

PACS: 81.07.Bc; 84.60-h; 81.20.Ev; 68.43 Mn

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Д.С. Корабльов, О.Г. Єршова, О.Ю. Коваль, А.Р. Копань, Ю.М. Солонін
**Дослідження впливу легування Zr та V МАХ-фази Ti_3SiC_2 на
ступінь її утворення методом механохімії**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна, dobersh2017@ukr.net

В результаті механічно активованого синтезу, що самопоширюється, із вихідної суміші порошків Ti, Si, та C або суміші порошків Ti, Si, та C з додаванням 5 мас. % Zr чи з добавкою 5 мас. % V отримано МАХ-фазу Ti_3SiC_2 . Було досліджено вплив легування цирконієм та ванадієм МАХ-фази Ti_3SiC_2 на ступінь її утворення. Встановлено, що легування МАХ-фази Ti_3SiC_2 п'ятьма мас. % V призвело до збільшення її кількості і, відповідно, зменшення кількості вторинної фази TiC у кінцевому продукті. При легуванні МАХ-фази 5 мас. % Zr навпаки її кількість зменшувалась, а кількість фази TiC збільшувалась. Методами XRD, SEM проведено якісний та кількісний рентгенофазовий аналіз, визначено параметри елементарних комірок фаз Ti_3SiC_2 і TiC, вивчено мікроструктуру синтезованої МАХ-фази.

Ключові слова: МАХ-фази, Ti_3SiC_2 , метод механохімії, елементарна комірка

Подано до редакції 22.02.2026; прийнято до друку 16.04.2026, опубліковано 21.08.2026.

Вступ

Останні дослідження матеріалів для зберігання водню в основному присвячені гідриду магнію MgH_2 і його сплавам, отриманим методом механохімією. Синтез дигідриду магнію MgH_2 з низькою температурою і високою кінетикою його дисоціації, високою водневою ємністю і циклічною стабільністю (тобто з властивостями, дуже важливими для практичного використання MgH_2) є проблемою, незважаючи на значну кількість досліджень, спрямованих на її вирішення. За останні кілька десятиліть численні зусилля були спрямовані на подолання вказаної проблеми шляхом легування, каталізу та наноструктурування. Було доведено, що введення каталізаторів, включаючи перехідні метали (тобто Ti, Nb, V, Co, Mo, Fe, Mn, Ni та Ce) та їх сполуки, у MgH_2 (або Mg) є ефективним способом зниження робочої температури та покращення кінетики реакції сорбції-десорбції водню [1 - 9].

Новий тип каталізаторів – МАХ-фази також ефективно впливають на воденьсорбційні властивості та температуру початку розкладу гідриду магнію [10 - 13]. В роботах [14 - 18] показано, що невелика

добавка МАХ-фаз (5 – 7 мас.%) до MgH_2 (або Mg), так само, як і добавка перехідних металів, або їх сполук, призводить до покращення воденьсорбційних властивостей і кінетики гідрування магнію та дегідрування MgH_2 .

Метою даної роботи було дослідження впливу легування цирконієм та ванадієм МАХ фази Ti_3SiC_2 на ступінь її утворення методом механохімії, тобто дослідження можливості зменшення за рахунок легування Zr та V кількості вторинної фази TiC в результаті синтезу.

Для досягнення вказаної мети в даній роботі було синтезовано МАХ фазу Ti_3SiC_2 з вихідної суміші порошків Ti, Si та C, а також МАХ фазу Ti_3SiC_2 з додаванням до вихідної суміші порошку Zr (5 мас. %) або порошку V (5 мас. %). Проведено якісний та кількісний рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків, визначено параметри елементарних комірок, досліджено мікроструктуру та морфологію зразків.

Вибір нами цирконію та ванадію в якості легуючих елементів був обумовлений тим, що легування МАХ-фази Ti_3SiC_2 кожним з цих перехідних металів, які є гідридоутворюючими елементами, може сприяти суттєвому підвищенню

ступеня її утворення і зменшенню кількості вторинних фаз, наприклад, TiC.

I. Матеріали та методика дослідження

У роботі використано порошок титану виробництва Запорізького титаномagneїєвого комбінату, графіт високої чистоти марки ОСЧ-8-4, ГОСТ 23463-79 ($S_{\text{пит}} = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$), кремній кристалічний ($S_{\text{пит}} = 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$), порошок цирконію ПЦРК, ванадій металевий ВнМ-1. Помел проводили у середовищі аргону в планетарному млині АИР-015М, в якому можна досягти прискорення відцентрового поля до 45g при швидкості обертання води́ла та барабанів 735 об/хв. і 1840 об/хв., відповідно. Співвідношення ваги кульок до ваги порошкової суміші при помелі складало 5:1. Кількість введенного титану становила 74 мас.%, кремнію – 14 мас.%, вуглецю – 12 мас.%. При легуванні до суміші додавали 5 мас.% цирконію або ванадію.

Рентгенодифрактометричні дослідження отриманих зразків МАХ-фаз проводилися на дифрактометрі ДРОН-3М з фокусуванням по Бреггу-Брентано у монохроматичному кобальтовому випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. Профілі дифракційних ліній будували з кроком сканування $0,10^\circ$ та експозицією в кожній точці спектру 7 сек. в інтервалі 2θ : $38-72^\circ$ при режимі 30 кВ, 12 мА. Параметри кристалічної ґратки отриманих зразків МАХ-фази Ti_3SiC_2 , а також Ti_3SiC_2 з додаванням 5 мас. % Zr та Ti_3SiC_2 з додаванням 5 мас. % V, їх масову частку (%) визначали повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення fullprof Powder Cell 2.4 (<https://powdercell-for-windows.Software.Informer.Com/2.4/>).

Розмір частинок порошку зразків МАХ-фаз, отриманих методом механохімії, вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії у режимі вторинних електронів при прискорювальній напрузі 25 кВ на обладнанні Super-Probe 733.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 приведено дифрактограму від синтезованого зразка, який отримано з суміші вихідних порошоків Ti, Si та C. Цей зразок виявився двофазним: на дифрактограмі присутні рефлекси від площин {101}, {103}, {104}, {008}, {105} та {109}

гексагональної фази Ti_3SiC_2 просторової групи S.G.: $P6_3/mmc(194)$ з параметрами елементарної комірки $a = 3,0574 \text{ Å}$; $c = 17,6283 \text{ Å}$, $V = 142,708 \text{ Å}^3$ та рефлекси від площин {111}, {200}, {220} кубічної фази TiC просторової групи S.G.: $Fm\bar{3}m(225)$ з періодом решітки $a = 4,3333 \text{ Å}$ та $V = 81,368 \text{ Å}^3$. На дифрактограмі також присутній рефлекс від площини {311} орторомбічного кремнію. Визначені експериментально параметри та об'єми кристалічних ґраток синтезованих фаз зведено в таблицю 1.

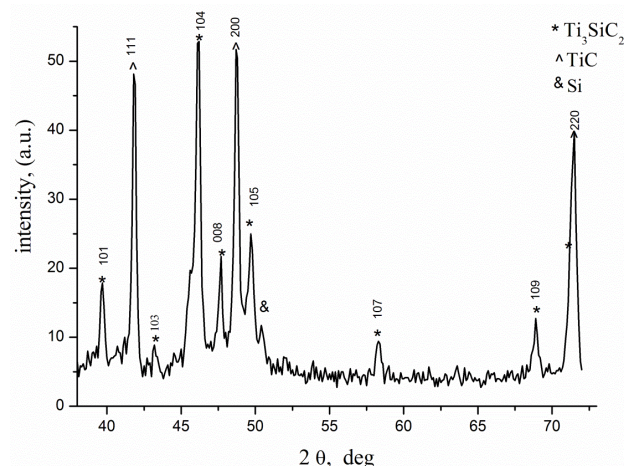


Рис. 1. Дифрактограма від зразка, синтезованого із суміші порошоків Ti, Si та C.

В результаті кількісного аналізу повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення fullprof Powder Cell 2.4 встановлено, що зразок містить 55 мас. % фази Ti_3SiC_2 і 45 мас. % фази TiC.

Дифрактограму від зразка із синтезованою МАХ-фазою Ti_3SiC_2 , легованою 5 мас. % Zr, наведено на рис. 2. Цей зразок виявився також двофазним: фазовий аналіз показав присутність фази Ti_3SiC_2 з періодом решітки $a = 3,0551 \text{ Å}$, $c = 17,6525 \text{ Å}$, $V = 142,689 \text{ Å}^3$ та фази TiC з періодом $a = 4,3310 \text{ Å}$ і об'ємом елементарної комірки $V = 81,250 \text{ Å}^3$. Рентгенофазовий аналіз встановив присутність слідів Ti і орторомбічного кремнію (Si) та відсутність чистого цирконію. Кількісним аналізом встановлено, що цей зразок містить 32,3 мас. % Ti_3SiC_2 і 67,7 мас. % TiC.

Як можна бачити з рис. 2, легування цирконієм призводить до зміни інтенсивностей піків в порівнянні з інтенсивністю тих же піків на дифрактограмі від нелегованого зразка Ti_3SiC_2 (див. рис. 1) і, як засвідчив кількісний аналіз, до зменшення кількості фази Ti_3SiC_2 та збільшення кількості фази

Таблиця 1.

Параметри кристалічної ґратки (a , c – Å) та об'єм елементарної комірки (V – Å³) синтезованих фаз і їхній кількісний склад (%).

Зразок після синтезу без легування		Зразок після синтезу с легуванням Zr		Зразок після синтезу с легуванням V	
Phase Ti_3SiC_2	Phase TiC	Phase Ti_3SiC_2	Phase TiC(Zr)	Phase $\text{Ti}_3\text{SiC}_2(\text{V})$	Phase TiC(V)
$a = 3.0574$	$a = 4.3333$	$a = 3.0551$	$a = 4.3310$	$a = 3.0496$	$a = 4.3268$
$c = 17.6283$		$c = 17.6525$		$c = 17.5829$	
$V = 142.708$	$V = 81.368$	$V = 142.689$	$V = 81.250$	$V = 141.615$	$V = 81.014$
55 wt.%	45 wt.%	32,3 wt.%	67,7 wt.%	74,3 wt.%	25,6 wt.%

TiC. На наш погляд, одне з можливих пояснень цьому встановленому факту може бути таке. Під час синтезу МАХ-фази Ti_3SiC_2 методом механохімії присутній в суміші порошків Ti, Si та C цирконій, що володіє гарними каталітичними властивостями карбідоутворення, міг сприяти значно більше покращенню швидкості реакції утворення фази TiC, ніж фази Ti_3SiC_2 . А також можна припустити, що в процесі синтезу МАХ-фази Ti_3SiC_2 з додаванням 5 мас. % цирконію відбувається входження атомів цирконію в решітку TiC. В наслідок такого входження об'єм елементарної комірки фази TiC ($V = 81,250 \text{ \AA}^3$) зменшився в порівнянні з об'ємом комірки TiC без додавання Zr ($V = 81,368 \text{ \AA}^3$). В той же час об'єм елементарної комірки МАХ-фази Ti_3SiC_2 практично не змінився: $V = 142,708 \text{ \AA}^3$ до легування і $V = 142,689 \text{ \AA}^3$ після легування цирконієм.

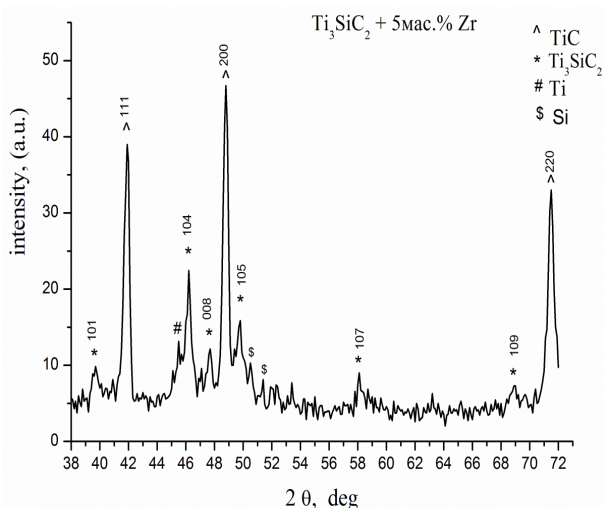


Рис. 2. – Дифрактограма від зразка, синтезованого з суміші порошків Ti, Si та C з добавкою порошку Zr (5 мас. %).

Зовсім іншу картину спостерігали, коли до суміші порошків Ti, Si та C було додано 5 мас. % порошку ванадію, і проведено механо-хімічний синтез. Дифрактограма МАХ-фази Ti_3SiC_2 , легованої 5 мас. % V, наведена на рис. 3. Даний зразок виявився двофазним з присутністю фази Ti_3SiC_2 з періодом решітки $a = 3,0546 \text{ \AA}$, $c = 17,6294 \text{ \AA}$ та з об'ємом елементарної комірки фази V = $142,456 \text{ \AA}^3$ і фази TiC з періодом решітки $a = 4,3268 \text{ \AA}$, $V = 81,014 \text{ \AA}^3$ (див. табл. 1). На дифрактограмі відсутні рефлекси чистого ванадію, не виявлено також слідів ні титану, ні кремнію.

З аналізу дифрактограми, приведеної на рис. 3, можна зробити висновок, що легування ванадієм, так само, як і у випадку з цирконієм, призводить до зміни інтенсивностей піків МАХ-фази Ti_3SiC_2 , легованої 5 мас. % V, в порівнянні з дифрактограмою від зразка з МАХ-фазою Ti_3SiC_2 , синтезованого лише із суміші порошків Ti, Si та C (див. рис. 1). Так, інтенсивність ліній від площин {104} і {105} МАХ-фази Ti_3SiC_2 значно перевищує інтенсивність ліній від площин {111} і {200} фази TiC. Кількісний рентгенофазовий аналіз показав помітне збільшення кількості МАХ-фази Ti_3SiC_2 з 55 мас. % до 74,4 мас. % і зменшення

кількості фази TiC з 45 мас. % до 25,6 мас. %. Збільшення кількості МАХ-фази Ti_3SiC_2 , яке спостерігається у випадку її легування ванадієм, на наш погляд можна пояснити тим, що ванадій, на відміну від цирконію, в процесі синтезу МАХ-фази Ti_3SiC_2 (тобто помелу суміші порошків Ti, Si та C з додаванням 5 мас. % порошку ванадію) міг сприяти суттєвому збільшенню швидкості реакції утворення саме фази Ti_3SiC_2 , а не фази TiC.

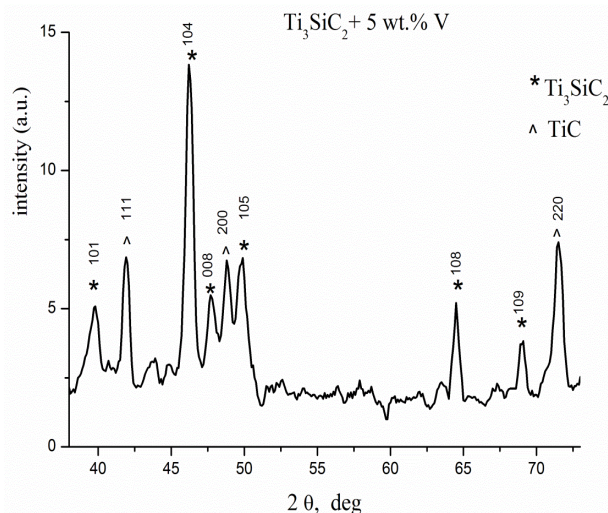


Рис. 3. – Дифрактограма від зразка, синтезованого з суміші порошків Ti, Si та C з добавкою порошку V (5 мас. %).

Якщо порівняти наведені в таблиці параметри і об'єм елементарної комірки фази Ti_3SiC_2 та фази TiC до легування і після легуванням ванадієм, то бачимо їх значну різницю: у випадку фази Ti_3SiC_2 об'єм змінився від значення $V = 142,708 \text{ \AA}^3$ до значення $V = 141,615 \text{ \AA}^3$, а у випадку фази TiC, відповідно, від значення $V = 81,368 \text{ \AA}^3$ до значення $V = 81,014 \text{ \AA}^3$, тобто в обох випадках об'єм фаз значно зменшився. Це зменшення об'єму як решітки МАХ-фази Ti_3SiC_2 , так і вторинної фази TiC може бути наслідком входження в кристалічні решітки вищевказаних фаз атомів ванадію, у якого атомний радіус $r_0 = 1,491 \text{ \AA}$ менший ніж атомний радіус титану $r_0 = 1,614 \text{ \AA}$, і який має більшу кількість валентних електронів ніж титан, що, як відомо, може сприяти підвищенню взаємодії атомів як сполуки Ti_3SiC_2 , так і сполуки TiC, і як наслідок, зменшенню об'єму елементарних комірок вказаних сполук.

Для дослідження морфології порошків отриманих зразків була застосована скануюча електронна мікроскопія. Мікроструктури суміші порошків Ti, Si та C, порошків Ti, Si та C з додаванням 5 мас. % Zr або 5 мас. % V після механо-хімічного синтезу представлено на рис. 4 (а-в), відповідно. З рис. 4 (а) добре видно, що зразок являє собою суміш різноманітних частинок з їх розміром від 0,1 мкм до 3,8 мкм і агломератів з розмірами від 5 до 10 мкм.

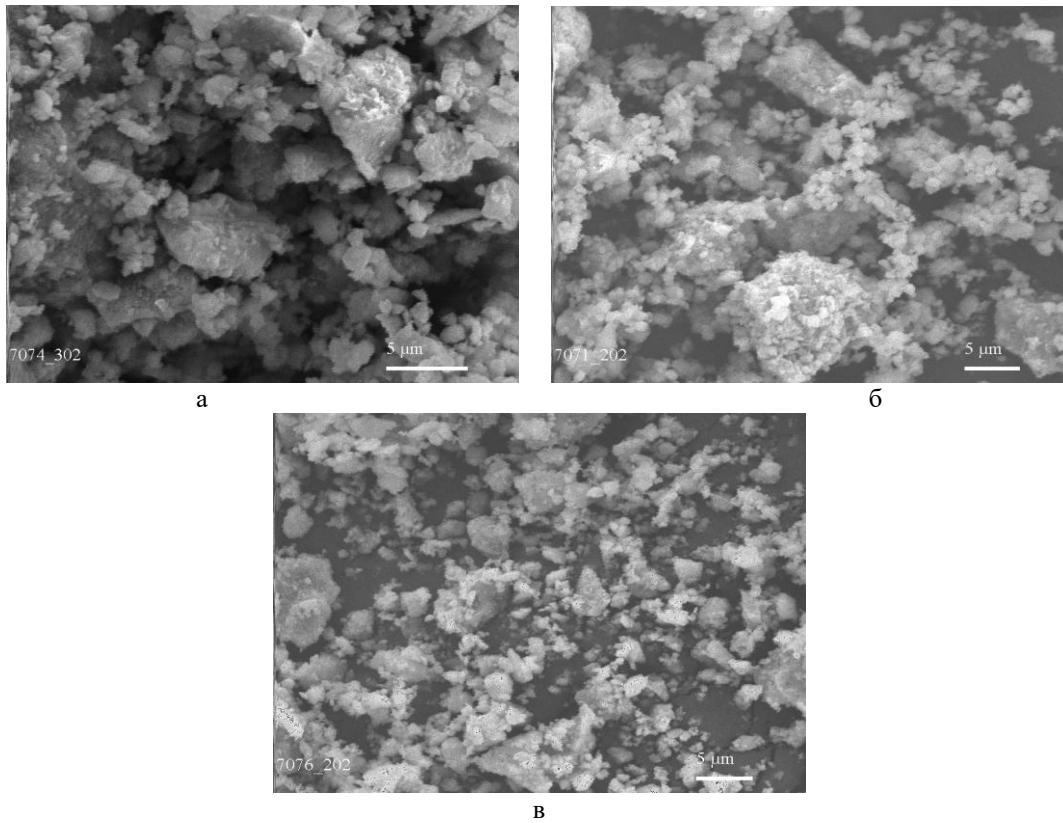


Рис. 4. – Морфологія поверхні порошкових зразків (а – синтезованого з суміші порошоків Ti, Si та C; б – синтезованого з суміші порошоків Ti, Si, та C з додавкою 5 мас. % Zr; в – синтезованого з суміші порошоків Ti, Si, та C з додаванням 5 мас. % V).

З аналізу наведених рисунків можна зробити висновок, що додавання цирконію до суміші з Ti, Si та C не призводить до помітної зміни розміру частинок порошку та його морфології: агломерати, що утворилися, мали розмір від 8 до 15 мкм, а частинки від 0,2 до 1,5 мкм. Однак дрібних частинок стало набагато більше, ніж агломератів, і вони більшою площею покрили великі агломерати.

Морфологія порошку суміші з Ti, Si та C з додаванням ванадію (рис. 4, в) помітно відрізняється від морфології порошоків наведених на рис. 4 (а) і 4 (б). У випадку легування ванадієм спостерігається менша кількість агломератів з розміром 7,8 - 10 мкм і присутня більша кількість частинок розміром від 2,4 до 6 мкм з превалюванням частинок розміром 0,2 - 0,4 мкм.

Висновки

Методом механо-хімічного синтезу з вихідної суміші порошоків Ti, Si та C або суміші порошоків Ti, Si та C з додаванням 5 мас. % Zr чи 5 мас. % V була синтезована MAX-фаза Ti_3SiC_2 і досліджено вплив легуючих елементів Zr і V на ступінь утворення MAX-фази. Встановлено, що введення добавки 5 мас. % V

до MAX-фази Ti_3SiC_2 (на відміну від додавання 5 мас. % Zr) призводить до суттєвого підвищення ступеня її утворення. Тобто, в процесі механічно активованого синтезу, що самопоширюється, завдяки присутності ванадію у вихідній суміші порошоків збільшується кількість основної фази Ti_3SiC_2 і зменшується кількість вторинної фази TiC. Це може бути обумовлено тим, що ванадій (на відміну від Zr) завдяки своїм каталітичним та електронним властивостям сприяв суттєвому збільшенню швидкості реакції утворення саме фази Ti_3SiC_2 , а не фази TiC.

Корабльов Д.С. – доктор філософії, старший науковий співробітник;

Єршова О.Г. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Коваль О.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Копань А.Р. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Солонін Ю.М. – доктор фізико-математичних наук, професор, академік НАН України.

- [1] M. Sokol, V. Natsu, S. Kota, *On the chemical diversity of the MAX phases*, Trends Chem, 1 (2), 210 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>.
- [2] M.W. Barsoum, *The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates*, Prog Solid State Chem, 28, 201, (2000); [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6).

- [3] D.P. Riley, E.H. Kisi, *The design of crystalline precursors for the synthesis of MAXn phases and their application to Ti_3AlC_2* , J Am Ceram Soc, 90, 2231, (2007); <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01728.x>.
- [4] L.L. Zheng, J. J. Li, M. S. Li, Y. C. Zhou, *Investigation on the properties of Nb and Al doped Ti_3SiC_2 as a new interconnect material for IT-SOFC*. Int J Hydrogen Energy, 37, 1084 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.083>.
- [5] J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, J. Zhang, Z. J. Lin, *A first-principles investigation of the phase stability of Ti_2AlC with Al vacancies*, Scr Mater, 58, 227.(2008); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.09.048>.
- [6] K. Wang, H. Du, Z. Wang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, *Novel MAX-phase Ti_3AlC_2 catalyst for improving the reversible hydrogen storage properties of MgH_2* . Int. journal of hydrogen energy, 42 (7), 4244 (2017); <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.073>.
- [7] Ding Haimin, Glandut Nicolas, Fan Xiaoliang, Liu Qing, Shi Yu, Jie Jinchuan, *First-principles study of hydrogen incorporation into the MAX phase Ti_3AlC_2* . Int. journal of hydrogen energy, 41, 6387, (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.015>.
- [8] S. Zhengyang, W. Zeyi, Z. Min, G. Mingxia, H. Jianjiang, D. Fang, L. Yongfeng, P. Hongge, *A novel solid-solution MXene ($Ti_{0.5}V_{0.5}$) $_3C_2$ with high catalytic activity for hydrogen storage in MgH_2* . Materialia, 1, 114 (2018); <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.mtla.2018.04.007>.
- [9] I. Kirian, A. Lakhnik, V. Voynash, A. Rud, *The effect of the max-phase Ti_3AlC_2 on hydrogen storage properties of Mg*. Int. Scient. J. Materials science. non-equilibrium phase transformations, 4, 127 (2019).
- [10] Haizhen Liu, Xingqing Duan, Zhiye Wu, Hui Luo, Xinhua Wang, Cunke Huang, Zhiqiang Lan, Wenzheng Zhou, Jin Guo, Mohammad Ismail, *Exfoliation of compact layered Ti_2VAlC_2 MAX to open layered Ti_2VC_2 MXene towards enhancing the hydrogen storage properties of MgH_2* . Chemical Engineering Journal, 468, 143688 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143688>.
- [11] M. Naguib, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Ten years of progress in the synthesis and development of Mxenes*, Adv. Mater., 33 (39), 2103393 (2021); <https://doi.org/10.1002/adma.202103393>.
- [12] W. Zheng, J. Halim, O.A. Per Persson, J. Rosen, M.W. Barsoum, *MXene-based symmetric supercapacitors with high voltage and high energy density*, Materials Reports: Energy, 1, 100078 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matre.2022.100078>.
- [13] X. Gao, X. Du, T.S. Mathis, *Maximizing ion accessibility in MXene-knotted carbon nanotube composite electrodes for high-rate electrochemical energy storage*, Nat Commun., 11 (1), 1 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19992-3>.
- [14] S. Irvani, R.S. Varmam, *MXenes and MXene-based materials for tissue engineering and regenerative medicine: recent advances*, Mat. Adv., 2(9), 2906 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1MA00189B>.
- [15] M. Alhabeb, et al. *Selective etching of silicon from Ti_3SiC_2 (MAX) to obtain 2D titanium carbide (MXene)*, Angew. Chemie Int. Ed., 57, 5444, (2018); <https://doi.org/10.1002/anie.201802232>.
- [16] Y. Zou, Z.M. Sun, S. Tada, H. Hashimoto, *Synthesis reactions for Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering $TiH_2/Si/TiC$ powder mixture*, Materials Research Bulletin, 43 (4), 968 (2008).
- [17] J. F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, *Mechanical-alloying-assisted synthesis of Ti_3SiC_2 powder*, Journal of the American Ceramic Society, 85 (4), 1004, (2002). <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2002.TB00210.X>.
- [18] S.B. Li, H.X. Zhai, *Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders*, Journal of the American Ceramic Society, 88 (8), 2092 (2005); <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00417.x>.
- [19] C.J. Lu, Z.Q. Li, *Structural evolution of the Ti–Si–C system during mechanical alloying*, Journal of Alloys and Compounds, 395 (1-2), 88(2005); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.046>.

D.S. Korablov, O.G. Ershova, O.Yu. Koval, A.R. Kopan, Yu.M. Solonin

Influence of Zr and V dopants on the degree of the Ti_3SiC_2 MAX phase formation by mechanochemistry

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, dobersh2017@ukr.net

As a result of mechanically activated self-propagating synthesis, from the initial mixture of Ti, Si, and C powders or a mixture of Ti, Si, and C powders with the addition of 5 wt. % Zr or with the addition of 5 wt. % V, the MAX phase Ti_3SiC_2 was obtained. The effect of doping the MAX phase Ti_3SiC_2 with zirconium and vanadium on the degree of its formation was investigated. It was found that doping the MAX phase Ti_3SiC_2 with 5 wt. % V led to an increase in its amount and, accordingly, a decrease in the amount of the secondary TiC phase in the final product. When doping the MAX phase with 5 wt. % Zr, on the contrary, its amount decreased, and the amount of the TiC phase increased.

Keywords: MAX phases, Ti_3SiC_2 , mechano-chemical method, unit cell.