

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 621.762

**МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ :  
ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, МИКРОСТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

© 2022 г. М. А. Еремина<sup>а</sup>, \*, С. Ф. Ломаева<sup>а</sup>, В. В. Тарасов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

\*e-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 05.10.2021 г.

Исследованы композиты на основе  $Ti_5Si_3C_x$  с 10 об. %  $Ti_2AlC$ , полученные механическим сплавлением порошков Ti, Si, Al в жидком углеводороде и последующей термической обработкой. Установлено, что фаза карбосилицида формируется на базе силицида уже на стадии механического сплавления, а  $Ti_2AlC$  – при последующей термообработке. Показано, что при температуре 1300°C происходит спекание образца с формированием пористого (~13%) композита с плотностью  $3.75 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup> и твердостью  $10 \pm 1$  ГПа. Коэффициент сухого трения композита при фрикционных испытаниях с контртелом из сплава WC/6Co составляет около 0.55.

*Ключевые слова:* карбосилицид титана, МАХ фаза, композит, механическое сплавление, жидкий углеводород

DOI: 10.31857/S0015323022020036

**ВВЕДЕНИЕ**

Силициды и карбосилициды титана вызывают интерес исследователей благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам – низкой плотности, высокой температуре плавления, высокой стойкости к окислению и коррозионной стойкости, хорошей термостойкости [1–4]. Твердые монофазные образцы  $Ti_5Si_3$  и  $Ti_5Si_3C_x$  (твердый раствор углерода в  $Ti_5Si_3$ ) характеризуются высокой хрупкостью и невысокой прочностью при комнатной температуре. Для повышения прочности вводят различные добавки металлов (Nb, Cr, Cu, Al) или получают композиты, например, с интерметаллидами Ti–Al и фазой  $Ti_2AlC$  [5–9].

Добавка алюминия в богатую кремнием систему Ti–Si–C дает возможность получить композиты на основе  $Ti_5Si_3C_x$  как с интерметаллидами TiAl и  $Ti_3Al$ , так и с МАХ фазой на основе  $Ti_3SiC_2$  [5–7, 10–13]. Синтезу и исследованию свойств композитов на основе  $Ti_5Si_3C_x/Ti_3SiC_2$  посвящены работы [1, 11–15]. Введение алюминия способствует более эффективному и быстрому формированию МАХ фазы в системе Ti–Si–C за счет замещения кремния на алюминий [12, 15–19]. Формирование  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  термодинамически выгоднее, чем формирование  $Ti_2AlC$  [19, 20]. Вместе с этим формирование последнего происходит при более низких температурах.

В литературе мало данных по получению и исследованию свойств композитов системы  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ , что может объясняться особенностями их синтеза. В [21] композит  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  получен при спекании смеси порошков  $(3Ti-Al)/15\% SiC$ . Образование  $Ti_5Si_3C_x$  происходит при температурах выше 1100°C, а окончательный двухфазный композит формируется при температуре 1400°C (1 ч). Появление  $Ti_2AlC$  обусловлено взаимодействием интерметаллида  $Ti_3Al$  с углеродом, высвободившимся на предыдущих стадиях синтеза. Поскольку МАХ-фазы имеют очень узкие области гомогенности по содержанию углерода, то, вероятно, для получения двухкомпонентной системы  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  необходимо достаточно точно попасть в область концентраций по углероду, так, чтобы последнего было недостаточно для формирования карбида титана и  $Ti_3(Si,Al)C_2$ , и достаточно для образования  $Ti_2AlC$ .

Наиболее простым вариантом получения композитов на основе  $Ti_5Si_3$  является механическое сплавление (МС) – фаза силицида может быть получена МС порошков титана и кремния [22].  $Ti_5Si_3C_x$  можно синтезировать при МС порошков титана и кремния в присутствии графита, активированного угля, сажи,  $Ti_5Si_3H_x$  и  $Ti_5Si_3N_x$  – в присутствии водород- или азотсодержащих соединений или газов [23–25].

Проведенные в [26] исследования показывают, что  $Ti_5Si_3C_x$  может быть достаточно легко получен при МС порошков титана и кремния в среде жидкого углеводорода. В этом случае в первую очередь формируются водородсодержащие фазы (гидриды, карбогидриды), концентрация углерода в порошке увеличивается постепенно, в отличие от МС в среде инертного газа с использованием твердого источника углерода. В [27] показано, что МС порошков титана и алюминия в присутствии жидкого углеводорода с последующим отжигом при  $900^\circ C$  также позволяет получить МАХ-фазу, то есть углерода, поступающего из среды измельчения, достаточно для синтеза  $Ti_2AlC$ .

При МС  $Ti_5Si_3C_x$  и МАХ-фаз, как правило, формируется некоторая доля карбида титана [26]. Известно, что добавка алюминия помимо легирования фазы  $Ti_3SiC_2$  позволяет снизить долю карбида титана, являющегося нежелательной примесью. На основании литературных данных и полученных ранее результатов можно с достаточной уверенностью предполагать, что в условиях, реализованных в работе [26], в тройной системе  $Ti-Si-Al$  при МС в углеводороде будет формироваться фаза  $Ti_5Si_3$ , а аккумулированный системой углерод при термической обработке будет преимущественно расходоваться на формирование карбидов системы  $Ti-Al$  ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC$ ).

Целью работы является исследование фазового состава, микроструктуры и свойств композитов  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ , полученных методом механического сплавления порошков титана, кремния и алюминия в жидкой углеводородной среде и последующего спекания при термической обработке.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Механическое сплавление порошков проводили в шаровой планетарной мельнице “Fritsch P-7” при скорости вращения  $\sim 700$  об./мин в течение 3.5 ч. Измельчающие контейнеры объемом  $45\text{ см}^3$  и 20 шаров диаметром 8 мм изготовлены из закаленной стали (С–1 мас. %, Сг–1.5 мас. %). Использовали порошки титана (99.02 мас. %), алюминия (99.0 мас. %) и кремния (98.8 мас. %), взятые в атомной пропорции  $Ti : Si : Al = 60 : 30 : 10$ . Контейнеры заполняли петролейным эфиром (ч. д. а.).

Термический и термогравиметрический анализ проводили на анализаторе STA 8000 в атмосфере проточного аргона при скорости нагревания  $20^\circ C/\text{мин}$ . Отжиги порошков проводили в атмосфере аргона, выбор режимов определялся следующим: при  $900^\circ C$  (1 ч) формируется  $Ti_5Si_3C_x$  [26], при  $1000^\circ C$  (4 ч) наиболее полно образуется  $Ti_2AlC$  [28], при  $1300^\circ C$  порошки спекаются [29],

небольшое время последнего отжига (5 мин) выбрано, чтобы исключить возможный распад  $Ti_2AlC$ .

Анализ фазового состава композита проводили с использованием рентгеновского дифрактометра MiniFlex (Rigaku) в  $CoK_\alpha$ -излучении в интервале углов от  $5^\circ$  до  $140^\circ$ . Микроструктурное состояние и химический состав композита анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Thermo Fisher Scientific (FEI) Quattro S с приставкой для энергодисперсионного анализа. Содержание углерода в порошках оценивали на анализаторе Метавак-CS. Анализ химического состава поверхности проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЭС-2401 в  $AlK_\alpha$ -излучении. Спектры калибровали по пику  $Au\ 4f_{7/2}$  с энергией связи  $84.0\text{ эВ}$ . Точность определения положения пиков –  $0.2\text{ эВ}$ .

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием с помощью весов CE 224-C (Сартогосм) с приставкой YDK03 (Sartorius). Твердость по Виккерсу оценивали на ПМТ-3 при нагрузке  $0.98\text{ Н}$  по 10 измерениям, каждое в течение 10 с. Фрикционные характеристики фиксировали на вибрационном модуле машины трения Optimol SRV III Test System. Схема испытаний: возвратно-поступательное движение шарика диаметром  $9.6\text{ мм}$  (сплав WC/6 мас. % Со) по плоской поверхности композита в режиме сухого трения. Рабочая нагрузка –  $10\text{ Н}$ , амплитуда колебаний шарика –  $3\text{ мм}$ , частота –  $10\text{ Гц}$  ( $0.02\text{ м/с}$ ), время испытаний –  $10\text{ мин}$ . Температура окружающей среды – комнатная.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дифрактограмма МС-порошка, на которой присутствуют широкие пики, характерные для фазы твердого раствора углерода и водорода в титане  $Ti(C,H)$  и фазы гидрида  $TiH_2$ . Сохраняются линии Al и Si, что обусловлено относительно небольшим временем МС. По виду дифрактограммы можно говорить о формировании разупорядоченной фазы  $Ti_5Si_3$ . Это вполне объяснимо с точки зрения термодинамики. В системе  $Ti-Si-Al-C$  наименьшую энтальпию образования имеет фаза  $Ti_5Si_3C_x$  (твердого раствора внедрения углерода в силициде  $Ti_5Si_3$ ) – от  $-510$  до  $-579\text{ кДж/моль}$  в зависимости от содержания углерода [5, 30, 31]. Наиболее близка к ней энтальпия формирования  $Ti_3SiC_2$ . Для фаз  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC$ ,  $TiC$  энтальпии формирования находятся в интервале от  $-427$  до  $-209\text{ кДж/моль}$  [5, 20, 32, 33]. Кроме того, формирование  $Ti_5Si_3C_x$  не требует присутствия большой доли углерода на начальных этапах сплавления, поскольку это твердый раствор углерода в  $Ti_5Si_3$ . Для формиро-

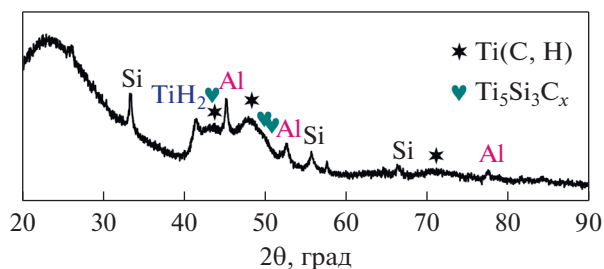


Рис. 1. Дифрактограмма МС-порошка.

вания 100%  $Ti_5Si_3C_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) требуется от 0 до 4 мас. % С,  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$  – около 12 мас. % С,  $Ti_2AlC$  – до 9 мас. % С. По результатам анализа в составе полученного порошка содержится  $1.9 \pm \pm 0.1$  мас. % углерода.

Результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА и ТГА соответственно) показаны на рис. 2. Небольшие эндотермические эффекты на кривой ДТА в интервале 400–850°C обусловлены выходом водорода и распадом водородсодержащих фаз. Твердый раствор водорода и углерода в титане (метастабильный карбогидрид титана)  $Ti(C, H)$  и гидрид титана  $TiH_2$  теряют большую часть водорода в интервале температур от 400 до 900°C [34]. Также при температурах выше 635°C может протекать экзотермический процесс формирования интерметаллидов  $Ti-Al$  и МАХ-фазы. Других выраженных фазовых превращений в исследованном интервале температур не наблюдается, что обусловлено появлением термически стабильных зародышей основной фазы  $Ti_5Si_3C_x$  еще в процессе МС. При температуре около 550°C начинается окисление порошка в ячейке ДТА – наблюдается увеличение массы с ростом температуры.

Данные рентгеновской дифракции (рис. 3) свидетельствуют о том, что в процессе отжига порошка в аргоне при 900–1300°C образуются  $Ti_5Si_3C_x$  и 8–10 об. % МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ . После отжига при 900 и 1000°C образцы остаются в виде порошка, а отжиг при 1300°C приводит к спеканию порошка и формированию объемного композита.

Доля алюминия, заложенная изначально, должна обеспечить формирование до 35 об. %  $Ti_2AlC$ , но образуется только 10 об. % (табл. 1). Очевидно, что это можно объяснить только замещением части кремния на алюминий в фазе карбосилицида и формированием фазы  $Ti_5(Si, Al)_3C_x$ , поскольку параметры решетки  $Ti_2AlC$  соответствуют данным, приведенным в литературе [33]. Замещение кремния на алюминий в фазе  $Ti_5Si_3$  изучено в работах [5, 6]. Предельное растворение алюминия в фазе  $Ti_5(Si, Al)_3$  достигается для состава  $Ti_5Si_{1.8}Al_{1.2}$  [5]. При легировании алюминием параметры ре-

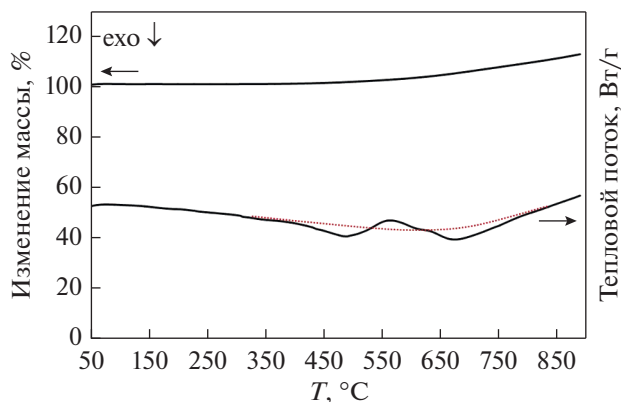


Рис. 2. ДТА и ТГА кривые МС-порошка.

шетки  $Ti_5Si_3$  одновременно увеличиваются до предельных значений  $a = 7.515$  и  $c = 5.205$  Å [5]. С учетом исходного элементного состава и вклада 10 об. % МАХ-фазы, расчет дает следующий приблизительный состав полученного карбосилицида –  $Ti_5Si_{2.8}Al_{0.6}C_x$ . Если бы речь шла о силициде титана  $Ti_5(Si, Al)_3$ , то для такой пропорции кремния и алюминия в решетке параметры  $a$  и  $c$  должны были быть близки 7.47 и 5.17 Å [5] соответственно.

Полученные в данной работе параметры после отжига при 1300°C равны 7.450 и 5.161 Å, то есть несколько меньше предполагаемых, что обусловлено присутствием в решетке фазы углерода и, возможно, азота [23, 31].

Азот, как и кислород, легко адсорбируется дисперсными титановыми порошками из окружающей атмосферы и не полностью удаляется при ва-

Таблица 1. Фазовый состав композита после отжигов

Фаза	Доля фазы, ±3 об. %/мас. %	Параметры решеток, ±0.001 Å	
		<i>a</i>	<i>c</i>
900°C, 1 ч			
$Ti_5Si_3C_x$	87/88	7.433	5.162
$Ti_2AlC$	10/9	3.052	13.559
$Al_2Ti^*$	3/3	–	–
1000°C, 4 ч			
$Ti_5Si_3C_x$	92/92	7.455	5.164
$Ti_2AlC$	8/8	3.060	13.655
1300°C, 5 мин			
$Ti_5Si_3C_x$	90/90	7.450	5.161
$Ti_2AlC$	10/10	3.047	13.661

\* Количество фазы недостаточно для корректного определения параметров решетки.

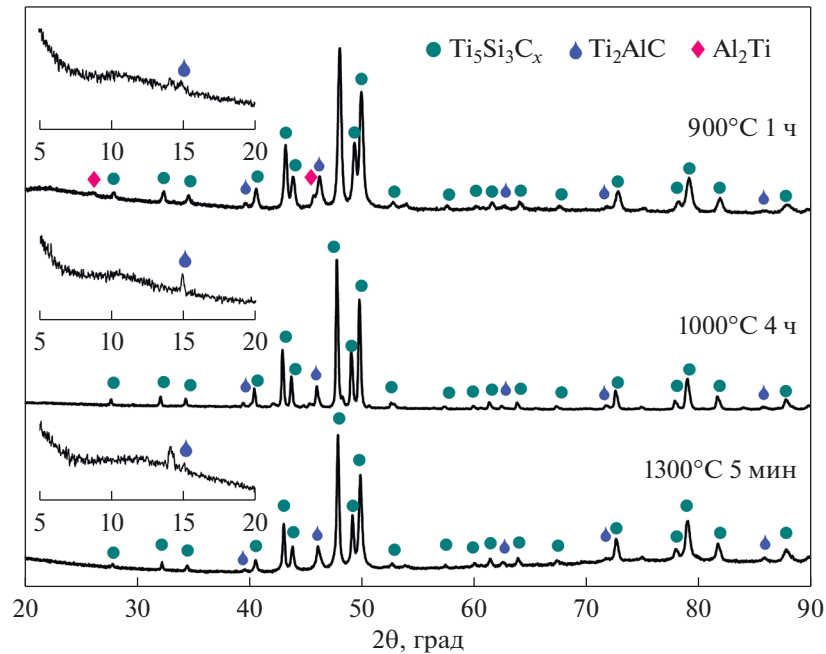


Рис. 3. Дифрактограммы композита после отжига.

кумировании перед отжигом. Энтальпия формирования нитридов титана ниже, чем карбидов, т.е. образование карбонитридов и нитридов термодинамически более выгодно.

Присутствие азота на поверхности частиц подтверждается методом РФЭС. На рис. 4 приведены  $C1s$ ,  $N1s$ ,  $O1s$ ,  $Ti2p$ ,  $Si2p$  и  $Al2p$  спектры спеченного композита.

Таким образом, МС-порошков титана, кремния и углерода в жидком углеводороде и последующие отжиги при 900 и 1000°C позволили получить порошковый композит, а отжиг при 1300°C – объемный композит  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ . По данным рентгеноструктурного анализа ~18% атомов кремния в решетке карбосилицида замещено алюминием.

Керметы системы  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  малоисследованны и анализ свойств полученного объемного композита представляет интерес. Были измерены плотность, твердость и фрикционные характеристики. Твердость композита –  $10 \pm 1$  ГПа. Формирования трещин в области отпечатков индентора не наблюдается. Фаза  $Ti_5Si_3$  по данным [35] имеет твердость до 12 ГПа. Плотность композита равна  $3.75 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>. Если взять значения плотностей для  $Ti_5Si_3$  (4.32 г/см<sup>3</sup>) и  $Ti_2AlC$  (3.99 г/см<sup>3</sup>), то теоретическая величина плотности такого композита должна составлять 4.29 г/см<sup>3</sup>, т.е. пористость близка к 13%.

На рис. 5а показаны результаты фрикционных испытаний. Начальный коэффициент трения ( $k_{тр}$ ) – 0.15, после 5-минутной приработки поверхностей стабилизируется на уровне около

0.55. По данным [36] коэффициент трения  $Ti_2AlC$  в паре с контртелом из  $Al_2O_3$  равен 0.62. Близкое значение коэффициента трения (до 0.6) получено для композита  $TiAl/Ti_2AlC$  в паре со стальным контртелом [37] при схемах и режимах испытаний, аналогичных нашим.

На оптических изображениях видно, что в процессе приработки происходит изнашивание поверхностей композита и твердосплавного шарика (рис. 5б, 5в). Высота изношенного сегмента шарика – 2–4 мкм, расчет проведен по формуле  $h = R - (R^2 - r^2)^{1/2}$ , где  $h$  – высота сегмента шарика,  $R$  – радиус шарика,  $r$  – радиус пятна износа.

СЭМ-изображения структуры композита показаны на рис. 6 и 7. На поверхности присутствуют поры (наиболее темные области). Размер отдельных пор достигает 40 мкм. На рис. 6а, 6б приведены изображения скола композита, которые показывают, что основной размер микроструктурных элементов – около 1–2 мкм, присутствуют включения размером несколько десятков нанометров. Химический состав матрицы композита соответствует карбосилициду титана  $Ti_5Si_{2.5}Al_{0.4}C_x$  (точка 2 на рис. 7а, табл. 2). Полученные атомные пропорции соответствуют замещению ~14% кремния в решетке карбосилицида на алюминий, что близко к данным рентгеноструктурного анализа. Некоторые области имеют слоистую структуру и обогащены алюминием (зона 1 на рис. 6б и табл. 2) и, скорее всего, соответствуют МАХ фазе. Присутствие небольшого количества железа (точки 2–5

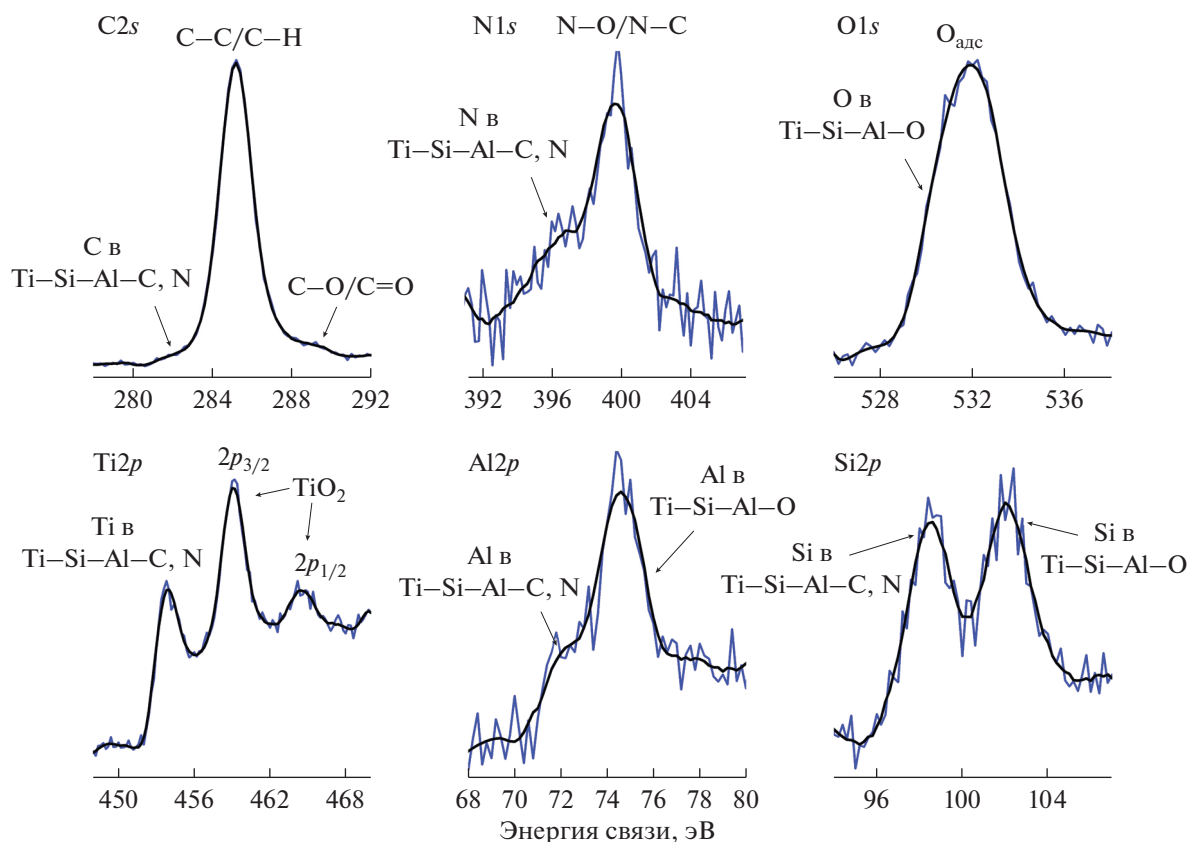


Рис. 4. РФЭ-спектры спеченного композита.

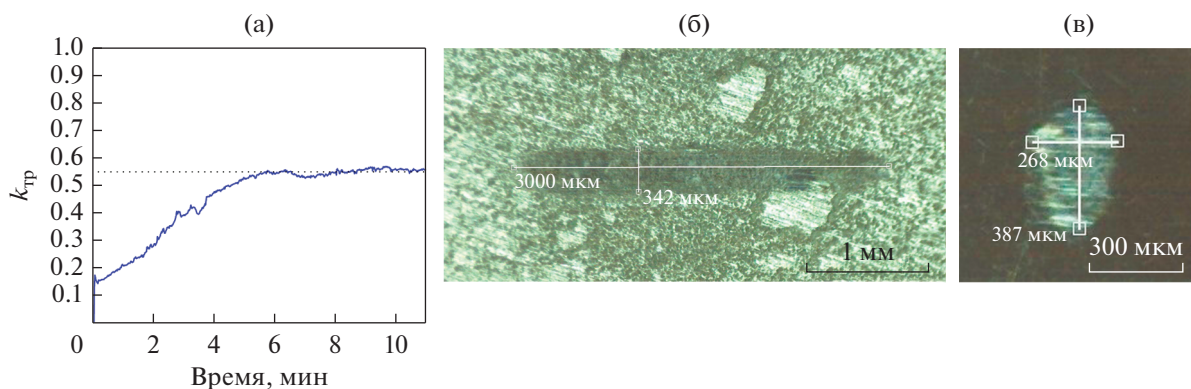


Рис. 5. Коэффициент трения в трибопаре композит/шарик из WC/6Co (а) и изображения контактных зон композита (б) и шарика после изнашивания (в).

на рис. 7, табл. 2) обусловлено загрязнением порошка в процессе МС.

На рис. 7а–7в приведены изображения структуры композита с дорожкой износа. На изношенной поверхности (рис. 7а, 7б) помимо титана, кремния и алюминия присутствуют вольфрам и кислород (зона 3 и точка 4, табл. 2). Поры в контактной зоне заполнены продуктами изнашивания, состоящими из частиц размером от 50 до

300 нм (рис. 7в, 7г). Продукты изнашивания по составу соответствуют материалам композита и контртела (рис. 7б, точка 4, табл. 2). Высокое содержание кислорода означает, что титан, кремний, алюминий, вольфрам и железо присутствуют в виде оксидов.

Участки поверхности между порами (точка 5) содержат значительно меньшее количество кислорода, для них характерно отсутствие вольфрама

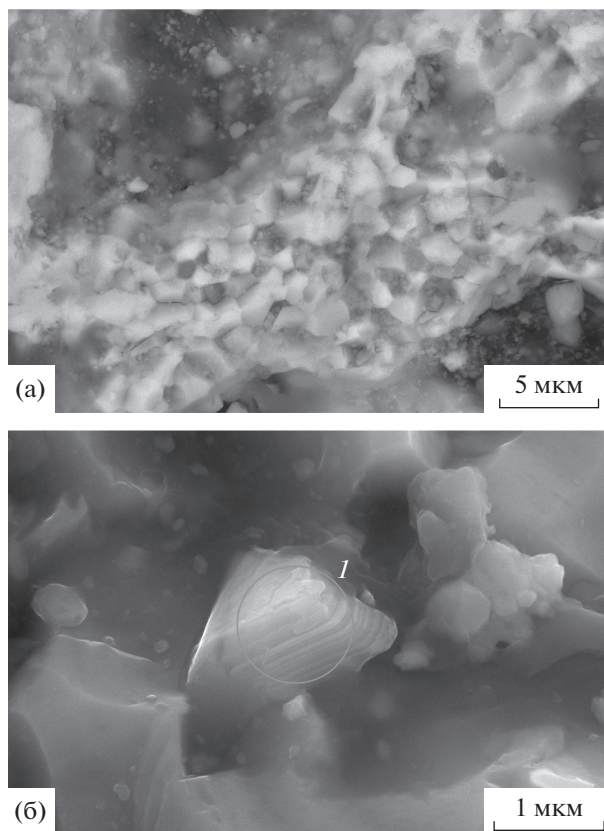


Рис. 6. СЭМ-изображения скола композита.

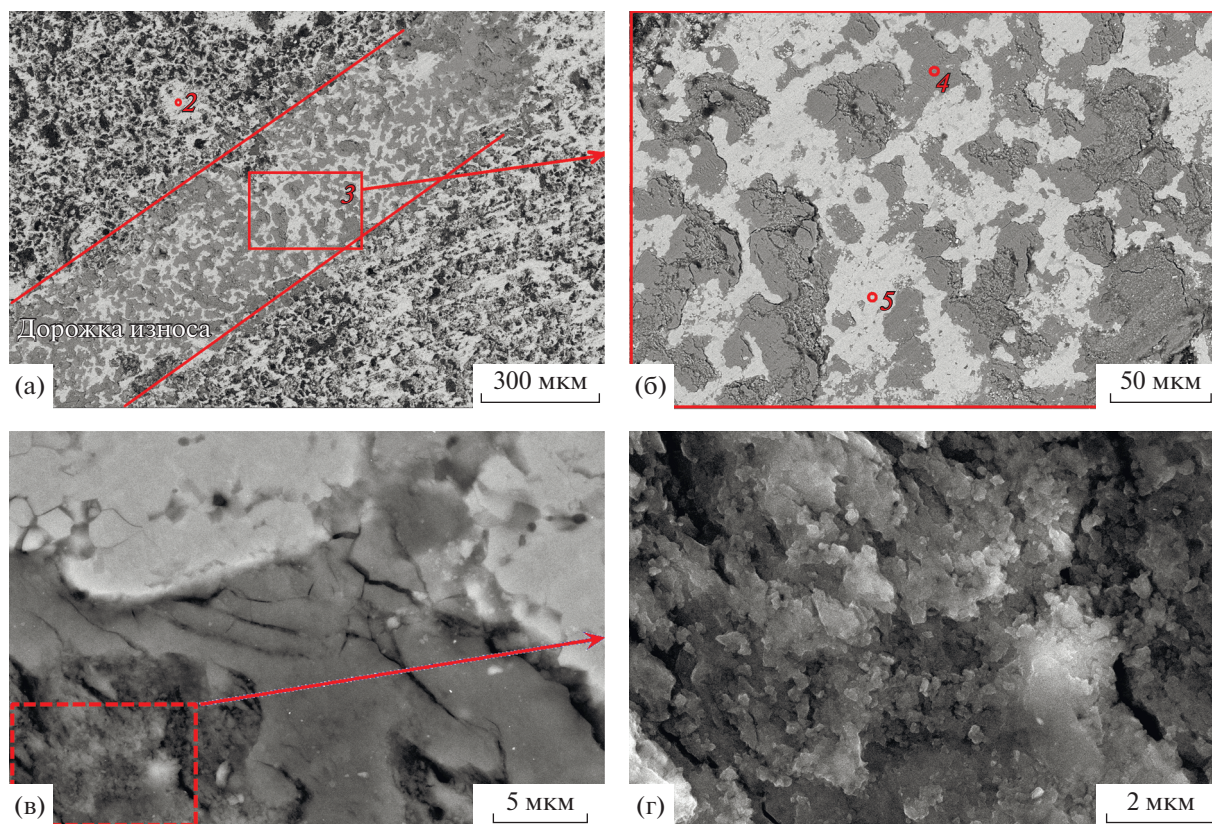


Рис. 7. СЭМ-изображения структуры композита после фрикционных испытаний: а – поверхность с дорожкой износа; б–г – дорожка износа при разных увеличениях.

**Таблица 2.** Результаты микроанализа поверхности композита (см. рис. 6 и 7)

Область анализа	Состав, $\pm 1$ ат.%	Атомные пропорции Ti : Si : Al*
1	$Ti_{20}Si_6Al_9C_{45}O_{20}$	56 : 18 : 26
2	$Ti_{56}Si_{29}Al_4C_{11}Fe_1$	63 : 32 : 5
3	$Ti_{25}Si_{10}Al_5C_7Fe_1O_{52}$	63 : 25 : 12
4	$Ti_{17}Si_7Al_3C_2Fe_1O_{69}W_1$	64 : 26 : 10
5	$Ti_{43}Si_{18}Al_{13}C_7Fe_5O_{14}$	58 : 24 : 18

\* Исходное соотношение 60 : 30 : 10.

и повышенное содержание алюминия и железа. На этих участках в процессе трения формируется оксидный слой, а обогащение алюминием и углеродом указывает на присутствие фазы  $Ti_2AlC$  и ее участие в формировании оксидного слоя.

Очевидно, что при заданных условиях испытательный начально взаимное действие поверхностей носит характер абразивного изнашивания частицами пористого композита и контртела из карбида вольфрама. При возвратно-поступательном движении контртела по поверхности композита происходит трибоокисление, окисленные продукты изнашивания распределяются по порам композита и заполняют их практически полностью, снижая шероховатость. Формирование слоя из смеси оксидов Ti, Si, Al, Fe обеспечивает коэффициент трения  $\sim 0.55$ , что согласуется с данными [36–38]. Поверхность между порами содержит MAX фазу, которая склонна к расслаиванию и формированию скользящего слоя, подобно графиту [39], и также обеспечивает поверхности антифрикционные свойства [36, 37].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом, включающим механическое сплавление порошков Ti, Si и Al в жидком углеводороде и последующую термическую обработку, получен композит  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$ .

Стабильные зародыши фазы  $Ti_5Si_3C_x$  появляются еще в процессе механосплавления, а  $Ti_2AlC$  формируется при последующей термообработке. Около 14% кремния в карбосилициде замещено на алюминий.

Композит, содержащий  $\sim 10$  об. %  $Ti_2AlC$ , имеет плотность  $3.75 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>, твердость  $10 \pm 1$  ГПа и пористость  $\sim 13\%$ . При фрикционных испытаниях в условиях сухого трения с шариком из сплава WC/6Co в стабильном режиме скольжения коэффициент трения составил около 0.55.

Предложенный метод синтеза композитов  $Ti_5Si_3C_x/Ti_2AlC$  может быть использован для по-

лучения объемных образцов и покрытий с повышенными прочностными характеристиками, что требует дополнительных исследований.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (№ темы 121030100003-7). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Jiang W., Chen L., Bai G. Microstructure of  $Ti_5Si_3-TiC-Ti_3SiC_2$  and  $Ti_5Si_3-TiC$  nanocomposites in situ synthesized by spark plasma sintering // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 10. P. 3004–3008.
2. Kasraee K., Yousefpour M., Tayebifard S.A., Salahi E. Microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained  $Ti_5Si_3-TiC$  composite fabricated by spark plasma sintering // Adv. Powd. Technol. 2019. V. 30. P. 992–998.
3. Barsoum M.W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides, John Wiley & Sons, 2013. 436 p.
4. Gonzales-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications // J. Amer. Ceram. Soc. 2020. V. 104. № 2. P. 659–690.
5. Kasraee K., Tayebifard A., Salahi E. Effect of substitution of Si by Al on microstructure and synthesis behavior of  $Ti_5Si_3$  based alloys fabricated by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis // Adv. Powd. Technol. 2014. V. 25. P. 885–890.
6. Zha M., Wang H.Y., Li S.T., Li S.L., Guan Q.L., Jiang Q.C. Influence of Al addition on the products of self-propagating high-temperature synthesis of Al–Ti–Si system // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 709–715.
7. Yeh C.L., Sun W.E. Use of  $TiH_2$  as a reactant in combustion synthesis of porous  $Ti_5Si_3$  and  $Ti_5Si_3/TiAl$  intermetallics // J. Alloys Compd. 2016. V. 669. P. 66–71.
8. Knaislová A., Novák P., Cabibbo M., Jaworska L., Vojtěch D. Development of TiAl–Si Alloys—A Review // Materials. 2021. V. 14. P. 1030.
9. Chen R., Fang H., Chen X., Su Y., Ding H., Guo J., Fu H. Formation of  $TiC/Ti_2AlC$  and  $\alpha_2 + \gamma$  in *in-situ* TiAl composites with different solidification paths // Intermetallics. 2017. V. 81. P. 9–15.
10. Qin C., Wang L., Bai S., Jiang W., Chen L. Effect of  $Ti_3SiC_2$  content on mechanical properties of  $Ti_5Si_3-TiC-Ti_3SiC_2$  composites // Key Eng. Mater. 2007. V. 336–338. P. 1383–1385.
11. Rao K.P., Du Y.J. In situ formation of titanium silicides-reinforced TiAl-based composites // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 277. P. 46–56.
12. Zhang F., Zhao L., Yan S., He J., Yin F. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed  $TiC/Ti_5Si_3/Ti_3SiC_2$  composite coatings with Al additions // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 16298–16309.
13. Liu Y., Chen J., Zhou Y. Effect of  $Ti_5Si_3$  on wear properties of  $Ti_3Si(Al)C_2$  // J. Europ. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 3379–3385.

14. *Benamor A., Hadji Y., Chiker N., Haddad A., Guedouar B., Labaiz M., Hakem M., Tricoteaux A., Nivot C., Erauw J.P., Badji R., Hadji M.* Spark Plasma Sintering and tribological behavior of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ti}_5\text{Si}_3\text{-TiC}$  composites // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 21781–21792.
15. *Li C., Zhang F., He J., Yin F.* Preparation and properties of reactive plasma sprayed  $\text{TiC-Ti}_5\text{Si}_3\text{-Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}$  coatings from  $\text{Ti-Si-C-Al}$  mixed powders // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 269. P. 124772.
16. *Zhao L., Zhang F., Wang L., Yan S., He J., Yin F.* Effects of post-annealing on microstructure and mechanical properties of plasma sprayed  $\text{Ti-Si-C}$  composite coatings with Al addition // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 416. P. 127164.
17. *Wang Z., Zhang H., Liu X., Jiang Y., Gao H., He Y.* Reactive synthesis of porous nanolaminate  $\text{Ti}_3(\text{Si,Al})\text{C}_2$  intermetallic compound // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 208. P. 85–90.
18. *Xu X., Ngai T.L., Li Y.* Synthesis and characterization of quaternary  $\text{Ti}_3\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{C}_2$  MAX phase materials // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 7626–7631.
19. *Zhang J., Liu W., Jin Y., Wu S., Hu T., Li Y., Xiao X.* Study of the interfacial reaction between  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  particles and Al matrix // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 738. P. 1–9.
20. *Witusiewicz V.T., Hallstedt B., Bondar A.A., Hecht U., Sleptsov S.V., Velikanova T.Ya.* Thermodynamic description of the  $\text{Al-C-Ti}$  system // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 623. P. 480–496.
21. *Астанов И.А., Власова Н.М., Ершова Т.Б., Кириченко Е.А.* Фазообразование при спекании композиционного материала системы  $\text{Ti-Al-SiC}$  // *Цветные металлы.* 2018. № 8. С. 75–79.
22. *Kasraee K., Yousefpour M., Tayebifard S.A.* Mechanical properties and microstructure of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  based composites prepared by combination of MASHS and SPS in  $\text{Ti-Si-Ni}$  and  $\text{Ti-Si-Ni-C}$  systems // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 222. P. 286–293.
23. *Thom A.J., Young V.G., Akinc M.* Lattice trends in  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Z}_x$  ( $Z = \text{B, C, N, O}$  and  $0 < x < 1$ ) // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 296. P. 59–66.
24. *Lee Y.-S., Lee S.-M.* Phase formation during mechanical alloying in the  $\text{Ti-Si}$  system // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 449–451. P. 1099–1101.
25. *Bhaskar U.K., Pradhan S.K.* Microstructure and optical characterization of mechanosynthesized nanostructured  $\text{TiSi}_x\text{N}_{(1-x)}$  cermets // *Bull. Mater. Sci.* 2020. V. 43. P. 34.
26. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Demakov S.L.* Synthesis of titanium carbosilicides in  $\text{Ti-Si}$  and  $\text{Ti-Si-Cu}$  systems under mechanical alloying of elemental powders in liquid hydrocarbon // *J. Sol. St. Chem.* 2020. V. 290. P. 121575.
27. *Keskinen J., Pogany A., Rubin J., Ruuskanen P.* Carbide and hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminium with hexane // *Mater. Sci. Eng. A* 1995. V. 196. P. 205–211.
28. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Demakov S.L.* Synthesis of composite based on  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  with added nanographite via wet ball milling followed by spark plasma sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 273. P. 125114.
29. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J., Vaßen R., Guillon O., Gonzalez-Julian J.* Synthesis, sintering, and effect of surface roughness on oxidation of submicron  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. P. 1669–1688.
30. *Archer D.G.* Enthalpy increment measurements from 4.5 K to 350 K and the thermodynamic properties of the titanium silicide  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{cr})$  // *J. Chem. Eng. Data* 1996. V. 41. P. 571–575.
31. *Williams J.J.* Structure and high-temperature properties of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  with interstitial additions. Retrospective Theses and Dissertations, 1999. 12494. 124 p. [https://lib.dr.iastate.edu/rtd/12494?utm\\_source=lib.dr.iastate.edu%2F12494&utm\\_medium=PDF&utm\\_campaign=PDFCoverPages](https://lib.dr.iastate.edu/rtd/12494?utm_source=lib.dr.iastate.edu%2F12494&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages).
32. *Sharma G., Naguib M., Feng D., Gogotsi Y., Navrotsky A.* Calorimetric determination of thermodynamic stability of MAX and MXene phases // *J. Phys. Chem. C* 2016. V. 120. № 49. P. 28131–28137.
33. *Cabioc'h T., Eklund P., Mauchamp V., Jaouen M.* Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in  $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_y$  compounds // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. P. 1803–1811.
34. *Соколова Е.И., Мартиросян Н.А., Нерсесян М.Д.* Термическая устойчивость карбогидридов титана // *Журн. неорг. химии* 1981. Т. 26. № 7. С. 1949–1951.
35. *Sabooni S., Karimzadeh F., Abbasi M.H.* Thermodynamic aspects of nanostructured  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  formation during mechanical alloying and its characterization // *Bull. Mater. Sci.* 2012. V. 35. № 3. P. 439–447.
36. *Gupta S., Barsoum M.W.* On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review // *Wear.* 2011. V. 271. P. 1878–1894.
37. *Cheng F., Li F., Fu L., Qiao Z., Yang J., Liu W.* Dry-sliding tribological properties of  $\text{TiAl/Ti}_2\text{AlC}$  composites // *Tribol. Lett.* 2014. V. 53. P. 457–467.
38. *Korshunov L.G., Chernenko N.L.* Formation of a wear-resistant nanocrystalline layer strengthened by  $\text{TiO}_2$  (Rutile) particles on the surface of titanium // *Phys. Met. Metallogr.* 2013. V. 114(9). P. 789–797.
39. *El-Meniawia M.A.H., Gewfjel E.* Wear behavior of graphite nano plates/Al composites // *Phys. Met. Metal.* 2019. V. 120(1). P. 78–86.