , а також фази Al_2O_3 – матеріалу тигля (рис. 4). Бісмуту чи сполук на його основі за умов дослідження не виявлено. Отже, вибраний нами метал Ві є оптимальною речовиною для флюсу під час синтезу сполук системи Ti-Si-C , оскільки він не реагує із вихідними компонентами системи. Залишки металу Ві можна відділити від продуктів реакції розчиненням у розведеній хлоридній кислоті. Уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз зразка $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$ (програма DBWS) подано у табл. 2, графічний результат уточнення зображено на рис. 4.

Результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз у зразку $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$

Таблиця 1

Table 1

Results of the Rietveld refinement of the sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$

Фаза	Ti_3SiC_2	Ti_5Si_3	TiSi_2
Вміст, мас. %	84,2(5)	9,3(7)	6,5(9)
Структурний тип	Ti_3SiC_2	Mn_5Si_3	TiSi_2
Символ Пірсона	$hP12$	$hP16$	$oF24$
Просторова група	$P6_3/mmc$	$P6_3/mcm$	$Fddd$
Параметри комірки:			
a , Å	3,06499(6)	7,4306(2)	4,7951(2)
b , Å	—	—	8,2599(3)
c , Å	17,6562(4)	5,1245(2)	8,5412(4)
Об'єм комірки V , Å ³	143,644(5)	245,04(1)	338,42(3)
Кількість формульних одиниць Z	2	2	8
Густина D_x , г см ⁻³	4,529	4,389	4,086
Фактор шкали SF	$0,356(2) \cdot 10^{-2}$	$0,140(9) \cdot 10^{-3}$	$0,549(5) \cdot 10^{-4}$
Кількість відбиттів	24	27	21
Фактор розбіжності R_B	0,0361	0,0816	0,0653
Нульове значення 2θ , °		-0,0244(9)	
Параметри ширини піків U, V, W		0,42(1), -0,37(1), 0,093(2)	
Параметр змішування η		0,745(5)	
Параметр асиметрії піків C_M		-0,121(4)	
Кількість уточнених параметрів		24	
Фактори достовірності R_p, R_{wp}		0,0159, 0,0245	

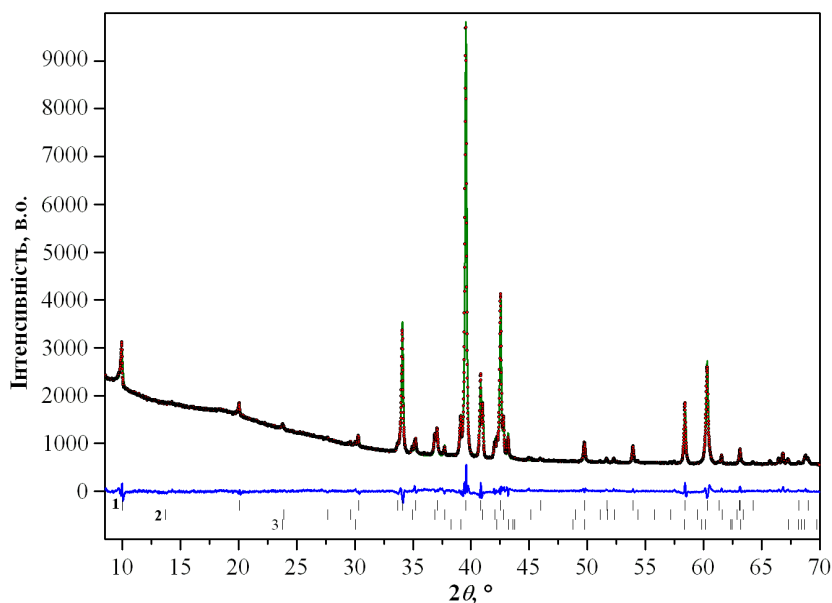


Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$). Вертикальні штрихи вказують положення піків для фаз: Ti_3SiC_2 (1), Ti_5Si_3 (2) та TiSi_2 (3)

Fig. 3. Observed, calculated and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns for the sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation). Vertical bars indicate peak positions of the phases Ti_3SiC_2 (1), Ti_5Si_3 (2), and TiSi_2 (3)

Таблиця 2

Результати уточнення кристалічної структури індивідуальних фаз у зразку $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$

Table 2

Results of the Rietveld refinement of the sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$

Фаза	Ti_3SiC_2	TiC	Al_2O_3
Вміст, мас.%	68,2(7)	11,3(6)	20,5(9)
Структурний тип	Ti_3SiC_2	NaCl	Al_2O_3
Символ Пірсона	<i>hP12</i>	<i>cF8</i>	<i>hR30</i>
Просторова група	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>R-3c</i>
Параметри комірки:			
a , Å	3,06596(6)	4,3183(1)	4,7574(1)
c , Å	17,6619(4)	—	12,9889(7)
Об'єм комірки V , Å ³	143,781(5)	80,525(3)	254,586(2)
Кількість формульних одиниць Z	2	4	6
Густина D_x , г см ⁻³	4,524	4,944	3,992
Фактор шкали SF	$0,226(2) \cdot 10^{-2}$	$0,110(7) \cdot 10^{-3}$	$0,245(2) \cdot 10^{-3}$
Кількість відбить	23	3	15
Фактор розбіжності R_B	0,0445	0,0628	0,0935
Нульове значення 2θ , °		-0,007(1)	
Параметри ширини піків U, V, W		0,16(1), -0,15, 0,049(2)	
Параметр змішування η		0,715(7)	
Параметр асиметрії піків C_M		-0,159(5)	
Кількість уточнених параметрів		21	
Фактори достовірності R_p, R_{wp}		0,0185, 0,0324	

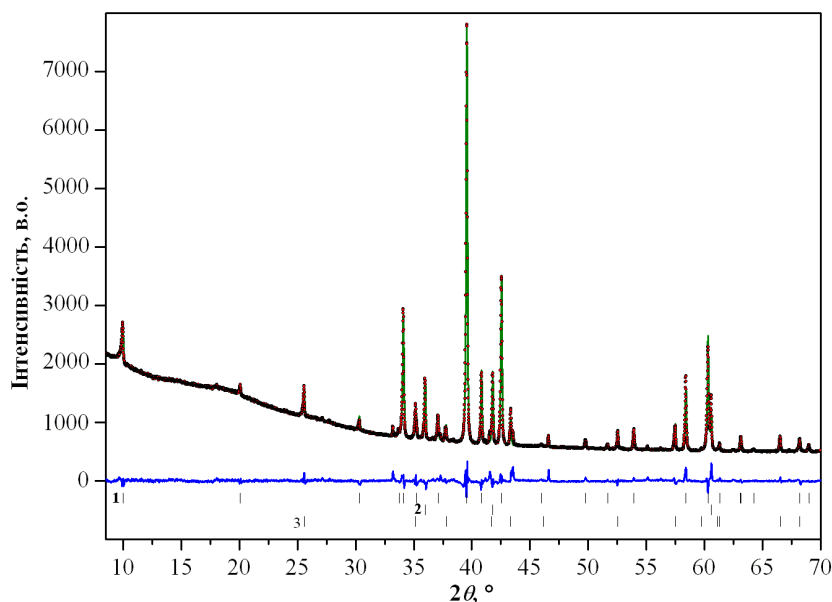


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева (внизу рисунка) дифрактограми зразка складу $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$ (проміння $\text{Cu K}\alpha_1$). Вертикальні штрихи вказують положення піків для фаз: Ti_3SiC_2 (1), TiC (2) та Al_2O_3 (3)

Fig. 4. Observed, calculated and difference (bottom) X-ray powder diffraction patterns for the sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$ ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation). Vertical bars indicate peak positions of the phases Ti_3SiC_2 (1), TiC (2), and Al_2O_3 (3)

Після синтезу на стінках корундового тигля було виявлено чорний блискучий наліт, що свідчить про втрати Si. Тому для досягнення максимальної кількості фази Ti_3SiC_2 потрібно використовувати надлишок силіцію, а не дотримуватись ідеальної стехіометрії вихідних компонентів $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$.

У кристалічній структурі сполуки Ti_3SiC_2 атоми Ti займають дві правильні системи точок просторової групи $P6_3/mmc$, $2a$ та $4f$, а атоми Si та C – по одній правильній системі точок – $2b$ та $4f$, відповідно. Двократним правильним системам точок відповідають лише фіксовані координати, тоді як для чотирикратних характерна одна уточнювана координата – z (табл. 3). Міжатомні віддалі у структурі цієї сполуки подано в табл. 4, елементарна комірка та координаційні многогранники атомів зображено на рис. 5.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі сполуки Ti_3SiC_2
(зразок $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ – власний структурний тип, символ Пірсона $hP12$,
просторова група $P6_3/mmc$, $a = 3,06499(6)$, $c = 17,6562(4)$ Å)

Table 3

Atom coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of the compound Ti_3SiC_2
(sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$, own structure type, Pearson symbol $hP12$,
space group $P6_3/mmc$, $a = 3.06499(6)$, $c = 17.6562(4)$ Å)

Атом	ПСТ	Координати атомів			$B_{\text{ізо}}, \text{\AA}^2$
		x	y	z	
Ti1	$2a$	0	0	0	0,61(4)
Ti2	$4f$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,1358(1)	0,61(4)
Si	$2b$	0	0	$\frac{1}{4}$	1,07(8)
C	$4f$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,5755(2)	0,70

Таблиця 4

Міжатомні віддалі у структурі сполуки Ti_3SiC_2 (зразок $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$)

Table 4

Interatomic distances in the structure of the compound Ti_3SiC_2 (sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$)

Атоми		$\delta, \text{\AA}$
Ti1	- 6 C	2,216(2)
	- 6 Ti2	2,980(1)
	- 6 Ti1	3,065(1)
Ti2	- 3 C	2,065(2)
	- 3 Si	2,683(1)
	- 3 Ti1	2,980(1)
	- 3 Ti2	3,065(1)

Атоми		$\delta, \text{\AA}$
Si	- 6 Ti2	2,683(1)
	- 6 Si	3,065(1)
C	- 3 Ti2	2,065(2)
	- 3 Ti1	2,216(2)
	- 6 C	3,065(1)

У структурі сполуки Ti_3SiC_2 для атомів Ti (положення Ti1, Ti2) та C характерне координаційне число 6 – атоми розміщені в центрах октаєдрів складу Ti_1C_6 , $\text{Ti}_2\text{Si}_3\text{C}_3$ та CTi_6 . Для атомів Si координаційне число дещо більше та становить 12 – атоми центрують антикубооктаєдри складу SiTi_6Si_6 .

Структуру сполуки Ti_3SiC_2 можна розглядати як укладку двох типів шарів, що чергуються вздовж кристалографічного напрямку c . Перший шар побудований із октаєдрів навколо атомів C, а другий шар – із тригональних призм (склад SiTi_6) навколо атомів Si. У вершинах октаєдрів та тригональних призм розміщені виключно атоми Ti.

Шари атомів Ti та Si утворюють найщільнішу упаковку з чергуванням АВАВАСАС, що свідчить про поєднання гексагональної та кубічної найщільніших упаковок: $hhhchhchc - (h_3c)_2$. Структуру Ti_3SiC_2 можна описати як послідовність укладки шарів $Ti_A Ti_B Si_A Ti_B Ti_A Ti_C Si_A Ti_C$ з атомами C в октаедричних пустотах [2, 24].

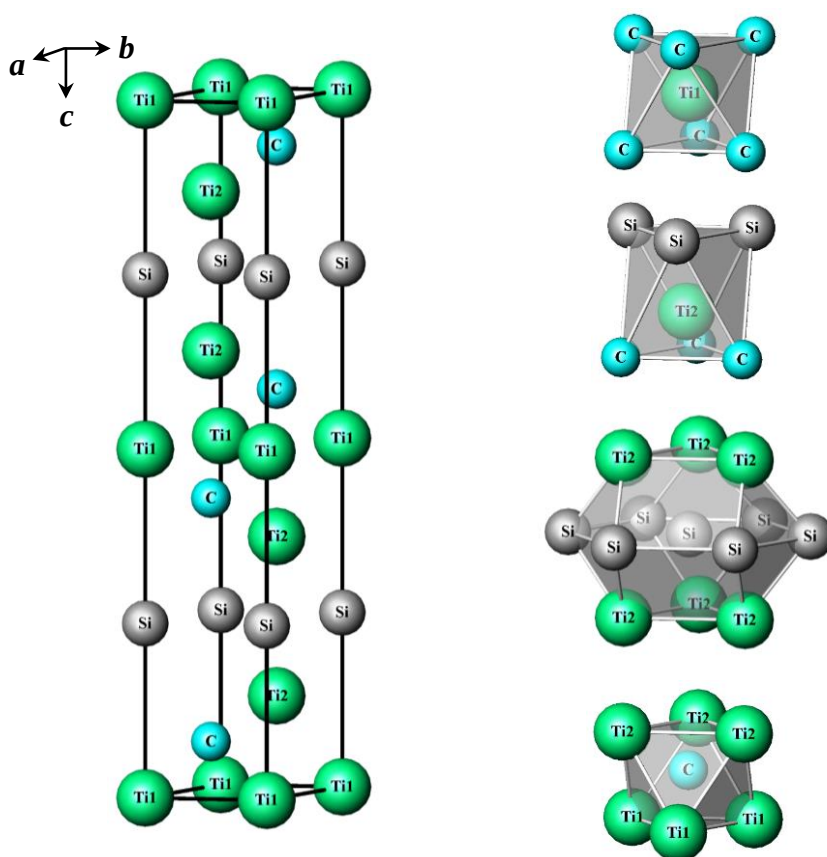


Рис. 5. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполуки Ti_3SiC_2

Fig. 5. Unit-cell content and coordination polyhedra of the atoms in the structure of the compound Ti_3SiC_2

4. Висновки

МАХ-фазу Ti_3SiC_2 можна синтезувати методами, які базуються на спіканні порошків за високих температур: іскроплазмовим спіканням, гарячим пресуванням чи спіканням в індукційній або високотемпературній печі.

Додатковим методом синтезу, який базується на реакції між порошками чистих компонентів (простих речовин Ti, Si, C) в інертному розплаві (Bi), є метод із використанням флюсу. Масове співвідношення суміші вихідних компонентів і матеріалу флюсу становило 1:2,2, використано корундовий тигель і

реакцію проведено в евакуйованій танталовій ампулі, поміщеній у високотемпературну піч. Максимальна температура термічної обробки становила 1500 °С (витримка 50 год) з наступним повільним охолодженням (впродовж 100 год) до 1000 °С (витримка 30 год). Максимальний вихід фази Ti_3SiC_2 становив 84 мас. %. Для збільшення вмісту основної фази в зразку потрібно до вихідної стехіометричної (3:1:2) суміші додавати надлишок Si.

Подяка

Роботу виконано в рамках гранту на співпрацю та мобільність EIRENE Макс Планк-Україна між Львівським національним університетом імені Івана Франка та Інститутом хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (Дрезден, Республіка Німеччина).

А. Брода та С. Пукас вдячні Simons Foundation (Grant ID SFI-PD-Ukraine-00014574) за фінансову підтримку.

1. Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Vol. 104. P. 659–690.
DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.17544>.
2. Jeitschko W., Nowotny H. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 – ein neuer Komplexcarbidgebiet // Mh. Chem. 1967. Vol. 98. P. 329–337.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00899949> (in German).
3. Barsoum M. W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79. P. 1953–1956.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
4. El-Raghy T., Zavalangos A., Barsoum M. W., Kalidindi S. R. Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. P. 513–516. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02861.x>.
5. Barsoum M. W., El-Raghy T., Ogbuji L. U. J. T. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. No. 7. P. 2508–2516.
DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1837846>.
6. Barsoum M. W., El-Raghy T. A progress report on Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , and the H-phases, M_2BX // J. Mater. Synth. Process. 1997. Vol. 5. No. 3. P. 197–216.
7. El-Raghy T., Barsoum M. W. Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of Ti_3SiC_2 // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 112–119.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.366707>.
8. Low I. M., Lee S. K., Lawn B. R., Barsoum M. W. Contact damage accumulation in Ti_3SiC_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. P. 225–228.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02320.x>.
9. Farber L., Barsoum M. W., Zavalangos A., El-Raghy T., Levin I. Dislocations and stacking faults in Ti_3SiC_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. P. 1677–1681.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02532.x>.
10. Turki F., Abderrazak H., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N. SPS parameters influence on Ti_3SiC_2 formation from Si/TiC: Mechanical properties of the bulk materials // J. All. Comp. 2017. Vol. 708. P. 123–133.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.304>.

11. *Lagos M. A., Pellegrini G., Agote I., Azurmendi N., Barcena J., Parco M., Silvestroni L., Zoli L., Sciti D.* Ti₃SiC₂-Cf composites by spark plasma sintering: Processing, microstructure and thermo-mechanical properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 2814–2830.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.037>.
12. *Xu X., Ngain T. L., Li Y.* Synthesis and characterization of quarternary Ti₃Si_(1-x)Al_xC₂ MAX phase materials // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 7626–7631.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.088>.
13. *Lane N. J., Vogel S. C., Barsoum M. W.* High-temperature neutron diffraction and the temperature-dependent crystal structures of the MAX phases Ti₃SiC₂ and Ti₃GeC₂ // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. 174109. 11 p.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.174109>.
14. *Rawn C. J., Payzant E. A., Hubbard C. R., Barsoum M. W., El-Raghy T.* Structure of Ti₃SiC₂ // *Mater. Sci. Forum.* 2000. Vol. 321. P. 889–892.
15. *Radhakrishnan R., Williams J. J., Akinc M.* Synthesis and high-temperature stability of Ti₃SiC₂ // *J. Alloys. Compd.* 1999. Vol. 285. P. 85–88.
16. *Rosa P. F. S., Fisk Z.* Flux methods for growth of intermetallic single crystals // *Cryst. Growth Intermet.* 2018. P. 49–60. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110496789-003>.
17. *Etzkorn J., Ade M., Hillebrecht H.* V₂AlC, V₄AlC_{3-x} (x ≈ 0.31), and V₁₂Al₃C₈: Synthesis, crystal growth, structure, and superstructure // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. No. 18. P. 7646–7653. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic700382y>.
18. *Etzkorn J., Ade M., Kotzot D., Kleczek M., Hillebrecht H.* Ti₂GaC, Ti₄GaC₃ and Cr₂GaC₃ – synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga-containing MAX-phases M_{n+1}GaC_n with M = Ti, Cr and n = 1, 3 // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 995–1002. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.003>.
19. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2023/24, ASM International, Materials Park (OH).
20. *Young R. A.* (Ed.) *The Rietveld Method.* Oxford (United Kingdom), Oxford University Press, 1995. 298 p.
21. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. No. 2. P. 803–805.
22. *Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O.* DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers // *J. Appl. Crystallogr.* 1995. Vol. 28. P. 366–367.
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895002160>.
23. *Broda A., Klymentiy N., Pukas S., Cardoso-Gil R., Grin Yu., Gladyshevskii R.* A new method to synthesize the compound Ti₃SiC₂ // *Coll. Abstr. XXI Int. Conf. Inorg. Chem. Ukraine. Uzhhorod*, 3–6 June, 2024. P. 82–83.
24. *Daams J., Gladyshevskii R., Shcherban O., Dubensky V., Melnichenko-Koblyuk N., Pavlyuk O., Stoiko S., Sysa L.* Crystal Structures of Inorganic Compounds. Landolt-Börnstein III/43. (A: Structure Types, Part 3: Space Groups (194) *P6₃/mmc* – (190) *P-62c*). Eds. P. Villars, K. Cenzual, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2006. 483 p.

SYNTHESIS OF THE MAX-PHASE Ti_3SiC_2 BY THE FLUX METHOD

A. Broda*, N. Klymentiy, S. Pukas, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: anastasiia.broda.hmh@lnu.edu.ua

MAX phases combine metallic and ceramic properties, in particular electrical conductivity, thermal conductivity, resistance to high temperatures, oxidation and thermal shock, and compressive strength. Their widespread use is limited by the difficulty of obtaining single-phase samples. We have found that an alternative method for the synthesis of the MAX phase Ti_3SiC_2 can be the flux method.

Elemental Bi was used as flux medium because it only forms binary compounds with the Ti–Si–C system: TiBi_2 , Ti_8Bi_9 , Ti_2Bi . The melting point of Bi, $T_m = 271^\circ\text{C}$, and the boiling point, $T_b = 1564^\circ\text{C}$, give an appropriate temperature range for MAX phase formation. The whole experiment was carried out in a glove-box, in which a high-temperature furnace was installed, for working under a protective argon atmosphere. Samples of compositions $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$ were synthesized. A mixture of elemental powders was placed in the corundum crucible containing pieces of Bi (2.2 g of bismuth for 1 g of powder). The crucible was then sealed in a tantalum ampoule, which was placed in a high-temperature furnace. The first step consisted in rapid heating to 1500°C (220°C/h). The sample was kept at 1500°C for 50 h, slowly cooled to 1000°C and kept at this temperature for 30 h, and then cooled to room temperature. The second step was the separation of the products from the Bi-flux using a centrifuge.

Phase analysis was performed using X-ray powder diffraction ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation). Both samples appeared to be multiphase and contained titanium silicon carbide, Ti_3SiC_2 , as the main phase, with a maximum content of 84 mass%. For the sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$ three phases were observed: ternary carbide Ti_3SiC_2 (own structure type, Pearson symbol $hP12$, space group $P6_3/mmc$, $a = 3.06499(6)$, $c = 17.6562(4)$ Å, 84 mass%) and two binary silicides, Ti_5Si_3 (Mn_5Si_3 , $hP16$, $P6_3/mcm$, $a = 7.4306(2)$, $c = 5.1245(2)$ Å, 9 mass%) and TiSi_2 (own type, $oF24$, $Fddd$, $a = 4.7951(2)$, $b = 8.2599(3)$, $c = 8.5412(4)$ Å, 7 mass%). Three phases were also observed for the sample $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{17}\text{C}_{33}$: carbides Ti_3SiC_2 (own structure type, Pearson symbol $hP12$, space group $P6_3/mmc$, $a = 3.06596(6)$, $c = 17.6619(4)$ Å, 68 mass%) and TiC (NaCl , $cF8$, $Fm-3m$, $a = 4.3183(1)$ Å, 11 mass%), and a phase corresponding to the crucible material, Al_2O_3 (own type, $hR30$, $R-3c$, $a = 4.7574(1)$, $c = 12.9889(7)$ Å, 21 mass%). No evidence of elemental Bi or Bi-based byproducts was observed on the diffraction patterns. To increase the content of the main phase, it is necessary to add an excess of Si to the initial stoichiometric (3:1:2) mixture.

Keywords: titanium silicon carbide, MAX phase, flux method, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 07.07.2025

Прийнята до друку 21.01.2025