

УДК 621.74

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48

Синтез МАХ-фазы Nb_2AlC методом СВС-металлургии

© 2019 г. И.Д. Ковалев, П.А. Милосердов, В.А. Горшков, Д.Ю. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 20.02.18 г., доработана 16.08.18 г., подписана в печать 28.08.18 г.

Методом СВС-металлургии получен литой материал на основе МАХ-фазы Nb_2AlC . Синтез проводился из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Al--C}$ с энергетической добавкой $\text{CaO}_2\text{--Al}$. Результаты термодинамических расчетов коррелируют с экспериментальными данными. Установлено существенное влияние содержания добавки $\text{CaO}_2\text{--Al}$ на термодинамические параметры и фазовый состав конечного продукта. Показано, что синтез из указанных смесей протекает в стационарном режиме с формированием устойчивой волны горения. При увеличении содержания добавки скорость горения увеличивается от 6 до 12 мм/с, выход целевого продукта в слиток возрастает от 30 до 47 % (до 15 мас.% добавки), а затем падает. Варьируя состав исходных смесей, можно существенным образом влиять как на параметры синтеза, так и на фазовый состав целевых продуктов. Установлены оптимальные условия синтеза материала, обеспечивающие максимальный выход МАХ-фазы Nb_2AlC в составе слитка. Определяющим фактором, влияющим на содержание Nb_2AlC в конечном продукте, является время существования жидкой фазы в условиях синтеза. Показано, что максимальное количество (67 мас.%) фазы Nb_2AlC достигается при содержании 15 мас.% энергетической добавки в исходной шихте.

Ключевые слова: МАХ-фаза, СВС, тройной карбид, энергетическая добавка.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: i-kovaliev@ism.ac.ru, i2212@yandex.ru.

Милосердов П.А. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Горшков В.А. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Ковалев И.Д., Милосердов П.А., Горшков В.А., Ковалев Д.Ю. Синтез МАХ-фазы Nb_2AlC методом СВС-металлургии. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 2. С. 42–48.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48.

Kovalev I.D., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev D.Yu.

Nb_2AlC MAX phase synthesis by SHS metallurgy

A cast material based on the Nb_2AlC MAX phase was obtained by SHS metallurgy. Synthesis was carried out from the $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Al--C}$ mixture with a high-energy $\text{CaO}_2\text{--Al}$ additive. Thermodynamic calculation results correlate well with experimental data. It was found that the $\text{CaO}_2\text{--Al}$ additive content has a substantial effect on the thermodynamic parameters and phase composition of the final product. It was shown that synthesis from the specified mixtures passed in a stationary mode with steady combustion wave. Increasing the additive content leads to increasing combustion rate (from 6 to 12 mm/s), and product yield to ingot increases (from 30 to 47 %) up to 15 wt.% of the additive and then decreases. Variation in the composition of initial mixtures can provide a significant impact on both synthesis parameters and final product phase composition. Optimal conditions of material synthesis to ensure maximum yield of the Nb_2AlC MAX phase in the ingot composition were determined. The liquid phase lifetime during synthesis is a determining factor influencing the Nb_2AlC content in the final product. It is shown that the maximum Nb_2AlC phase amount (67 wt.%) is reached with 15 wt.% of the high-energy additive in the initial charge.

Keywords: MAX phase, SHS, ternary carbide, high-energy additive.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of X-Ray diffraction studies, ISMAN (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: i-kovaliev@ism.ac.ru, i2212@yandex.ru.

Miloserdov P.A. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, Laboratory of SHS melts and cast materials, ISMAN. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Gorshkov V.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of SHS melts and cast materials, ISMAN. E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of X-Ray diffraction studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: Kovalev I.D., Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev D.Yu. Nb_2AlC MAX phase synthesis by SHS metallurgy. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2019. No. 2. P. 42–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-42-48.

Введение

Тройной карбид Nb_2AlC является представителем семейства МАХ-фаз, имеющих формулу $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, где М — переходный *d*-металл, А — элемент групп IIIA—VIA (Si, Ge, Al, S, Sn и др.), X — углерод или азот ($n = 1\div 5$). МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой P_6/mmc и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[\text{M}_{n+1}\text{X}_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA—VIA групп [1]. Интерес к подобным соединениям обусловлен необычной комбинацией их физико-химических характеристик, связанных со слоистостью на уровне кристаллической структуры. МАХ-фазы сочетают свойства керамики и металлов, что делает их перспективными материалами для использования в условиях высоких температур и окислительных сред [2—4]. Подобно металлам они обладают высокой электро- и теплопроводностью, легко обрабатываются, не чувствительны к термоударам [5, 6]. Подобно керамике они имеют низкую плотность и высокие модуль упругости, жаростойкость и жаропрочность. К настоящему времени известно около 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, содержащих в качестве элемента X углерод или азот.

Фаза Nb_2AlC впервые была синтезирована в 1980 г. [7] при исследовании фазового равновесия в системе Nb—Al—C. Соединение было получено методом дуговой плавки с последующим отжигом в течение 170 ч при температуре 1000 °С. Известны способы синтеза преимущественно однофазного, беспористого Nb_2AlC путем горячего изостатического прессования смеси порошков Nb, графита и Al_4C_3 при температуре 1600 °С и давлении 100 МПа в течение 8 ч [8]. Сообщается также о получении Nb_2AlC из смеси порошков NbC, Nb и Al при 1650 °С и 30 МПа в течение 90 мин [9]. Также соединение Nb_2AlC в виде тонких пленок получали с помощью магнетронного распыления [10]. Недостатками всех этих методов являются использование сложного оборудования и значительные энергозатраты — процессы протекают при высоких температурах (до 1700 °С) и давлениях (до 100 МПа) в течение длительного времени, причем в результате получают образцы небольших размеров.

Одним из перспективных технологий получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который практически не требует затрат электроэнергии и

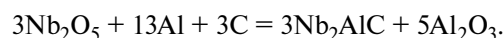
обладает высокой производительностью и экологической чистотой [11—13]. Методом СВС из элементов были синтезированы МАХ-фазы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 [14—16]. Авторами [17] исследована возможность получения МАХ-фазы Nb_2AlC при горении порошковых смесей Nb_2O_5 —Al— Al_4C_3 . В результате получен композиционный порошок, состоящий из фаз Nb_2AlC , Al_2O_3 , NbC и интерметаллидов ниобия. В работе [18] для синтеза использована смесь 2Nb—Al—C, которую сжигали в азоте. Конечный продукт содержал фазы Nb_2AlC и NbC.

Одним из направлений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является СВС-металлургия, позволяющая получать материалы в литом состоянии. Ее особенность состоит в использовании смесей оксидов металлов, металла-восстановителя (Al, Mg) и углерода. При определенном соотношении реагентов температура горения таких смесей превышает температуру плавления исходных веществ и конечных продуктов [19—21]. В результате продукт формируется в жидкофазном состоянии, происходит фазоразделение, а материал после охлаждения — литой. Впервые метод СВС-металлургии для синтеза МАХ-фаз был применен для получения Cr_2AlC [19].

Настоящая работа является продолжением исследований возможности синтеза МАХ-фаз методом СВС и посвящена поиску оптимальных условий получения фазы Nb_2AlC .

Материал и методики исследований

В качестве исходных компонентов применяли смеси порошков оксида ниобия (IV), пероксида кальция (IV), алюминия и углерода с размером частиц от 10 до 160 мкм. Расчет соотношений компонентов производили, используя следующую схему реакции:



Смешивание компонентов шихты осуществляли вручную в фарфоровой ступке в течение 5—10 мин в вытяжном шкафу. Время и способ смешивания не имеют принципиального значения в технологии СВС-металлургии, что обусловлено формированием продукта в жидкофазном состоянии. Готовую шихту массой 20 г помещали в кварцевый контейнер диаметром 20 мм, высотой 50 мм. Синтез проводили в СВС-реакторе при начальном из-

быточном давлении аргона 5 МПа. Реакцию инициировали вольфрамовой спиралью.

Адиабатическую температуру горения и предполагаемый состав конечных продуктов рассчитывали в программе THERMO [21]. В экспериментах определяли полноту выхода целевой «металлической» фазы в слиток (η_1^{exp}) и величину диспергирования продуктов из контейнера (η_2^{exp}) по формулам

$$\eta_1^{\text{exp}} = m_{\text{сл}}/M_{\text{см}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$\eta_2^{\text{exp}} = (M_{\text{см}} - M_{\text{к}})/M_{\text{см}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $M_{\text{см}}$ — масса исходной смеси, $m_{\text{сл}}$ — масса целевой «металлической» фазы (слитка), $M_{\text{к}}$ — конечная масса образца.

Следует отметить, что термодинамический расчет для оценки температуры горения ($T_{\text{г}}$) проводили без учета образования МАХ-фазы, так как величина энтальпии образования фазы Nb_2AlC (ΔH) в литературе отсутствует. Также термодинамически определяли выход газообразных продуктов, коррелирующий с диспергированием продуктов горения. Такая корреляция ранее многократно подтверждалась экспериментальными данными.

Термодинамические расчеты показали, что температура горения смеси составляет 2870 К, т.е. она превышает температуры плавления конечных продуктов Nb_2AlC ($T_{\text{пл}} \approx 2000$ К) и Al_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2330$ К), следовательно, в волне горения они должны находиться в жидкофазном состоянии. Из-за различной плотности Nb_2AlC ($\rho = 6,5$ г/см³) и Al_2O_3 ($\rho = 3,8$ г/см³) под действием гравитации происходит разделение фаз конечных продуктов: более тяжелая «металлическая» фаза оседает вниз, формируя слиток, а более легкая оксидная фаза располагается в верхней части образца. Макроструктура нижней части слитка — беспористая и характеризуется металлическим цветом в отличие от пористой оксидной фазы. Для повышения величины $T_{\text{г}}$ и полного разделения оксидной и металлической фаз в исходную смесь вводили высокоэнергетическую добавку состава, %¹ $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$, температура горения которой составляет $T_{\text{г}} = 4250$ К.

Фазовый состав продуктов идентифицировали на основе данных рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излу-

чение с монохроматором на вторичном пучке). Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ-50^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Количественное соотношение фаз определяли методом Ритвельда в программном пакете PDWin с использованием известных структурных данных полученных фаз. Подгонка теоретической формы пиков к экспериментальной осуществлялась функцией псевдо-Фойгта. Проводилось уточнение фона, профильных параметров дифракционных линий и параметров элементарной ячейки. Рассчитанные в процессе уточнения взвешенный и профильный R -факторы лежат в интервалах $R_{\text{wp}} = 8 \div 10 \%$ и $R_p = 6 \div 7 \%$.

Исследование микроструктуры материала проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Термодинамический расчет показал, что введение в смесь добавки $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$ приводит к росту адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$) и диспергированию конечных продуктов (η_2^{calc}) при уменьшении выхода целевого продукта в слиток (η_1^{calc}). Наиболее интенсивный рост $T_{\text{ад}}$ наблюдается при изменении содержания добавки (α) от 0 до 12 %, после чего зависимость $T_{\text{ад}}(\alpha)$ выходит на плато. При этом заметный рост величины η_2^{calc} наблюдается при $\alpha > 10 \%$ (рис. 1). Во всем интервале

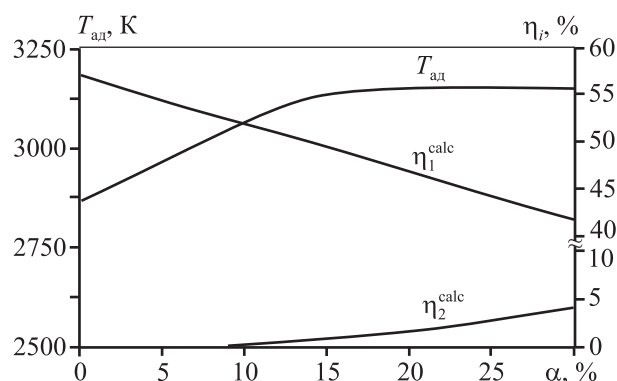


Рис. 1. Влияние содержания активирующей добавки (α) на расчетные параметры синтеза: адиабатическую температуру горения ($T_{\text{ад}}$), выход целевого продукта в слиток (η_1^{calc}) и диспергирование продуктов из реакционной формы (η_2^{calc})

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

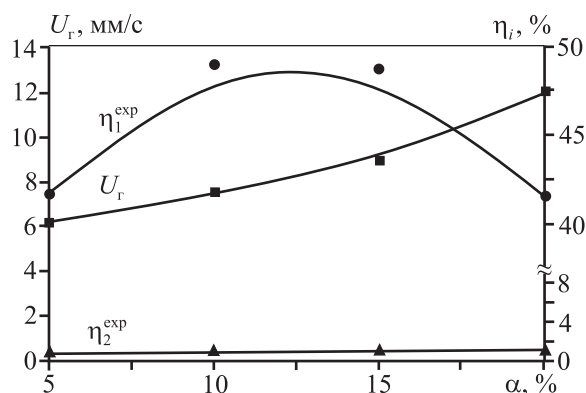


Рис. 2. Влияние содержания активирующей добавки на скорость горения (U_r), выход целевого продукта в отдельный слиток (η_1^{exp}) и диспергирование продуктов из реакционной формы (η_2^{exp})

$\alpha = 0\div 30$ % расчетная адиабатическая температура горения меняется от 2870 до 3130 К и превышает $T_{\text{пл}}$ расчетных конечных продуктов Nb_2AlC и Al_2O_3 .

Экспериментальные результаты показали, что синтез фазы Nb_2AlC из смесей с различным содер-

жением добавки протекает в стационарном режиме с формированием устойчивой волны горения. При изменении α от 0 до 20 % скорость горения увеличивается от 6 до 12 мм/с. Выход целевого продукта в слиток (η_1^{exp}) растет от 30 до 47 % при изменении α от 0 до 15 %, а при $\alpha > 15$ % он падает. Диспергирование η_2^{exp} на всем участке изменения α не превышает 1,5 % (рис. 2).

Анализ макроскопической структуры образца после остывания подтвердил, что под действием гравитации происходит разделение слитка на два слоя — «керамический» (верхний) и «металлический» (нижний), что является доказательством наличия жидкой фазы в волне горения. Результаты РФА показали (рис. 3), что состав слитка, сформировавшегося в нижней части образца, существенно зависит от количества в исходной смеси добавки $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$. Конечный продукт содержит МАХ-фазу Nb_2AlC , карбиды Nb_3AlC и NbC , а также алюминиды системы $\text{Nb}-\text{Al}$, соотношение которых зависит от содержания добавки в исходной смеси (см. таблицу). Максимальное количество фазы Nb_2AlC (67 %), удалось получить при $\alpha = 15$ %.

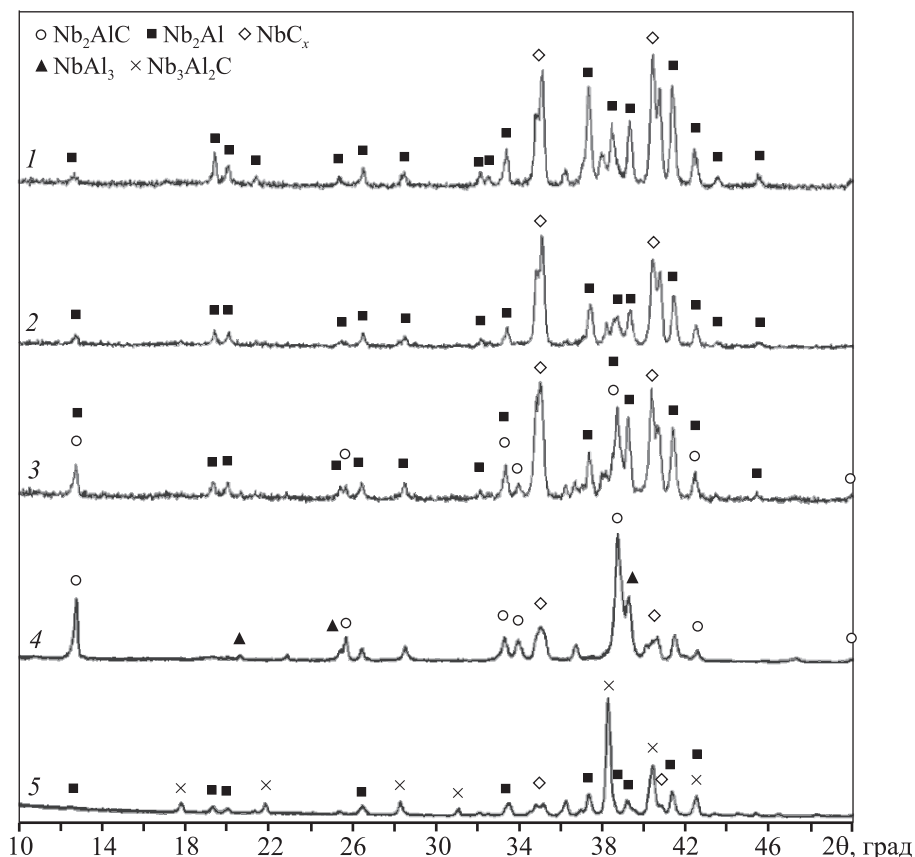


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов, полученных при различном содержании добавки $3\text{CaO}_2-2\text{Al}$
1 — $\alpha = 0$, 2 — 5 %, 3 — 10 %, 4 — 15 %, 5 — 20 %

Фазовый состав слитка

Фаза	Содержание $3\text{CaO}_2\text{--}2\text{Al}$ в исх. смеси, мас. %				
	$\alpha = 0$	5	10	15	20
Nb_2AlC	0	0	43	67	0
$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$	0	0	0	0	77
Nb_2Al	65	54	31	0	19
NbAl_3	0	0	0	24	0
NbC	35	46	26	9	4

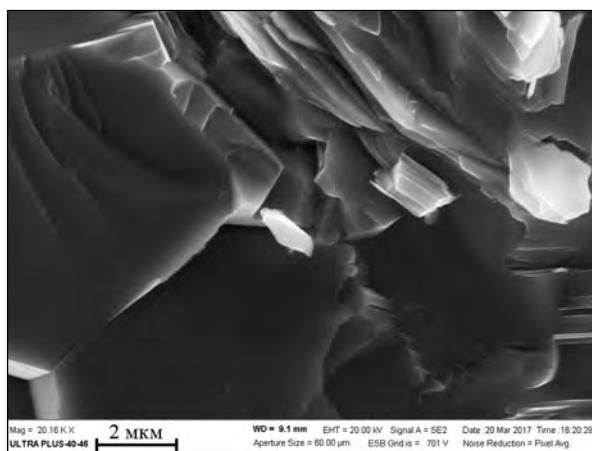


Рис. 4. Микроструктура материала, синтезированного из смеси, содержащей 15 % добавки $3\text{CaO}_2\text{--}2\text{Al}$

В конечном продукте всегда содержатся карбидные и интерметаллидные фазы ниобия.

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают данные РФА, что синтезированный материал содержит МАХ-фазу Nb_2AlC : в структуре присутствуют зерна характерной вытянутой формы, типичной для этих соединений (рис. 4).

При $\alpha < 10$ % основными фазами являются карбид и алюминид ниобия — NbC и Nb_2Al . МАХ-фаза Nb_2AlC появляется в составе материала при содержании добавки более 10 %. Узкие дифракционные линии фазы Nb_2AlC свидетельствуют о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры, сформировавшейся при кристаллизации. Параметры элементарной ячейки полученной МАХ-фазы ($a = 0,311$ нм, $c = 1,389$ нм) соответствуют данным базы PDF2 (card №55-0473, $a = 0,3106$ нм, $c = 1,3888$ нм). Как показали результаты термодинамических расчетов (см. рис. 1), увеличение содержания $3\text{CaO}_2\text{--}2\text{Al}$ до 15 % приводит к росту адиабатической температуры горения до максимального значения 3130 К. Принимая во

внимание, что температура плавления фазы NbC , присутствующей во всех исследуемых образцах, составляет 3870 К, можно утверждать, что ее образование происходит при взаимодействии расплава ниобия с углеродом. В результате в волне горения образуются кристаллы NbC , окруженные расплавом Nb--Al .

Формирование тройного соединения — МАХ-фазы Nb_2AlC — происходит по механизму растворения первоначально образовавшегося карбида в окружающем расплаве [16]. Процесс растворения NbC в расплаве Nb--Al протекает за фронтом горения, что обуславливает насыщение расплава углеродом и создание концентрационных условий для кристаллизации фазы Nb_2AlC . Важным фактором является время существования жидкой фазы в условиях синтеза, которое влияет и на фазоразделение, и на содержание Nb_2AlC в конечном продукте. Чем выше температура синтеза, тем более длительное время материал находится в жидкофазном состоянии, обеспечивая повышенный выход МАХ-фазы при изменении содержания добавки от 0 до 15 %. Охлаждение материала приводит к кристаллизации слитка, не позволяет установиться равновесию в системе и образоваться монофазному продукту Nb_2AlC . В результате синтезированный материал содержит несколько фаз. Наибольшее содержание МАХ-фазы Nb_2AlC (67 %) в конечном продукте получено при $\alpha = 15$ %.

При $\alpha = 20$ % основными фазами в составе продукта синтеза (см. таблицу) являются тройной карбид $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ и Nb_2Al , а МАХ-фаза Nb_2AlC и интерметаллид с высоким содержанием алюминия NbAl_3 отсутствуют. Можно предположить, что образование тройного карбида $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ вызвано взаимодействием Nb_2AlC с расплавом Nb--Al . Отсутствие в продукте интерметаллида NbAl_3 подтверждает, что происходит сдвиг фазового состава кристаллизующегося расплава в сторону формирования интерметаллида с низким содержанием алюминия Nb_2Al .

Минимальная температура кристаллизации расплава в двойной системе Nb--Al отвечает температуре эвтектики $\text{Nb}_2\text{Al--NbAl}_3$ и составляет 1860 К. По-видимому, процессы фазообразования, происходящие с участием жидкой фазы, протекают при охлаждении материала до этой температуры. Согласно термодинамической оценке адиабатическая температура при содержании добавки более 15 % не увеличивается (см. рис. 1) и состав-

ляет 3130 К, превышая значения $T_{пл}$ всех фаз, образующихся в исследуемой системе, за исключением NbC. Вместе с тем количество оксидной фазы Al_2O_3 —CaO с увеличением доли добавки растет, что приводит к более медленному охлаждению материала вследствие выделения теплоты при кристаллизации оксидов.

Механизм формирования Nb_3Al_2C требует более детального исследования. Сведения о фазе Nb_3Al_2C крайне немногочисленны. Первые сообщения о ней приведены в работах 1960-х гг. [22, 23], где представлены данные о ее кристаллической структуре. Было установлено, что Nb_3Al_2C имеет кубическую структуру типа Al_3 (β -Mn) пространственной группы $P4132$. Позже эти данные были внесены в базу ICDD PDF2 (card № 30-32).

В обзорной работе широкого круга тройных систем [24] приведен участок фазовой диаграммы Nb—Al—C при $T = 973$ К с единственной тройной фазой Nb_2AlC и сообщается, что фаза Nb_3Al_2C является нестабильной при этой температуре. Авторами [25] при исследовании возможности синтеза MAX-фазы Nb_4AlC_3 методом горячего прессования из порошковой смеси Nb : Al : C = 4 : 1,3 : 2,7 фаза Nb_3Al_2C была обнаружена в небольшом количестве в продукте при температуре синтеза до 1773 К, а выше этого значения ее присутствия уже не наблюдалось.

Данные о свойствах тройного карбида Nb_3Al_2C в литературе отсутствуют, что связано со сложностью ее получения в чистом виде. Получение и изучение свойств Nb_3Al_2C представляют несомненный интерес для будущих исследований.

Анализ результатов показал, что, варьируя состав исходных смесей, можно существенным образом влиять как на параметры синтеза (U_r , η_1^{exp} , η_2^{exp}), так и фазовый состав целевых продуктов. Наблюдаемая корреляция экспериментальной зависимости скорости горения (U_r) и расчетной адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) от количества добавки (α) соответствует представлениям теории горения. Прослеживается также корреляция экспериментальной зависимости диспергирования η_2^{exp} и расчетной η_2^{calc} от α . Известно, что величина диспергирования связана с характеристиками горения соотношением

$$\eta_2^{exp} \sim aT_r/P, \quad (3)$$

где a — суммарная концентрация газообразных продуктов синтеза, T_r — температура горения, P — давление в реакторе.

Связь полноты выхода целевого продукта в слиток с температурой горения имеет вид

$$\eta_1^{exp} \sim \exp[-E/(RT)], \quad (4)$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная.

Расчетная адиабатическая температура (см. рис. 1) растет при изменении α от 0 до 12,5 %. На этом же участке наблюдается повышение η_1^{exp} , что соответствует приведенной формуле (4). Однако следует отметить, что при увеличении α одновременно с температурой горения растет доля оксидной фазы в исходной смеси. При $\alpha > 12,5$ % величина $T_{ад}$ выходит на плато, а содержание оксидной фазы в исходной смеси продолжает увеличиваться, что приводит в итоге к падению η_1^{exp} .

Исходя из полученных результатов по выходу целевого продукта и фазовому составу слитка следует, что оптимальное количество энергетической добавки для получения максимального количества фазы Nb_2AlC составляет 15 %.

Выводы

1. Термодинамические расчеты и экспериментальные результаты горения в системе $3Nb_2O_5$ — $13Al$ — $3C + \alpha(3CaO_2$ — $2Al)$ показали, что содержание энергетической добавки существенно влияет на закономерности синтеза и состав конечных продуктов.

2. Установлены оптимальные условия синтеза материала, обеспечивающие максимальный выход MAX-фазы Nb_2AlC в составе слитка.

3. Показано, что наибольшее содержание (67 %) фазы Nb_2AlC достигается при введении в исходную шихту 15 % энергетической добавки CaO_2 —Al.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley VCH, 2013.
2. Barsoum M.W., El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials. *Amer. Sci.* 2001. Vol. 89. P. 336—345.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P.195—227.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2014. Vol. 92. No. 3. P. 20—27.

5. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solid.* 2011. Vol. 59. P. 2238—2257.
6. Rahman M.A., Rahaman M.Z. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications: Review article. *Amer. J. Modern Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75—91.
7. Schuster J.C., Nowotny H. Investigations of the ternary systems (Zr, Hf, Nb, Ta)—Al—C and studies on complex carbides. *Z. Metallkd.* 1980. Bd. 71. S. 341—346.
8. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and mechanical properties of Nb₂AlC and (Ti,Nb)₂AlC. *J. Alloys and Compd.* 2002. Vol. 347. No. 1. P. 271—278.
9. Zhang W., Travitzky N., Hu C.F., Zhou Y.C., Greil P. Reactive hot pressing and properties of Nb₂AlC. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. P. 2396—2399.
10. Scabarozzi T.H., Roche J., Rosenfeld A., Lim S.H., Salamanca-Riba L., Yong G., Takeuchi I., Barsoum M.W., Hettlinger J.D., Lofland S.E. Synthesis and characterization of Nb₂AlC thin films. *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 517. P. 2920—2923.
11. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. Chernogolovka: ISMAN, 2001.
12. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 12. P. 1779—1786.
13. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239.
14. Łopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 12. P. 3051—3053.
15. Zhu C., Zhu J., Wu H., Lin H. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles. *Rare Metals.* 2015. Vol. 34. No. 2. P. 107—110.
16. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti—Si—C system: A crystallochemical study. *Int. J. of SHS.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 217—221.
17. Yeh C.L., Kuo C.W. An investigation on formation of Nb₂AlC by combustion synthesis of Nb₂O₅—Al—Al₄C₃ powder compacts. *J. Alloys and Compd.* 2010. Vol. 496. P. 566—571.
18. Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti₃SiC₂ и Nb₂AlC. *Вестник Томского гос. ун-та. Химия.* 2015. No. 1. С. 33—38.
19. Radischevsky V.L., Lepakova O.K., Afanasiev N.I. Synthesis, structure and properties of Ti₃SiC₂ and Nb₂AlC MAX-phases. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo universiteta. Khimija.* 2015. No. 1. С. 33—38 (In Russ.).
20. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr₂AlC. *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 3. P. 271—277.
21. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Kovalev I.D. Cast ceramics by metallothermic SHS under elevated argon pressure. *Int. J. of SHS.* 2017. Vol. 26. No. 1. P. 60—64.
22. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *Int. J. of SHS.* 1995. Vol. 4. No. 4. P. 351—362.
23. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Kohlenstoff-haltige ternäre Phasen (Nb₃Al₂C und Ta₃Al₂C). *Monatsh. Chem.* 1963. Vol. 94. P. 332—333.
24. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Phasen mit Aufgefüllter β-Manganstruktur. *Monatsh. Chem.* 1963. Bd. 94. S. 672—676.
25. Gusev A.I. Phase equilibria in M—X—X' and M—Al—X ternary systems (M = transition metal; X, X' — B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. No. 5. P. 379—419.
26. Hu C., Li F., He L., Liu M., Zhang J., Wang J., Bao Y., Wang J., Zhou Y. In situ reaction synthesis, electrical and thermal, and mechanical properties of Nb₄AlC₃. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 7. P. 2258—2263.