

УДК 541.124

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МОНОФАЗНЫХ МАХ-ФАЗ Ti_3SiC_2 И Ti_3AlC_2 В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

М. А. Корчагин^{1,2}, А. И. Гаврилов¹, И. В. Гришина², Д. В. Дудина^{1,3},
А. В. Ухина¹, Б. Б. Бохонов¹, Н. З. Ляхов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

²Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, 630102 Новосибирск

³Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

С использованием предварительной механической активации (МА) исходных смесей порошковых реагентов в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице и последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены монофазные МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 . Приведены результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследования продуктов МА и СВС.

Ключевые слова: МАХ-фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация.

DOI 10.15372/FGV20220105

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы представляют собой сложные карбиды и нитриды переходных металлов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$. Символ M в формуле соответствует переходному d -металлу, A — элементу групп IIIA–VIA (Al, Si, Ge, Sn, Pb), X — атому углерода или азота. Индекс n может принимать значения 1, 2 или 3. В отдельных случаях он равен 4, 5 или 6. Всего к семейству МАХ-фаз относится более 60 индивидуальных соединений, в частности Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Ti_4AlN_3 и др. [1]. МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой P_6/mmc и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов групп IIIA–VIA.

Интерес к подобным соединениям обусловлен необычной комбинацией их физико-химических свойств, связанных со слоистостью кристаллической структуры. Как следствие, частицы МАХ-фаз имеют выраженное наноламинатное строение, и это позволяет рассматривать МАХ-фазы как слоистые нанокомпозиты — наноламинаты. Характеристический

размер слоя зависит от индекса n и может варьироваться в диапазоне от $0.6 \div 0.8$ нм (при $n = 1$) до $1.1 \div 1.2$ нм (при $n = 3$) и до 2.1 нм (при $n = 6$) [1–5].

Наноламинатное строение дает возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать частицы МАХ-фаз. Характер деформации нетипичен для керамики и в основном проявляется через расслаивание, изгиб и сминание частиц. Это придает МАХ-фазам способность эффективно рассеивать энергию механического разрушения и локализовывать повреждения на наноразмерных элементах структуры без макроскопического разрушения. При исследовании циклических нагрузжений обнаружено явление гистерезиса на кривых напряжение — деформация [6].

В то же время, как и большинство тугоплавких карбидов и нитридов, МАХ-фазы проявляют хорошую химическую стойкость и сохраняют стабильность при высоких температурах, значительно превосходя по этим показателям металлы и сплавы [5]. В целом, по комплексу эксплуатационных характеристик МАХ-фазы лучше других материалов подходят для работы в жестких условиях, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред, ударных механических

и термических процессов.

В последнее время МАХ-фазы используются для получения графеноподобных фаз (МХепе-фазы), которые считаются перспективными для создания суперконденсаторов [7–9]. Их получают селективным вытравливанием непереходного элемента из МАХ-фаз с последующей ультразвуковой обработкой. Наиболее доступными для получения МХепе-фаз оказались соединения, содержащие алюминий. Поэтому количество известных двумерных МХепе-фаз невелико [6, 9].

В системах Ti—Si—C и Ti—Al—C известны МАХ-фазы составов Ti_3SiC_2 , Ti_4SiC_3 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Для получения этих материалов применяют различные варианты высокотемпературного синтеза, включая печной синтез [10–13], горячее прессование [14, 15], искровое плазменное спекание [16–22], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [23–28], механохимический синтез [29].

Недавно был предложен новый подход к синтезу МАХ-фаз в системе Ti—Si—C, основанный на высокотемпературном восстановлении оксидов титана карбидом кремния (SiC) в условиях вакуума [10, 31]. Однако для реализации данного метода необходимо высокотемпературное оборудование, так как синтез включает в себя длительную изотермическую выдержку исходной шихты при температуре $1\,380 \div 1\,600$ °C в вакууме.

Очевидно, что наиболее перспективной технологией получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который практически не требует затрат электроэнергии и обладает высокой производительностью [31, 32]. В частности, методом СВС из элементов были синтезированы МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и Ti_3SiC_2 [23–28].

Основная проблема при синтезе Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 состоит в сложности получения однофазного материала. Практически всегда в составе продуктов присутствуют дополнительные примесные фазы (карбиды, силициды, алюминиды и др.), массовое содержание которых может составлять от 10 до 20 %. В некоторых случаях в результате дополнительного высокотемпературного отжига продуктов синтеза удается снизить содержание примесных фаз до $1 \div 2$ % [10].

В [33] в результате отжига в вакууме при температуре 1 673 К в течение 4 ч СВС-

продукта, состоящего из Ti_3SiC_2 , TiC и $TiSi_2$, удалось получить монофазный карбосилицид титана. Но это существенно усложняет технологию и увеличивает энергозатраты.

Возможно, что в некоторых случаях присутствие в конечных МАХ-фазах частиц карбида титана (TiC), особенно мелкодисперсных, будет положительно сказываться на механических свойствах керамики. Но при использовании МАХ-фаз в качестве прекурсоров для получения графеноподобных МХепе-фаз состава Ti_3C_2 присутствие примесных фаз нежелательно.

Очевидно, что основные причины неоднофазности синтезированных Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 заключаются в многостадийности взаимодействия реагентов, когда на промежуточных стадиях образуются термодинамически устойчивые соединения, например TiC, SiC, алюминиды и силициды титана. При исследовании динамики фазовых превращений с использованием времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии [34, 35] установлено, что образование МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 при СВС происходит поэтапно. На первом этапе в ведущей зоне волны СВС титан реагирует с сажей с образованием карбида титана. В результате этой реакции температура образца повышается до $1\,700 \div 2\,000$ °C. Это приводит к образованию расплавов Ti—Al в зоне догорания первой системы и Ti—Si во второй системе. Зерна TiC растворяются в этой жидкой фазе с последующим образованием МАХ-фаз. Оптимальные температуры кристаллизации на этой стадии $1\,350 \div 1\,500$ °C. При дальнейшем охлаждении образца часть оставшихся зерен карбида титана не успевает раствориться и остается в конечных продуктах в виде примеси.

Кроме этого, еще одной причиной немонофазности образующихся МАХ-фаз могут выступать локальные нарушения стехиометрического состава в традиционных исходных порошковых смесях реагентов. Это особенно существенно будет сказываться на процессах СВС из-за их быстротечности.

Для снижения влияния этих факторов на фазовый состав конечных продуктов синтеза во многих работах стали использовать предварительную механическую активацию (МА) исходных реакционных смесей, особенно при синтезе МАХ-фаз в режиме СВС [23–28]. Известно, что в результате МА происходит значительное диспергирование реагентов, многократно

увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений. Кроме того, уже на самых ранних этапах активации начинается разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах порошков, которые являются значительным диффузионным барьером для начала взаимодействия. Это особенно существенно для составов, содержащих алюминий [36].

Все эти факторы значительно увеличивают реакционную способность компонентов смеси. И что особенно важно для процессов СВС, они снижают температуру начала химического взаимодействия реагентов, в некоторых экзотермических составах — на сотни градусов [31, 36, 37].

Однако практически во всех работах время предварительной МА составляет от 1 [28] до $8 \div 9.5$ ч [21, 26] и даже до 24 ч [25]. Это обусловлено низкой энергонапряженностью используемых мельниц и активаторов. При таких больших временах МА конечные продукты могут загрязняться железом, образующимся за счет абразивного износа барабанов и шаров мельницы.

Целью данной работы является разработка способа получения методом СВС монофазных МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 при использовании предварительной МА смесей исходных реагентов в более энергонапряженной планетарной шаровой мельнице АГО-2.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления исходных реакционных смесей использовались титан марки ПТОМ-2 (98.87 % Ti), алюминий марки ПА-4 (98 % Al), сажа марки ПМ-15ТС (99.1 % C) и дробленый полупроводниковый кремний марки КР-1. Сажу предварительно отжигали в форвакууме при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Механическую активацию исходных реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [38]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см^3 . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м/с^2 (40g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой средой.

Время МА изменялось от 1 до 5 мин с шагом в 1 мин.

СВС проводился в проточном реакторе объемом 6.6 л. Схема и описание этого реактора приведены в [39].

Реакционные МА-смеси с небольшим уплотнением (до относительной плотности $0.35 \div 0.4$) загружали в горизонтально расположенный контейнер размерами $15 \times 15 \times 50$ мм из графитовой бумаги толщиной 0.3 мм. Контейнер закреплялся в держателе образца. Масса образца $18 \div 20$ г.

Перед иницированием СВС реактор с образцом продувался аргоном. Во время реакции и до полного остывания продуктов в реактор постоянно подавался аргон с расходом 9.5 л/мин. Иницирование СВС осуществляли с помощью запального состава $V_4C + 4Ti$ (5 мин МА) массой 0.1 г, который поджигали нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Для измерения скорости и температуры горения использовались закрепленные на определенном расстоянии друг от друга вольфрам-ренийевые термопары ВР20/ВР5 диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар поступали на аналого-цифровой преобразователь ЛА 2USB-14 и далее на компьютер.

Реакционные смеси после МА и продукты СВС исследовались с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-4.0 и D8 ADVANCE (Bruker ASX GmbH) с использованием $Cu\ K\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на сканирующих микроскопах ТМ-1000 и S-3400N (Hitachi) с приставкой для энергодисперсионного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение Ti_3AlC_2

Исходя из литературных данных и результатов предварительных экспериментов выбран следующий состав исходных смесей: $2Ti + 1.1Al + C$. В результате исследования изменения морфологии активированных образцов на сканирующем электронном микроскопе установлено, что уже при времени МА 30 с происходит измельчение частиц алюминия и титана и начинается образование механокомпозигов. Вначале их немного и они очень неплотные. При увеличении времени МА количество

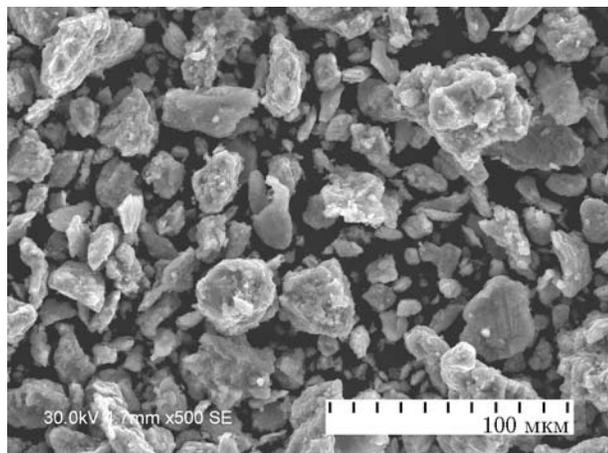


Рис. 1. Микрофотография механокомпозитов, образующихся в смеси состава $2\text{Ti} + 1.1\text{Al} + 1\text{C}$ в результате 2 мин МА

таких частиц растет. Как показано на рис. 1, форма и размеры механокомпозитов, образующихся в результате 2 мин МА, изменяются в широком диапазоне. Увеличение времени МА до 5 мин приводит к уменьшению доли самых мелких и самых крупных механокомпозитов. Они становятся более однородными по размерам и более плотными.

Установлено, что изменение морфологии продуктов МА сопровождается и изменением фазового состава механокомпозитов. Во-первых, уже на самых ранних стадиях активации снижается интенсивность линий титана и алюминия, увеличивается их ширина. При времени МА, превышающем 3 мин, на рентгенограммах, кроме линий Ti и Al , присутствуют и небольшие по интенсивности линии TiC , образующегося уже в барабанах мельницы. На рентгенограмме продуктов 5-минутной МА (рис. 2), кроме линий Ti и Al , уже присутствуют линии TiC и Ti_2AlC (карточка № 29-0095 [40]). Инициировать СВС в этих образцах не удалось.

Установлено, что получить монофазный Ti_3AlC_2 (карточка № 52-0875 [40]) в результате СВС удается только при 1 и 2 мин предварительной МА смеси исходных реагентов. На рис. 3 приведена рентгенограмма этого монофазного продукта СВС. При увеличении времени МА до 4 мин на рентгенограммах продуктов СВС, кроме линий Ti_3AlC_2 , присутствуют линии Ti_2AlC и карбида титана.

На рис. 4 приведена одна из термограмм СВС в образце исследуемого состава, активи-

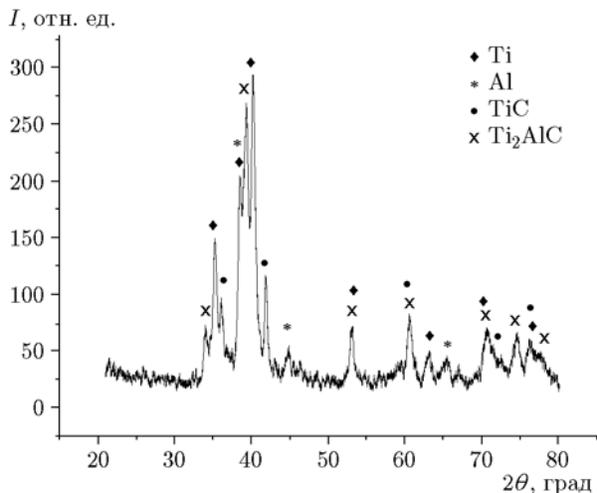


Рис. 2. Рентгенограмма образца состава $2\text{Ti} + 1.1\text{Al} + 1\text{C}$ после 5 мин МА

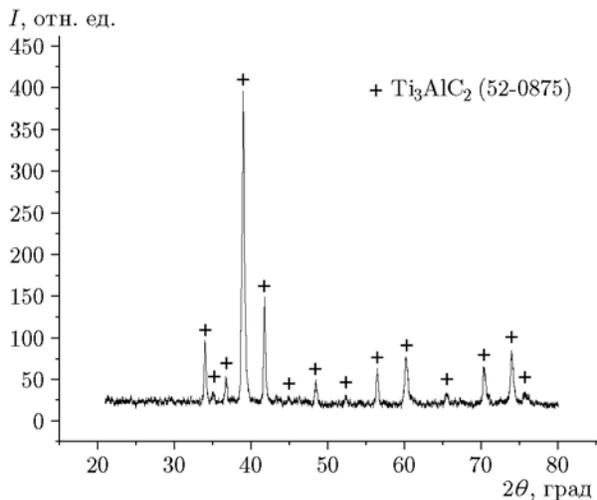


Рис. 3. Рентгенограмма продукта СВС состава Ti_3AlC_2

рованного в течение 1 мин. Характерной особенностью является очень резкое повышение температуры до 1760 ± 15 °С в ведущей зоне СВС, где происходит образование TiC [35]. Затем температура уменьшается примерно до 1500 °С и наблюдается протяженный участок догорания, где температура образца снижается очень длительное время. По данным [35] в этой зоне образуются расплав Ti—Al и МАХ-фаза.

При увеличении времени МА до $3 \div 4$ мин характер термограмм сохраняется, но немного снижается температура в ведущей зоне СВС ($\approx 1700 \pm 15$ °С) и в начале зоны догорания. Очевидно, что это снижение в первую очередь обусловлено частичным образованием карбида

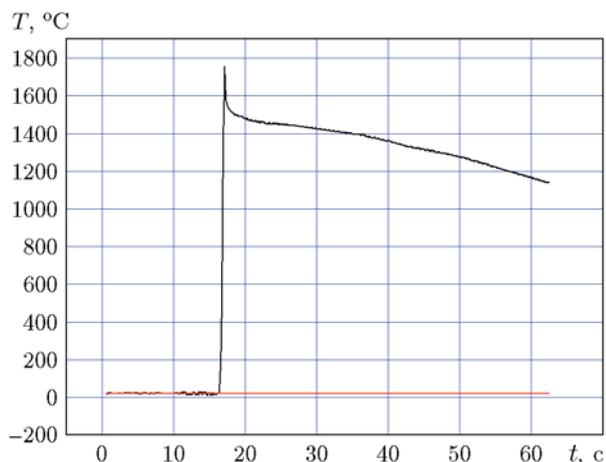


Рис. 4. Термограмма СВС в образцах состава $2\text{Ti} + 1.1\text{Al} + 1\text{C}$ после 1 мин МА:

нижняя прямая линия — запись комнатной температуры

титана уже в барабанах мельницы при указанном времени МА, что приводит к уменьшению содержания титана и углерода в механокомпозитах. Кроме того, образовавшийся TiC выступает при СВС как инертная добавка.

При увеличении времени МА скорость распространения волны СВС сначала увеличивается от 3.5 ± 0.5 мм/с (1 мин МА) до 6.1 ± 0.5 мм/с (3 мин МА), а после 4 мин МА снижается до 1.8 ± 0.5 мм/с.

Продукты СВС, состоящие из монофазного Ti_3AlC_2 , представляют собой очень прочный, хорошо проплавленный спек. На поверхности продуктов присутствует небольшой по толщине, рыхлый слой черного цвета. Этот поверхностный слой толщиной $0.5 \div 1$ мм удаляли, а очищенный спек дробили и исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА).

На рис. 5 приведена микрофотография поперечного скола продукта СВС, состоящего из монофазного Ti_3AlC_2 . Характерной особенностью макроструктуры продуктов является присутствие крупных пор сферической формы. Внутренняя поверхность этих пор состоит из оплавленных пластинчатых частиц Ti_3AlC_2 вытянутой формы. На участках скола за пределами пор хорошо видна более тонкая структура этих частиц в виде плотноупакованных пакетов тонких пластинок (рис. 6). Такая пластинчатая микроструктура является характерной особенностью всех МАХ-фаз [1–4].

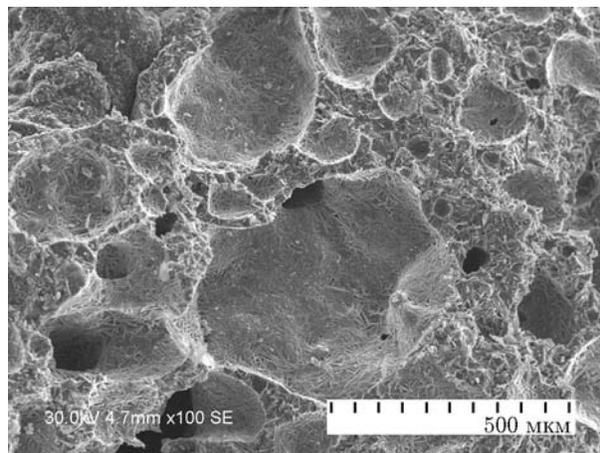


Рис. 5. Микроструктура поперечного скола продукта СВС с крупными порами

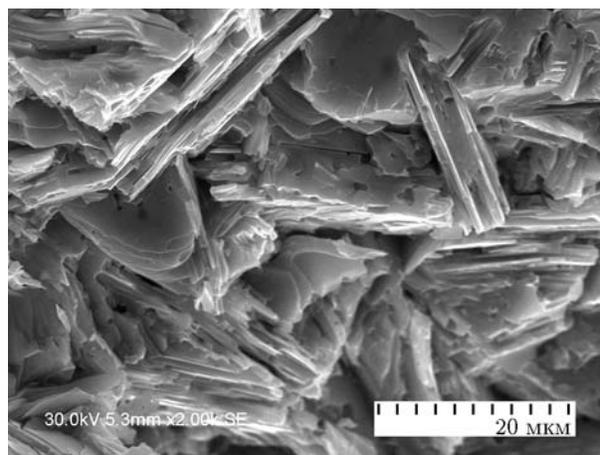


Рис. 6. Микроструктура поперечного скола продукта СВС за пределами крупных пор

Получение Ti_3SiC_2

Для получения силикокарбида титана, как правило, используют смеси порошков системы Ti-Si-C с различным соотношением реагентов [18, 22, 23, 33, 34 и др.]. Иногда одним из исходных реагентов является карбид кремния или карбид титана [11, 12, 14]. В проведенных экспериментах установлено, что при использовании рекомендованных соотношений исходных реагентов и традиционной технологии МА порошковых смесей в последующем процессе СВС не удается получить монофазную МАХ-фазу состава Ti_3SiC_2 . Обусловлено это тем, что уже в результате $1.5 \div 2$ мин МА порошковой смеси в барабанах мельницы начинается образование карбида титана. Продукты СВС из этих МА-смесей, кроме Ti_3SiC_2 , все-

гда содержат TiC. Поэтому использовали двухступенчатую процедуру МА исходных порошковых смесей для последующего СВС.

Впервые этот способ применили при получении методом СВС продуктов, состоящих из смеси монофазных TiC и WC [41]. Данный подход заключается в раздельной активации исходных смесей составов Ti + 1.1C и W + 1.1C при разной продолжительности МА. Затем определенные экспериментально навески двух указанных МА-смесей перемешивали в ступке и проводили СВС в аргоне.

Используя эти данные, исходную реакционную смесь разделили на две части. Первая часть состоит из смеси состава Ti + 1.1C. Время ее МА равно 1 мин. Во вторую часть вошли остальные компоненты исходной смеси с небольшими добавками сажи и алюминия: Ti + Si + 0.1C + 0.3Al. В работе [22] установлено, что небольшие добавки алюминия в исходную реакционную смесь способствуют получению более монофазного продукта состава Ti_3SiC_2 и снижению содержания карбида и силицидов титана. Время МА второго состава должно быть не более 2 ÷ 3 мин. Приготовленные таким образом МА-смеси затем смешивались в определенной пропорции. Экспериментально установлено, что содержание первого состава (Ti + 1C; 1 мин МА) в образце для последующего СВС должно составлять 32 ÷ 35 %, остальное — второй состав.

Полученную смесь перемешивали в фарфоровой ступке 5 мин, затем проводили СВС в аргоне. Микрофотография полученной двухкомпонентной смеси представлена на рис. 7.

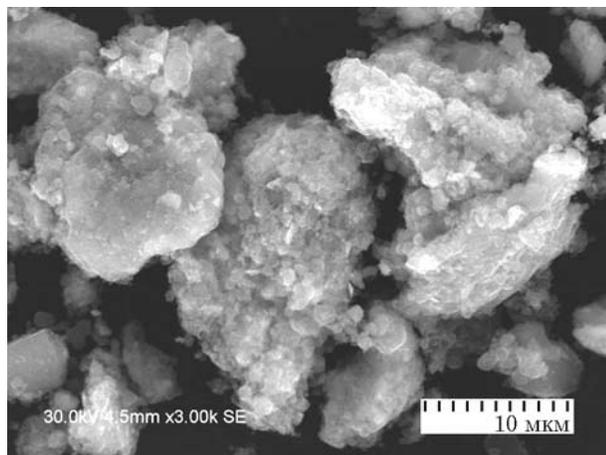


Рис. 7. Микрофотография двухкомпонентной МА реакционной смеси для получения Ti_3SiC_2

Так как время активации обеих частей смеси было небольшим, образец в основном состоит из неплотных агломератов измельченных частиц исходных реагентов. Более плотных механокомпозиатов очень мало.

Используя эту методику, удалось получить продукт СВС, состоящий только из Ti_3SiC_2 (карточка № 74-0310 [40]). Рентгенограмма этого продукта СВС приведена на рис. 8.

Термограмма СВС в смесях, содержащих алюминий, аналогична термограмме для Ti_3AlC_2 (см. рис. 4). Но максимальная температура в ведущей зоне горения в случае получения Ti_3SiC_2 немного выше (1860 ± 20 °C).

Следует отметить, что на рентгенограммах этого продукта линии Al отсутствуют. Но на энергодисперсионных спектрах слабые по интенсивности линии алюминия присутствуют. Это может свидетельствовать о том, что при температурах, развивающихся в ведущей зоне волны СВС и в зоне догорания, основная часть алюминия испаряется, а часть атомов алюминия встраивается в межслоевые прослойки кремния в кристаллической структуре Ti_3SiC_2 . Испарившийся алюминий конденсируется на поверхности сгоревших образцов в виде рыхлого слоя белого цвета. Состоит он из оксида алюминия. Поверхностный слой удаляли, а очищенную основную часть продукта использовали для последующего исследования методами РФА и сканирующей микроскопии. Поскольку продукты СВС состоят из хорошо проплавленного пористого и очень прочного спека,

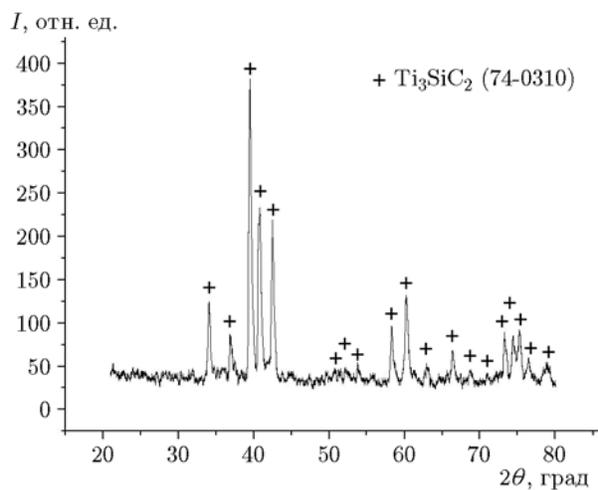


Рис. 8. Рентгенограмма монофазного продукта СВС состава Ti_3SiC_2

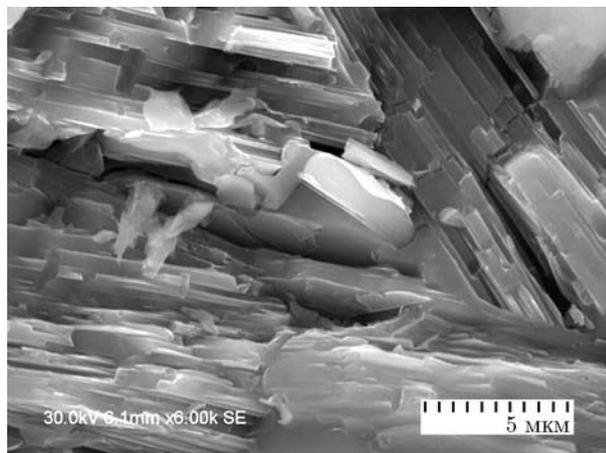


Рис. 9. Микрофотография поперечного скола Ti_3SiC_2

приготовить из них образцы для РФА удалось только с использованием дробления в металлической ступке и последующего отсева на фракции.

На рис. 9 приведена микрофотография поперечного скола продукта СВС, состоящего из монофазного Ti_3SiC_2 . Видно, что продукты СВС состоят из плотноупакованных пакетов тонких кристаллов пластинчатой формы.

ВЫВОДЫ

Путем проведения СВС порошковых смесей, предварительно подвергнутых кратковременной механической активации в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице, получены монофазные МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 .

Для получения Ti_3SiC_2 использована методика, основанная на разделении исходной реакционной смеси на две части, которые активируются в течение разного времени. Затем обе части смешиваются в определенном соотношении и проводится процесс СВС.

Установлено, что небольшие добавки алюминия в исходную реакционную смесь способствуют получению монофазного продукта состава Ti_3SiC_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsoum M. W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. — Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
2. Barsoum M. W. The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. — 2000. — V. 28, N 1–4. — P. 201–281. — DOI: 10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
3. Sun Z. M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // Int. Mater. Rev. — 2011. — V. 56, N 3. — P. 143–166. — DOI: 10.1179/1743280410Y.0000000001.
4. Barsoum M. W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases // Annu. Rev. Mater. Res. — 2011. — V. 41. — P. 195–227. — DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
5. Radovic M., Barsoum M. W. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2013. — V. 92, N 3. — P. 20–27.
6. Андриевский Р. А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // Успехи физ. наук. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 296–310. — DOI: 10.3367/UFNr.2016.09.037972.
7. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. — 2011. — V. 23, N 37. — P. 4248–4253. — DOI: 10.1002/adma.201102306.
8. Ковалев Д. Ю., Коновалихин С. В., Щукин А. С. Синтез и структура нанокристаллической МХен фазы Ti_3C_2 // Синтез и консолидация порошковых материалов: сб. тез. междунар. конф. (23–26 октября 2018 г., Черноголовка). — М.: Торус Пресс, 2018. — С. 342–346.
9. Kvashina T. S., Uvarov N. F., Korchagin M. A., Krutskiy Yu. L., Ukhina A. V. Synthesis of MXene Ti_3C_2 by selective etching of MAX-phase Ti_3AlC_2 // Mater. Today: Proc. — 2020. — V. 31, pt 3. — P. 592–594. — DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.107.
10. Истомин П. В., Надуткин А. В., Рябков Ю. И., Голдин Б. А. Получение Ti_3SiC_2 // Неорган. материалы. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 292–297.
11. Yang S., Sun Z. M., Hashimoto H., Abe T. Ti_3SiC_2 powder synthesis from Ti/Si/TiC powder mixtures // J. Alloys Compd. — 2003. — V. 358, N 1–2. — P. 168–172. — DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00039-2.
12. Kero I., Tegman R., Antti M.-L. Phase reactions associated with the formation of Ti_3SiC_2 from TiC/Si powders // Ceram. Int. — 2011. — V. 37, N 7. — P. 2615–2619. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.04.132.
13. Li H., Chen D., Zhou J., Zhao J. H., He L. H. Synthesis of Ti_3SiC_2 by pressureless sintering of the elemental powders in vacuum // Mater. Lett. — 2004. — V. 58, N 11. — P. 1741–1744. — DOI: 10.1016/j.matlet.2003.10.057.
14. Hwang S. S., Lee S. C., Han J. H., Lee D., Park S.-W. Machinability of Ti_3SiC_2 with layered structure synthesized by hot pressing mixture

- of TiC_x and Si powder // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — V. 32, N 12. — P. 3493–3500. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.021.
15. **Wang J., Li A.-J., Wang S.-M., Zeng H.-X.** Dependence of the microstructure and properties of TiC/Ti_3SiC_2 composites on extra C addition // *Ceram. Int.* — 2012. — V. 38, N 7. — P. 5967–5971. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.04.049.
 16. **Gao N. F., Li J. T., Zhang D., Miyamoto Y.** Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2002. — V. 22, N 13. — P. 2365–2370. — DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00021-3.
 17. **Zhang J., Wu T., Wang L., Jiang W., Chen L.** Microstructure and properties of Ti_3SiC_2/SiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering // *Compos. Sci. Technol.* — 2008. — V. 68, N 2. — P. 499–505. — DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.06.006.
 18. **Abderrazak H., Turki F., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N.** Effect of the mechanical alloying on the Ti_3SiC_2 formation by spark plasma sintering from Ti/Si/C powders // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2012. — V. 35. — P. 163–169. — DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.05.011.
 19. **Zhou W., Mei B., Zhu J.** Fabrication of high-purity ternary carbide Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering (SPS) technique // *Ceram. Int.* — 2007. — V. 33, N 7. — P. 1399–1402. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.04.018.
 20. **Yang C., Jin S., Liang B., Liu G., Du-an L., Jia S.** Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled $3Ti/xAl/2C$ powder mixtures // *J. Alloy. Compd.* — 2009. — V. 472, N 1-2. — P. 79–83. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.031.
 21. **Yang C., Jin S. Z., Liang B. Y., Jia S. S.** Low-temperature synthesis of high-purity Ti_3AlC_2 by MA-SPS technique // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2009. — V. 29, N 1. — P. 181–185. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.035.
 22. **Zhu J., Mei B.** Effect of aluminum on synthesis of Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering (SPS) from elemental powders // *J. Mater. Synth. Process.* — 2002. — V. 10, N 6. — P. 353–358. — DOI: 10.1023/A:1023889920488.
 23. **El Saeed M. A., Deorsola F. A., Rashad R. M.** Optimization of the Ti_3SiC_2 MAX phase synthesis // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2012. — V. 35. — P. 127–131. — DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.05.001.
 24. **Istomin P., Nadutkin A., Grass V.** Fabrication of Ti_3SiC_2 -based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique // *Ceram. Int.* — 2013. — V. 39, N 4. — P. 3663–3667. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.196.
 25. **Zhou A., Wang Ch.-A., Ge Z., Wu L.** Preparation of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC by self-propagating high-temperature synthesis // *J. Mater. Sci. Lett.* — 2001. — V. 20, N 21. — P. 1971–1973. — DOI: 10.1023/A:1013147121618.
 26. **Ge Z., Chen K., Guo J., Zhou H., Ferreira J. M. F.** Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in Ti–Al–C system // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — V. 23, N 3. — P. 567–574. — DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00098-5.
 27. **Ковалев И. Д., Милосердов П. А., Горшков В. А., Ковалев Д. Ю.** Синтез МАХ-фазы Nb_2AlC методом СВС-металлургии // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* — 2019. — № 2. — С. 42–48. — DOI: 10.17073/1997-308X-2019-2-42-48.
 28. **Akhlaghi M., Tayebifard S. A., Salahi E., Shahedi Asl M., Schmidt G.** Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // *Ceram. Int.* — 2018. — V. 44, N 8. — P. 9671–9678. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.195.
 29. **Shahin N., Kazemi Sh., Heidarpour A.** Mechanochemical synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from elemental powder of Ti, Al and C // *Adv. Powder Technol.* — 2016. — V. 27, N 4. — P. 1775–1780. — DOI: 10.1016/j.apt.2016.06.008.
 30. **Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э., Богданова А. С.** Оптимизация карбосиликотермического синтеза МАХ-фазы Ti_4SiC_3 // *Неорган. материалы.* — 2018. — Т. 54, № 6. — С. 554–563.
 31. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
 32. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
 33. **Радишевский В. Л., Лепаква О. К., Афанасьев Н. И.** Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC // *Вестн. Том. гос. ун-та. Химия.* — 2015. — № 1. — С. 33–38. — DOI: 10.17223/24135542/1/5.
 34. **Вадченко С. Г., Сычев А. Е., Ковалев Д. Ю., Шукин А. С., Коновалихин С. В.** Особенности структурообразования в системе Ti–Si–C в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Рос. нанотехнологии.* — 2015. — Т. 10, № 1-2. — С. 61–65.
 35. **Bazhin P. M., Kovalev D. Yu., Luginina M. A., Averichev O. A.** Combustion of Ti–Al–C compacts in air and helium: A TRXRD study // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2016. — V. 25, N 1. — P. 30–34. — DOI: 10.3103/S1061386216010027.
 36. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86. — DOI: 10.15372/FGV20150509.
 37. **Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В.** Закономерности влияния предварительного механического активирования на

- реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2000. — № 6. — С. 61–67.
38. **А. с. № 975068 СССР.** Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
39. **Korchagin M. A., Dudina D. V., Gavrilov A. I., Vokhonov V. B., Bulina N. V., Panin A. V., Lyakhov N. Z.** Combustion of titanium-carbon black high-energy ball-milled mixtures in nitrogen: Formation of titanium carbonitrides at atmospheric pressure // *Materials*. — 2020. — V. 13, N 8. — P. 1810–1818. — DOI: 10.3390/ma13081810.
40. **International** Center for Diffraction Data (ICDD PDF-4). — 2011.
41. **Динамика** структурно-фазовых состояний и фундаментальные основы кумулятивного синтеза нанокompозитов / под ред. В. К. Кедринского, С. Г. Псахье. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. — 244 с. — (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 42).

Поступила в редакцию 26.03.2021.

Принята к публикации 21.04.2021.
