

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29

Влияние добавок алюминия на содержание и параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках

© 2019 г. Т.Л. Талако, А.И. Лецко, Ю.А. Реутёнок, А.П. Абрамчук, С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, А.А. Сметкин

Институт порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа, г. Минск

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 04.10.18 г., доработана 17.12.18 г., подписана в печать 20.12.18 г.

Исследована зависимость фазового состава и параметров тонкой структуры карбосилицида титана в порошках, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, от концентрации алюминия в реакционной смеси 5Ti/2SiC/1C. Содержание алюминия варьировали в диапазоне 0,1–0,4 мол. доли при сохранении общего содержания углерода. Установлено, что добавки алюминия не только влияют на выход карбосилицида титана, но и способствуют преимущественному формированию в продуктах синтеза Ti_5Si_3 вместо $TiSi_2$, идентифицируемого в порошках, не содержащих алюминий. Введение небольшого количества алюминия (0,1 мол. доли) приводит к формированию твердого раствора $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ и позволяет снизить содержание примесных фаз в СВС-порошках на 6 %. При более высоком содержании алюминия в реакционной смеси концентрация карбосилицида в СВС-порошках уменьшается, а двойных соединений (TiC , Ti_5Si_3 , $TiAl$) – соответственно растёт. В пределах концентраций 0,1–0,25 мол. доли заметного эффекта от введения алюминия на параметры кристаллической решетки карбосилицида титана в СВС-порошках не обнаружено. Заметный рост параметров a и c $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (от $a = 3,067 \text{ \AA}$, $c = 17,67 \text{ \AA}$ до $a = 3,07 \text{ \AA}$, $c = 17,73 \text{ \AA}$) при сохранении соотношения c/a в пределах известных значений ($c/a = 5,78$) наблюдается лишь при концентрации алюминия 0,4 мол. доли. Размер кристаллитов карбосилицида титана зависит, в первую очередь, от параметров горения. В то же время деформация кристаллической решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ в СВС-порошках монотонно растёт с увеличением содержания алюминия в реакционной смеси в исследованном диапазоне концентраций.

Ключевые слова: карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , порошок, тонкая структура, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), реакционная смесь, алюминий.

Талако Т.Л. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. лаборатории новых материалов и технологий Института порошковой металлургии им. акад. О.В. Романа (ИПМ) (220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41). E-mail: talako@tut.by.

Лецко А.И. – канд. техн. наук, доцент, зав. лабораторией новых материалов и технологий ИПМ. E-mail: letsko@tut.by.

Реутёнок Ю.А. – мл. науч. сотр. той же лаборатории ИПМ. E-mail: yuriy_reutsionak@mail.ru.

Абрамчук А.П. – мл. науч. сотр. лаборатории металлофизики ИПМ. E-mail: alina_romanovskaya3101@mail.ru.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., науч. рук-ль Научного центра порошкового материаловедения (НЦПМ) Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) (614013, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Каченюк М.Н. – канд. техн. наук, доцент НЦПМ ПНИПУ. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru.

Сметкин А.А. – канд. техн. наук, доцент НЦПМ ПНИПУ. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Для цитирования: Талако Т.Л., Лецко А.И., Реутёнок Ю.А., Абрамчук А.П., Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Сметкин А.А. Влияние добавок алюминия на содержание и параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 1. С. 22–29.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29.

Talako T.L., Letsko A.I., Reutsionak Yu.A., Abramchuk A.P., Oglezneva S.A., Kachenjuk M.N., Smetkin A.A.
The effect of aluminum additives on the content and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in SHS powders

The dependence of the phase composition and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis on the concentration of aluminum in the 5Ti/2SiC/1C reaction mixture was investigated. The aluminum concentration was varied in the range of 0.1–0.4 mole fraction while maintaining the total carbon content. It has been established that aluminum additives not only affect the yield of titanium carbosilicide, but also contribute to the predominant formation of Ti_5Si_3 instead of $TiSi_2$ in synthesis products, which is identified in non-aluminum powders. The introduction of a small amount of aluminum (0.1 mole fraction) leads to the formation of a solid solution of $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ and reduces the content of

impurity phases in SHS powders by 6 %. With a higher aluminum content in the reaction mixture, the concentration of carbosilicide in SHS powders decreases, and that of binary compounds (TiC, Ti₅Si₃, TiAl) increases accordingly. Within the concentration range of 0.1–0.25 mole fraction, no noticeable effect was observed from the introduction of aluminum on the crystal lattice parameters of titanium carbosilicide in SHS powders. A significant increase in the parameters *a* and *c* of Ti₃Si_{1-x}Al_xC₂ (from *a* = 3.067 Å, *c* = 17.67 Å to *a* = 3.07 Å, *c* = 17.73 Å) while maintaining the ratio with *c/a* within known values (*c/a* = 5.78) is observed only when the aluminum concentration is 0.4 mole fraction. The crystallite size of titanium carbosilicide depends primarily on the burning parameters. At the same time, the deformation of the Ti₃Si_{1-x}Al_xC₂ crystal lattice in SHS powders monotonically grows with increasing aluminum content in the reaction mixture in the investigated concentration range.

Keywords: Ti₃SiC₂ titanium carbosilicide, powder, fine structure, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), reaction mixture, aluminum.

Talako T.L. – Dr. Sci. (Tech.), principal researcher of the laboratory «New materials and technologies», State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute» (220005, Belarus, Minsk, Platonov str., 41). E-mail: talako@tut.by.

Letsko A.I. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., head of the laboratory «New materials and technologies», State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute». E-mail: letsko@tut.by.

Reutsionak Yu.A. – research assistant of the laboratory «New materials and technologies», State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute». E-mail: yuriy_reutsionak@mail.ru.

Abramchuk A.P. – engineer of the Laboratory of physics of metals, State Scientific Institution «O.V. Roman Powder Metallurgy Institute». E-mail: alina_romanovskaya3101@mail.ru.

Oglezneva S.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., scientific head of the Scientific Centre of powder materials science of Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614013, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

Kachenyuk M.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Scientific Centre of powder materials science of PNRPU. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru.

Smetkin A.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Scientific Centre of powder materials science of PNRPU. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Citation: Talako T.L., Letsko A.I., Reutsionak Yu.A., Abramchuk A.P., Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A.

The effect of aluminum additives on the content and parameters of the fine structure of titanium carbosilicide in SHS powders. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 22–29 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-22-29.

Введение

Благодаря уникальному сочетанию свойств карбосилицид титана Ti₃SiC₂ рассматривается в качестве перспективного конструкционного и функционального материала [1–5]. По сравнению с традиционной конструкционной керамикой, изготавливаемой из соответствующих двойных карбидов типа MX, карбосилицид титана является относительно мягким и исключительно стойким к разрушению [3, 4]. Благодаря невысокой плотности, удельный модуль упругости соединения Ti₃SiC₂ сравним с Si₃N₄ и примерно в 3 раза выше, чем у металлического титана, а порог развития усталостной трещины (ΔK_{II}) в Ti₃SiC₂ выше по сравнению с традиционными керамическими материалами и некоторыми металлами [4, 5].

Однако традиционные технологии получения карбосилицида титана методами горячего изостатического прессования или высокотемпературного реакционного спекания без приложения давления чрезвычайно дороги [5, 6], поэтому разработка более дешевых способов получения Ti₃SiC₂, в том числе и в виде порошков, является актуальной

научно-технической задачей. Основная проблема при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) карбосилицида титана состоит в сложности получения однофазного продукта [7–13]. Это связано со схожестью кристаллических структур TiC и Ti₃SiC₂ [14, 15], многостадийностью процессов формирования карбосилицида, протекающих с участием промежуточных фаз [10, 11, 16–19], сравнительно узким диапазоном параметров формирования Ti₃SiC₂, возможностью его разложения при высоких температурах, а также ограниченным временем взаимодействия компонентов в условиях СВС [10, 11, 20, 21].

Известно, что повысить выход Ti₃SiC₂ при СВС удастся с помощью предварительной механической активации реакционных смесей [20]. В ряде работ установлены положительные эффекты увеличения содержания кремния выше стехиометрического, чтобы скомпенсировать его потери в процессе синтеза [21, 22]. Небольшое уменьшение содержания углерода также отмечалось как благоприятный фактор для снижения concentra-

ции побочных продуктов при синтезе Ti_3SiC_2 [22, 23].

Еще одним эффективным подходом к повышению выхода карбосилицида титана в продуктах синтеза является введение в реакционные смеси химических соединений (карбидов титана и кремния, силицидов титана) [18–21, 24–27]. Так, в спрессованных образцах из реакционной смеси $Ti-Si-C$ с соотношением компонентов, соответствующим стехиометрическому составу карбосилицида, даже без оптимизации СВС-процесса образуется около 80 % Ti_3SiC_2 [10, 21].

В работах [28–30] показана возможность устранения примесного карбида титана в образцах Ti_3SiC_2 , полученных реакционным горячим прессованием с участием жидкой фазы смесей элементарных порошков, при добавлении небольшого количества алюминия.

Целью настоящей работы являлось изучение эффектов введения алюминия в реакционные смеси $Ti-Si-C$ для получения СВС-порошков на содержание и параметры тонкой структуры Ti_3SiC_2 .

Исходные материалы и методы исследований

Для приготовления реакционных смесей использовали следующие материалы: порошок титана марки ПТОМ-1 ($\geq 98,9$ %, ≤ 45 мкм); порошок карбида кремния марки 63С F1200 (≥ 96 %, ≤ 5 мкм); углерод технический (сажа) марки ПМ-15ТС (зольность $\leq 0,10$ %, размер частиц $\leq 0,5$ мкм). В качестве базовой была выбрана реакционная смесь с молярным соотношением компонентов $5Ti : 2SiC : 1C$, обеспечивающая формирование ≈ 93 % Ti_3SiC_2 в условиях искрового плазменного спекания [31] (далее обозначаемая как А 0). Алюминий вводили в реакционные смеси таким образом, чтобы он замещал часть атомов кремния в соответствии с формулой $5Ti-(2-x)SiC-xAl-(1+x)C$, где $x = 0,1; 0,15; 0,25$ и $0,4$. В соответствии с содержанием (мол. доли) алюминия реакционным смесям присвоены следующие обозначения:

А 0,1: $5Ti-1,9SiC-0,1Al-1,1C$,

А 0,15: $5Ti-1,85SiC-0,15Al-1,15C$,

А 0,25: $5Ti-1,75SiC-0,25Al-1,25C$,

А 0,4: $5Ti-1,6SiC-0,4Al-1,4C$.

Реакционные смеси перед СВС обрабатывали в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch, Германия) с воздушным охлаждением при часто-

те вращения барабана 250 об/мин и соотношении масс шаров и обрабатываемого материала 10 : 1 в течение 15 мин.

СВС проводили в экспериментальном реакторе в атмосфере аргона с использованием предварительного подогрева реакционной смеси и последующего поджига вольфрамовой спиралью. Навеску порошка массой 100 г засыпали в цилиндрический стальной контейнер диаметром 35 мм и высотой 70 мм. Степень заполнения контейнера составляла 50–55 %. Предварительный подогрев контейнера с порошком до 400 °С осуществляли в трубчатой печи сопротивления, установленной в реакторе. Предварительный подогрев для иницирования СВС в системе $Ti-Si-C$ был необходим, поскольку значительная часть углерода и кремния связаны в соединении SiC , а содержание оставшегося углерода недостаточно для обеспечения самоподдерживающейся экзотермической реакции [20]. Полученный спек размалывали в планетарной мельнице до размера частиц менее 70 мкм.

Фазовый состав и параметры тонкой структуры синтезируемых материалов анализировали на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku, Япония) в монохроматизированном CuK_{α} -излучении ($\lambda = 1,5418$ Å), применяя программный пакет PDXL. Параметры кристаллической решетки уточняли, используя полнопрофильный анализ Ритвельда [32]. Для построения теоретической дифрактограммы на основании заданной модели структуры (параметров решетки, симметрии, координат атомов, тепловых параметров) вычисляются положения дифракционных максимумов $2\theta_j$ и их интенсивности. Затем дифракционные максимумы «размываются» функцией Ω_{ij} , определяющей форму профилей пиков. Параметры, отображающие форму и полуширину функции Ω_{ij} , подбираются эмпирически. Параметры модели (структурные и профильные) уточняются итерационно методом наименьших квадратов. Задача уточнения параметров заключается в поиске минимума функционала, которым является «профильный-взвешенный» фактор R_{wp} (сумма квадратов разностей между экспериментальными данными и рассчитанной моделью в каждой точке рентгенограммы). Для всех исследованных дифрактограмм погрешность определения относительного содержания фаз не превышала 1 %.

Искажения решетки и размер кристаллитов оценивали методом построения Вильямсона–Холла. Содержание алюминия в карбосилициде

титана определяли методом локального микро-рентгеноспектрального анализа (МРСА) с применением сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 (Tescan, Чехия), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром INCA 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Анализ выполнен при ускоряющем напряжении на микроскопе 20 кВ. Использовали среднее значение из 3–5 измерений.

Результаты и их обсуждение

Процессы, происходящие в процессе предварительной механической обработки реакционных смесей Ti—SiC—C для последующего СВС, подробно рассмотрены в работе [20]. Основной целью этого этапа является создание композиционных частиц агломератного типа с равномерным распределением реагентов без их заметного химического взаимодействия. Обработка в планетарной мельнице позволила снизить температуру иницирования процесса до 400 °С и получить более однородную структуру продукта при высокой воспроизводимости результатов.

На рис. 1, а представлена дифрактограмма порошка, полученного в реакционной смеси А 0. Фа-

зовый состав продукта включает Ti_3SiC_2 (75 %), TiC (10 %) и $TiSi_2$ (15 %) (табл. 1).

Введение в реакционную смесь 0,1 мол. доли алюминия приводит к формированию твердого раствора замещения на основе карбосилицида титана $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (табл. 2), заметному снижению интенсивности основных пиков карбида титана и появлению характерных линий силицида Ti_5Si_3 на дифрактограмме продукта (см. рис. 1, б). Относительное содержание карбосилицида титана в полученных порошках, по данным рентгенофазового анализа, составляет 81 %.

Увеличение содержания алюминия до 0,15 мол. доли (реакционная смесь А 0,15) сопровождается некоторым повышением содержания Ti_5Si_3 и небольшим ростом количества карбида титана (до 15 %) в СВС-порошке (см. рис. 1, в) по сравнению с продуктами, полученными в реакционных смесях А 0 и А 0,1. Кроме того, на дифрактограмме появляются слабые следы интерметаллида $TiAl$.

Небольшое повышение концентраций TiC , Ti_5Si_3 и $TiAl$ сохраняется и при росте содержания Al до 0,25 мол. доли (образец А 0,25) (см. рис. 1, г). Однако при увеличении мол. доли алюминия в реакционной смеси до 0,4 (образец А 0,4) интенсивность пиков карбида титана и интерметаллида

Таблица 1. Фазовый состав СВС-порошков в зависимости от содержания алюминия в реакционной смеси (по данным полнопрофильного рентгенофазового анализа по методу Ритвельда)

Реакционная смесь	Содержание фазы, отн. %				
	$Ti_3SiC_2/Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$	TiC	$TiSi_2$	Ti_5Si_3	TiAl
А 0	75	10	15	—	—
А 0,1	81	9	—	10	—
А 0,15	73	15	—	11	1
А 0,25	67	16	—	13	4
А 0,4	51	20	—	15	14

Таблица 2. Параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках в зависимости от содержания алюминия в реакционной смеси

Реакционная смесь	Параметры кристаллической решетки карбосилицида титана, Å			Содержание Al в карбосилициде титана, мас. %	Размер кристаллитов, Å	Деформация, %
	a	c	c/a			
А 0	3,069	17,67	5,76	—	330	0,108
А 0,1	3,067	17,67	5,76	0,2	370	0,110
А 0,15	3,067	17,67	5,76	0,22	490	0,122
А 0,25	3,068	17,68	5,76	0,50	456	0,134
А 0,4	3,070	17,73	5,78	1,04	437	0,193

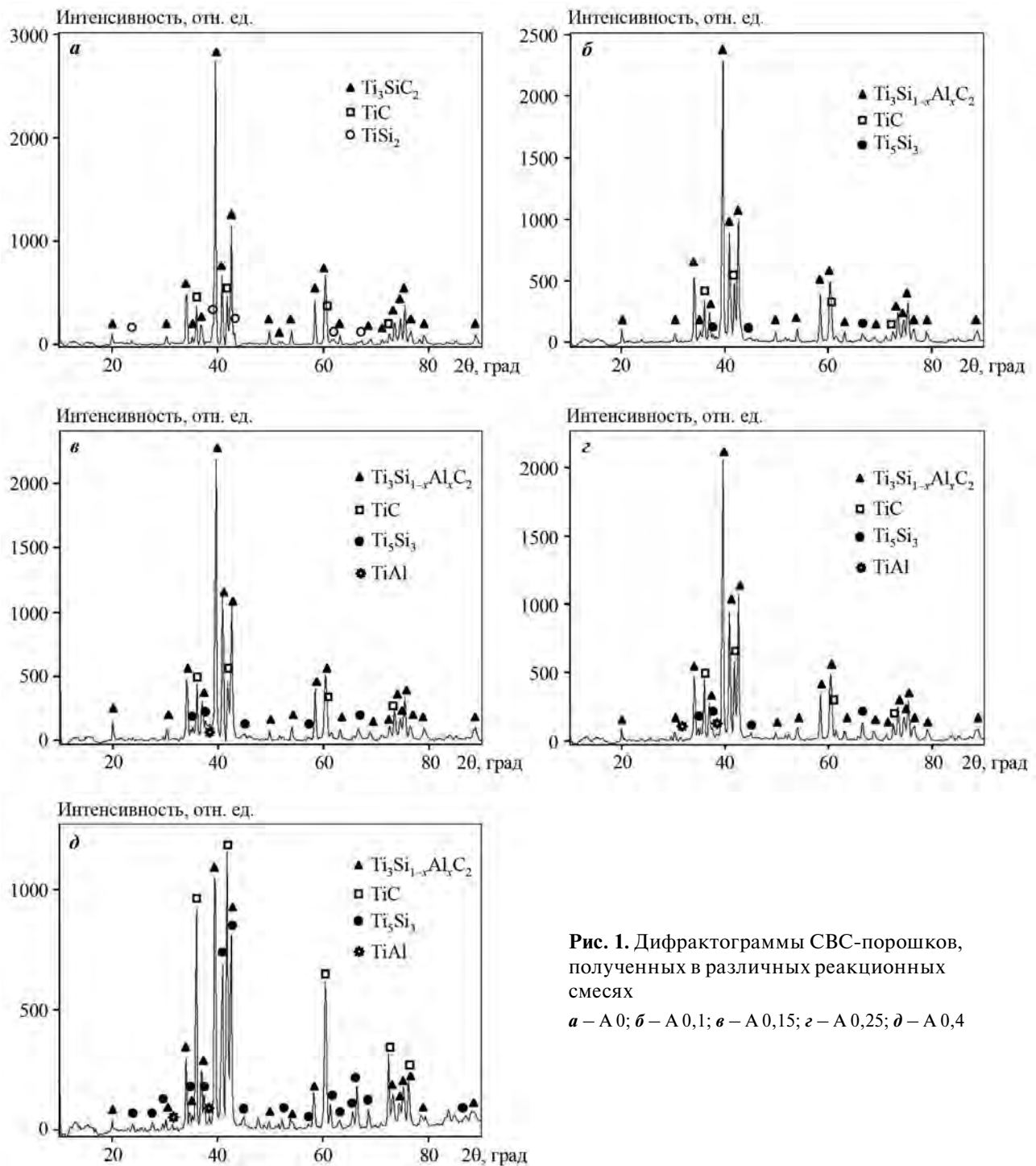


Рис. 1. Дифрактограммы СВС-порошков, полученных в различных реакционных смесях
a – А 0; *б* – А 0,1; *в* – А 0,15; *з* – А 0,25; *д* – А 0,4

TiAl на дифрактограмме СВС-порошка заметно возрастает, а относительное содержание карбосилицида титана снижается до 51 % (см. рис. 1, д и табл. 1).

Таким образом, судя по увеличению относительной интенсивности линий карбосилицида титана при снижении интенсивности линий двойных соединений на соответствующих дифракто-

граммах, введение небольшого количества алюминия (порядка 0,1 мол. доли) в реакционную смесь $5Ti-2SiC-1C$ (с замещением соответствующего содержания кремния при сохранении общей концентрации углерода) приводит к формированию твердого раствора $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ и позволяет уменьшить содержание примесных фаз, формирующихся в условиях СВС. Дальнейшее повышение доли

Al не оказывает положительного эффекта на выход карбосилицида титана в СВС-порошках, и при содержании алюминия 0,4 мол. доли отмечается резкое увеличение концентрации двойных соединений.

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями [28], в которых аналогичный эффект наблюдали в условиях реакционного горячего прессования смесей элементарных порошков. Авторы [29] объясняют положительный эффект от введения алюминия ростом доли так называемого эффективного TiC_x , который участвует в дальнейших реакциях образования карбосилицида титана. Снижение содержания Ti_3SiC_2 при дальнейшем увеличении концентрации алюминия связывают с отклонением соотношений кремния и графита за пределы стехиометрии карбосилицида.

Следует отметить, что в нашем случае замещение кремния алюминием (с учетом использования в качестве кремнийсодержащего компонента SiC) сопровождается повышением содержания в реакционных смесях свободного углерода. Неизбежным следствием этого является рост теплового ресурса системы и, соответственно, увеличение температуры процесса. К сожалению, из-за значительного (примерно двукратного) удлинения образцов в процессе синтеза корректно измерить температуру и скорость горения не удалось. Тем не менее более высокие значения размеров кристаллитов в образцах A 0,15—A 0,4 (см. табл. 2), резкое снижение содержания карбосилицида титана и повышение концентрации двойных соединений в образце A 0,4, а также более мелкий размер кристаллитов в образце A0, полученном при температуре предварительного подогрева 200 °C (305 Å), могут служить косвенным подтверждением роста температуры горения в системах с более высокой долей алюминия (и, соответственно, углерода).

В то же время меньшее значение размера кристаллитов $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ при значительном росте концентраций карбида и силицида титана в СВС-порошке A 0,4, по сравнению с порошками A 0,25 и A 0,15, может быть связано с более высокой скоростью охлаждения образцов с более высоким содержанием Al за счет более быстрого распространения фронта волны горения.

Таким образом, размер кристаллитов карбосилицида титана, вероятно, зависит не столько от количества алюминия в реакционной смеси, сколько от параметров процесса синтеза. В то же время де-

формация решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ монотонно растет с увеличением содержания алюминия в исследованном диапазоне концентраций.

Для образцов A 0—A 0,25 значения параметров решетки лежат в типичном диапазоне расчетных и экспериментальных значений Ti_3SiC_2 [15] при практически постоянном соотношении c/a (см. табл. 2). При содержании алюминия 0,4 мол. доли (образец A 0,4) наблюдается заметное увеличение a и c , хотя соотношение c/a остается в пределах диапазона известных значений [15].

Выводы

1. Исследована зависимость фазового состава и параметров тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках от концентрации алюминия в реакционной смеси 5Ti—2SiC—1C. Установлено, что замещение кремния алюминием в диапазоне 0,1—0,4 мол. доли при сохранении общего содержания углерода влияет на выход карбосилицида титана и способствует преимущественному формированию в продуктах синтеза силицида Ti_5Si_3 вместо $TiSi_2$, идентифицируемого в порошках, полученных без добавок алюминия.

2. Введение 0,1 мол. доли алюминия приводит к формированию твердого раствора $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ и позволяет снизить содержание примесных фаз в СВС-порошках на 6 % по сравнению с порошком, не содержащим алюминия. Однако при дальнейшем росте концентрации алюминия в реакционной смеси наблюдается обратная зависимость. При 0,4 мол. доли Al количество $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ в СВС-порошках снижается до 51 % при одновременном увеличении доли двойных соединений (TiC, Ti_5Si_3 , TiAl).

3. В пределах концентраций 0,1—0,25 мол. доли заметного влияния алюминия на параметры решетки карбосилицида титана в СВС-порошках не обнаружено. Более высокие концентрации Al приводят к росту параметров решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (до $a = 3,07$ Å и $c = 17,73$ Å) при сохранении соотношения c/a в пределах известных значений ($c/a = 5,78$).

4. Размер кристаллитов карбосилицида титана зависит не столько от содержания алюминия, сколько от параметров СВС. В то же время деформация кристаллической решетки $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ в СВС-порошках монотонно растет с увеличением содержания алюминия в реакционной смеси в исследованном диапазоне концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-58-00031 Бел_а и Т18Р-101).

Литература/References

1. 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. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
2. Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scripta Mater.* 1997. Vol. 36. P. 535—541.
3. Barsoum M.W., El-Raghy T., Radovic M. Ti_3SiC_2 : A layered machinable ductile carbide. *Interceram.* 2000. Vol. 49. P. 226—233.
4. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25—1300 °C. *J. Mater. Lett.* 2003. No. 57. P. 1295—1299.
5. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *Int. Mater. Rev.* 2011. Vol. 56. P. 143—166. <http://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>.
6. Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Получение Ti_3SiC_2 . *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. No. 3. С. 292—297.
Istomin P.V., Nadutkin A.V., Ryabkov Yu.I., Goldin B.A. Preparation of Ti_3SiC_2 . *Neorganicheskie materialy.* 2006. Vol. 42. No. 3. P. 292—297 (In Russ.).
7. Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M. Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 5. P. 283—287. [http://doi.org/10.1016/0955-2219\(89\)90022-8](http://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90022-8).
8. Lis J., Miyamoto Y., Pampuch R., Tanihata K. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS Techniques. *Mater. Lett.* 1995. Vol. 22. P. 163—168.
9. Григорян А.Э., Рогачев А.С., Сычев А.Е., Левашов Е.А. СВС и формирование структуры композитных материалов в трехкомпонентных системах Ti—Si—C, Ti—Si—N и Ti—B—N. *Огнеупоры и технич. керамика.* 1999. No. 11. С. 7—11.
Grigoryan A.E., Rogachev A.S., Sychev A.E., Levashov E.A. SHS and the formation of the structure of composite materials in the three-component systems Ti—Si—C, Ti—Si—N, and Ti—B—N. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika.* 1999. No. 11. P. 7—11 (In Russ.).
10. Riley D.P., Kisi E.H., Hansen T.C., Hewat A.W. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 : I. Ultra-high-speed neutron diffraction study of the reaction mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85. P. 2417—2424. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00474.x>.
11. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Konovalikhin S.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti—Si—C system: Features of product patterning. *Nanotechnol. in Russia.* 2015. Vol. 10. No. 1—2. P. 67—74.
12. Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства MAX-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . *Вестн. Томск. гос. ун-та. Химия.* 2015. No. 1. С. 33—38.
Radishevsky V.L., Lepakova O.K., Afanasyev N.I. Synthesis, structure and properties of MAX phases Ti_3SiC_2 and Nb_2AlC . *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya.* 2015. No. 1. P. 33—38 (In Russ.).
13. Tayebifard S.A., Yazdani-Rad R. The effect of Si substitution for SiC on SHS in the Ti—Si—C system. *Int. J. SHS.* 2018. Vol. 27. No. 1. P. 51—54. <http://doi.org/10.3103/S1061386218010107>.
14. Jeitschko W., Novotny H. Die Kristallstruktur Ti_3SiC_2 — Ein Neuer Komplexcarbidgebiet-Typ. *Monatsh. Chem.* 1967. Vol. 98. P. 329—337.
15. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 . *Журн. структур. химии.* 2011. Т. 52. No. 4. С. 806—822.
Medvedeva N.I., Ynyashin A.N., Ivanovskiy A.L. Modeling of electronic structure, chemical bond and properties of ternary silicocarbide Ti_3SiC_2 . *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2011. Vol. 52. No. 4. P. 806—822 (In Russ.).
16. El-Raghy T., Barsoum M.W. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : I. Reaction path and microstructure evolution. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82. P. 2849—2854.
17. Wu E., Kisi E.H., Kennedy S.J., Studer A.J. In situ neutron powder diffraction study of Ti_3SiC_2 synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2281—2288. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01003.x>.
18. Wu E., Kisi E.H., Riley D.P., Smith R.I. Intermediate phases in Ti_3SiC_2 synthesis from Ti/SiC/C mixtures studied by time-resolved neutron diffraction. *J. Amer. Cer. Soc.* 2004. Vol. 85. P. 3084—3086. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00584.x>.
19. Wu E., Riley D.P., Kisi E.H., Smith R.I. Reaction kinetics in Ti_3SiC_2 synthesis studied by time-resolved neutron diffraction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. P. 3503—3508. <http://doi.10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.005>.
20. Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D. SHS of Ti_3SiC_2 : ignition temperature depression by mechanical activation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 1051—1058.
21. Kisi E.H., Hansen T.C., Hewat A.W. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from $3Ti + SiC +$

- C reactants. *J. Mater. Sci. Lett.* 2003. Vol. 22. P. 1101—1104.
22. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. P. 2957—2961.
23. Sun Z.M., Yang S., Hashimoto H. Ti_3SiC_2 powder synthesis. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 1873—1877.
24. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 from Ti/ $TiSi_2$ /TiC powder mixtures through pulse discharge sintering (PDS) technique. *Mater. Res. Innovat.* 2002. Vol. 5. P. 185—189.
25. Yang S., Sun Z.M., Hashimoto H. Reaction in Ti_3SiC_2 powder synthesis from a Ti—Si—TiC powder mixture. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 368. P. 312—317.
26. Yeh C.L., Shen Y.G. Effects of TiC addition on formation of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 458. P. 286—291.
27. Yeh C.L., Shen Y.G. Effects of SiC addition on formation of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 461. P. 654—660.
28. Zhou Y.C., Zhang H.B., Liu M.Y., Wang J.Y., Bao Y.W. Preparation of TiC free Ti_3SiC_2 with improved oxidation resistance by substitution of Si with Al. *Mater. Res. Innovat.* 2004. Vol. 8. P. 97—102. <http://doi.org/10.1080/14328917.2004.11784838>.
29. Zhang H.B., Zhou Y.C., Bao Y.W., Li M.S., Wang J.Y. Intermediate phases in synthesis of Ti_3SiC_2 and $Ti_3Si(Al)C_2$ solid solutions from elemental powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 2373—2380.
30. Yang S., Sun Z.M., Yang Q., Hashimoto H. Effect of Al addition on the synthesis of Ti_3SiC_2 bulk material by pulse discharge sintering process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 27. P. 4807—4812. http://doi.org/10.1524/zpch.2005.219.10_2005.1411.
31. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Low temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/SiC/C powders. *Mater. Sci. Technol.* 2004. Vol. 20. P. 1252—1256. <http://doi.org/10.1179/026708304X6103>.
32. Bish D.L., Howard S.A. Quantitative phase analysis using the rietveld method. *J. Appl. Cryst.* 1988. Vol. 21. P. 86—91.