УЛК 546.05546.02539.26

# СИНТЕЗ MAX-ФАЗЫ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ПРИ ГОРЕНИИ СИСТЕМЫ TiO<sub>2</sub>-Mg-Si-C

© 2020 г. В. И. Вершинников<sup>1, \*</sup>, Д. Ю. Ковалёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: vervi@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 24.02.2020 г. После доработки 14.07.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

Разработаны технологические принципы получения MAX-фазы  $Ti_3SiC_2$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) с восстановительной стадией с использованием оксида титана. Исследована зависимость состава, структуры, дисперсности порошка  $Ti_3SiC_2$  от условий синтеза: состава шихты, соотношения реагирующих компонентов. Установлено, что введение дополнительного количества магния в шихту (от 10 до 20 мас. %) приводит к уменьшению содержания в порошке  $Ti_3SiC_2$  силицидов  $TiSi_2 + Ti_5Si_3$  (от 8 до 5 мас. %), причем наименьшее содержание карбида титана соответствует 10%-ному избытку магния в шихте. Установлено, что увеличение на 10% содержания кремния в шихте приводит к уменьшению содержания силицидов  $TiSi_2 + Ti_5Si_3$  и карбида титана в порошке  $Ti_3SiC_2$ . Обнаружено влияние добавки хлорида натрия и перхлората магния в шихте на содержание силицидов  $TiSi_2$ ,  $Ti_5Si_3$  и TiC в порошке  $Ti_3SiC_2$ . Определены оптимальные условия синтеза порошка, содержащего 89.1 мас. %  $Ti_3SiC_2$ . Полученные методом CBC с восстановительной стадией порошки представляют собой агломераты, состоящие из слоистых частиц размером 130-770 нм.

**Ключевые слова:** МАХ-фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, магнийтермическое восстановление, порошки

DOI: 10.31857/S0002337X20120179

# **ВВЕДЕНИЕ**

МАХ-фазы имеют слоистую кристаллическую структуру, что приводит к наноламинатному строению зерен с толщиной слоев до нескольких десятков нанометров. Материалы на основе МАХ-фаз сочетают свойства керамики и металлов. Подобно керамике, они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью. Аналогично металлам, они электро- и теплопроводны, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость. Наиболее изученными МАХ-фазами, представляющими практический интерес, являются фазы на основе титана, одна из которых Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

В 1967 г. в работах Новотного и др. [1] впервые была синтезирована тройная фаза — силикокарбид  $Ti_3SiC_2$ . При изучении свойств материала, сделанного на его основе, были выявлены уникальные свойства: сверхнизкий коэффициент трения, высокая термическая и коррозийная стойкость, высокая прочность и трещиностойкость, стойкость к термоудару. Материал легко поддается механической обработке. Эти свойства определили его промышленное применение при изготовлении труб

для циркуляции жидкого свинца [2—4], защитных покрытий на оболочках из Zircaloy-сплавов [5—7], электродов для электролиза HCl при получении  $Cl_2$  [8], электрических контактов [9].

Синтез МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  проводится, как правило, из элементов методом горячего изостатического прессования (HIP) [10–12], спеканием в разряде плазмы (SPS) [13–15], методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [16–19], комбинацией методов CBC + HIP [20, 21], методом реакционного спекания (RS) [22, 23] и механического сплавления [24, 25], химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [26, 27], магнетронным напылением (MS) [28] и дуговой плавкой (AR) [29].

Несмотря на многообразие способов синтеза, все они предполагают использование бескислородных соединений в качестве исходных компонентов. Известна работа [30], где для получения  $Ti_3SiC_2$  использовали восстановление  $TiO_2$  смесью SiC и Si. Было показано, что использование комбинированного восстановителя позволяет получать тройную фазу  $Ti_3SiC_2$  путем одновре-

менных карбо- и силикотермических процессов по суммарной реакции

$$TiO_2 + (1.5 - x)SiC + 2xSi = Ti_3SiC_2 + (5/6 - x)CO^{\uparrow} + (7/6 + x)SiO^{\uparrow}$$
.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения MAX-фазы  ${\rm Ti}_3{\rm SiC}_2$  методом CBC с восстановительной стадией с использованием оксида титана, магния в качестве восстановителя, кремния и сажи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали следующие порошки: Мg с содержанием основного вещества 98.5-99.5% и размером частиц меньше 250 мкм;  $TiO_2$  технический, марка 1, анатаз, TУ 1715-347-00545484-94; Si кристаллический марка KP 00, размолотый, размер частиц менее 10 мкм, удельная поверхность более 6.5 м²/г; перхлорат магния безводный Mg( $ClO_4$ )2, MPTУ 6-09-3856-67; хлорид натрия NaCl квалификации "X. Ч.", ГОСТ 4233-77; сажа марки  $\Pi804-T$  с  $S_{yд}=12$  м²/г. Для выделения MAX-фазы из полупродукта, содержащего MgO, использовали разбавленную соляную кислоту (1:3).

Смешение шихты проводили в барабане валковой шаровой мельницы объемом 2 л в течение 2 ч при соотношении массы шихты и стальных нержавеющих шаров 1: 3. Для синтеза использовали смесь с насыпной плотностью ( $\rho = 0.63 \pm$  $\pm 0.05$  г/см<sup>3</sup>). Шихту массой 250 г засыпали в графитовую лодочку. Синтез проводили в реакторе CBC-8 в среде аргона при давлении  $p = 4 \text{ M}\Pi a$ . Горение инициировали с торца шихтовой засыпки вольфрамовой спиралью. Сгоревший материал размалывали в щековой дробилке и в барабане валковой шаровой мельницы при соотношении массы полупродукта к массе шаров 1:5 в течение 3 ч. Далее полупродукт подвергали химическому выщелачиванию в разбавленной соляной кислоте по реакции

$$Mg + 2HCl = MgCl2 + H2, (1)$$

$$MgO + 2HCl = MgCl2 + H2O. (2)$$

Для увеличения температуры горения в шихту вводили окислитель — перхлорат магния. При этом перхлорат магния, взаимодействуя с магнием, дает добавочное тепло:

$$Mg(ClO_4)_2 + 8Mg = 8MgO + MgCl_2 + Q.$$
 (3)

Адиабатическая температура горения для реакции (3) составляет  $T_{\rm ag} = 3771$  K.

Состав продуктов синтеза после выщелачивания исследовали методом рентгенофазового ана-

лиза (**РФА**) на дифрактометре ДРОН 3М. Регистрация дифрактограмм проводилась в режиме пошагового сканирования на излучении  $\text{Cu}K_{\alpha}$  в интервале углов  $2\theta = 8^{\circ} - 65^{\circ}$  с шагом съемки  $0.02^{\circ}$  и экспозицией 5 с в точке. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-2. Количественный РФА проводили методом Ритвельда в программном пакете PDWin6.0. В расчетах уточнялись профильные параметры линий, фон, параметры ячеек и содержание фаз. Взвешенный фактор  $R_{wp}$  составлял 6-8%.

Все указанные в статье содержания фаз приведены в мас. %. Распределение размера частиц исследовали на анализаторе Fritch particle sized. Микроструктуру и морфологию частиц порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 с рентгеновским анализатором IN-CA ENERGY 350 (EDS).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез MAX-фазы  $Ti_3SiC_2$  в режиме горения осуществлялся по суммарной реакции

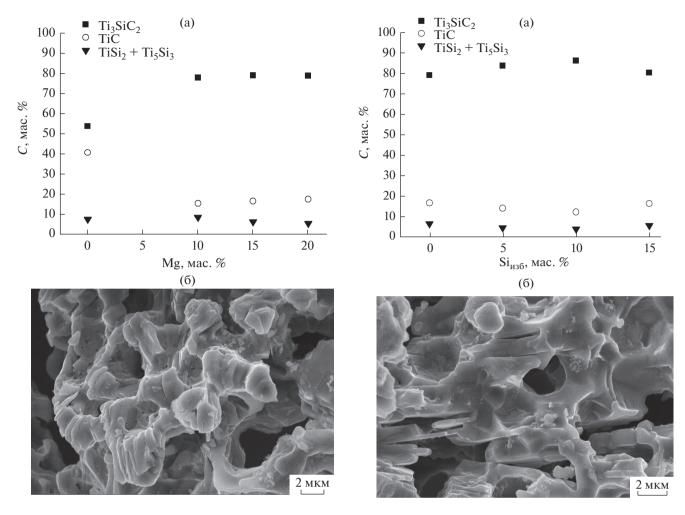
$$3\text{TiO}_2 + 6\text{Mg} + \text{Si} + 2\text{C} = \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + 6\text{MgO}.$$
 (4)

Адиабатическая температура горения данной шихты составляет 2750 К. После химического выщелачивания продукта горения, полученного из смеси, молярный состав которой отвечает реакции (4), порошок состоял из 53% Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 7% (TiSi<sub>2</sub> + + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) и 40% TiC (рис. 1a).

Для уменьшения температуры горения в шихту уравнения (4) вводили от 10 до 20% избытка Mg. Избыток магния рассчитывался относительно стехиометрического содержания в уравнении (4), при этом соотношение остальных компонентов оставалось постоянным. РФА показал, что минимальное количество TiC в продукте синтеза получено при 10% избыточного содержания Mg в шихте и составляет 16% (рис. 1а).

Максимальное содержание фазы  $Ti_3SiC_2$  78.0% приходится на состав с 15%-ным избытком магния (рис. 1а). Микрофотография продукта (рис. 1б) показывает, что порошок состоит из пластинчатых агломератов.

Для состава с 15%-ным избытком магния в шихте проводились исследования влияния избытка кремния в шихте на продукт синтеза. Избыток кремния в шихте менялся от 5 до 15%. РФА показал, что содержание карбида титана и силицидов титана проходит через минимум при  $Si_{изб} = 10\%$  (рис. 2a), при этом концентрация фазы  $Ti_3SiC_2$  увеличивается до 85.0%. Продукт также характеризуется пластинчатой формой частиц (рис. 2б).



**Рис. 1.** Зависимость фазового состава продуктов синтеза от содержания дополнительного количества Mg в шихте (а) и микрофотография порошка при 15%-ном избытке Mg (б).

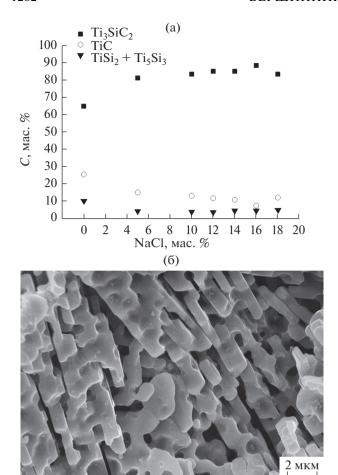
**Рис. 2.** Зависимость фазового состава продуктов синтеза от содержания дополнительного количества Si в шихте (а) и микрофотография порошка при 10%-ном избытке Si и 15%-ном избытка Mg в шихте (б).

Анализ распределения частиц по размерам показал, что для состава шихты с 15%-ным избытком магния и 10%-ным избытком кремния порошок является полидисперсным, с размером частиц меньше 50 мкм. Около 50% частиц относятся к фракции от 12 до 25 мкм, причем доля частиц меньше 12 мкм составляет 35%.

В связи с тем, что избыток кремния понижает температуру горения, для состава, обеспечивающего максимальный выход фазы  ${\rm Ti}_3{\rm SiC}_2$  ( ${\rm Si}_{\rm из6}=10\%$ ), в шихту вводили от 0 до 4% высокоэнергетической добавки  ${\rm Mg}({\rm ClO}_4)_2$  согласно реакции (3). РФА показал, что при увеличении содержания указанной добавки в шихте от 0 до 4% концентрация карбида титана в продукте синтеза увеличивается почти в 2.5 раза. В данном случае оптимальной для получения продукта с минимальным содержанием  ${\rm TiC}$  является добавка  ${\rm 1\% Mg}({\rm ClO}_4)_2$ .

Следующим шагом, направленным на увеличение выхода  $Ti_3SiC_2$ , было введение в шихту, содержащую 15% избытка магния, 10% избытка кремния и 2%  $Mg(ClO_4)_2$ , добавки хлорида натрия. Содержание хлорида натрия в шихте менялось от 0 до 18% (рис. 3а). При содержании 16% NaCl в шихте концентрация фазы  $Ti_3SiC_2$  в продукте достигает 87.9%, содержание фазы TiC - 7.5%, а силицидов титана — 4.6% (рис. 3а). Пластинчатая морфология частиц порошка (рис. 3б) типична для MAX-фаз. При 18% NaCl наблюдается уменьшение содержания  $Ti_3SiC_2$  и увеличение TiC (рис. 3а), что связано, видимо, с уменьшением температуры горения.

Для проверки этого предположения в шихту с 15%-ным избытком магния и 10%-ным избытком кремния добавляли подогревающую добавку  $Mg(ClO_4)_2$ . Содержание  $Mg(ClO_4)_2$  в шихте меня-



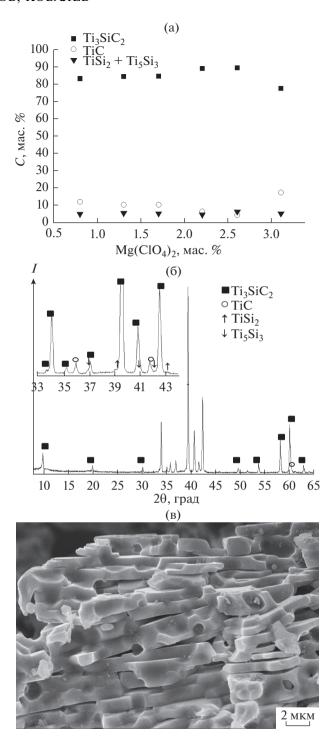
**Рис. 3.** Зависимость фазового состава продуктов синтеза от содержания NaCl (a) и микрофотография порошка, полученного из шихты, содержащей 16% NaCl и 0.9% Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (б).

лось от 0.8 до 3.1%, при этом добавка NaCl в шихте была постоянной и составляла 18%.

При увеличении количества  $Mg(ClO_4)_2$  в шихте от 0.8 до 2.6% происходит увеличение содержания  $Ti_3SiC_2$  от 82.9 до 89.1%, а количество TiC уменьшается от 12 до 4.4% (рис. 4a). Содержание силицидов титана в исследуемом диапазоне меняется незначительно. На рис. 46 приведена дифрактограмма порошка с минимальным содержанием карбида титана, равным 4.4%, а на рис. 46 его микрофотография.

Порошок является полидисперсным, с размером частиц менее 50 мкм. Анализ распределения частиц показал увеличение доли фракции менее 12 мкм, которая составляет 45%. Это вызвано добавкой NaCl, которая при температуре горения образует жидкую среду, препятствующую укрупнению мелких частиц.

Микроструктура продукта показывает, что в случае синтеза  $Ti_3SiC_2$  из смеси, содержащей добавки NaCl и  $Mg(ClO_4)_2$  (рис. 3б, рис. 4в), образу-



**Рис. 4.** Зависимость фазового состава продукта синтеза от содержания  $Mg(ClO_4)_2$  в шихте (а), дифрактограмма (б) и микрофотография (в) порошка, полученного из смеси, содержащей 15% избытка магния, 10% избытка кремния, 2.6%  $Mg(ClO_4)_2$  и 18% NaCl.

ются характерные для MAX-фаз пластинчатые структуры, толщина которых превышает толщину слоев в материале, синтезированном из смесей с избытком Mg (рис. 1б) и Si (рис. 2б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали возможность получения материала, содержащего более  $90\%~{\rm Ti_3SiC_2}$ , методом CBC с восстановительной стадией при использовании в качестве исходного сырья  ${\rm TiO_2}$ . Установлено, что на выход продукта с максимальным содержанием  ${\rm Ti_3SiC_2}$  оказывают влияние избыток Mg и Si, а также добавки NaCl и Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Определен оптимальный состав смеси для получения материала с минимальным количеством карбидной и силицидных фаз титана. Морфология частиц синтезированного вещества имеет выраженную ламинатную структуру с толщиной слоев  $130-770~{\rm hm}$ , характерную для MAX-фаз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Die Kristallstruktur von Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> – ein neuer Komplexcarbid-Typ// Monatsh. Chem. 1967. V. 98. № 2. P. 329–337.
- 2. Barnes L.A., Dietz Rago N.L., Leibowitz L. Corrosion of Ternary Carbides by Molten Lead // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. № 1–3. P. 424–428. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.04.054
- 3. *Utili M., Agostini M., Coccoluto G., Lorenzini E.* Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> as a Candidate Material for Lead Cooled Fast Reactor // Nucl. Eng. Des. 2011. V. 241. № 5. P. 1295–1300. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.07.038
- 4. *Heinzel A., Muller G., Weisenburger A.* Compatibility of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with Liquid Pb and PbBi Containing Oxygen // J. Nucl. Mater. 2009. V. 392. № 2. P. 255–258. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.004
- 5. Nappe J., Grosseau P., Audubert F., Guilhot B., Beauvy M., Benabdesselam M., Monnet I. Damages Induced by Heavy Ions in Titanium Silicon Carbide: Effects of Nuclear and Electronic Interactions at Room Temperature // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. № 2. P. 304—307. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.018
- 6. *Le Flem M., Liu X., Doriot S., Cozzika T.* Irradiation damage in Ti<sub>3</sub>(Si,Al)C<sub>2</sub>: a TEM investigation // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2010. V. 7. № 6. P. 766–775. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02523.x
- 7. Whittle K.R., Blackford M.G., Aughterson R.D., Moricca S., Lumpkin G.R., Riley D.P., Zaluzec N.J. Radiation Tolerance of Mn + 1AXn Phases, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> // Acta Mater. 2010. V. 58. № 13. P. 4362–4368. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.029
- 8. *Jovic V.D.*, *Barsoum M.W.* Electrolytic Cell and Electrodes for Use in Electrochemical Processes // Patent US 2006. 7,001,494.
- 9. *Tuller H.L., Spears M.A., Mlcak R.* Stable Electrical Contact for Silicon Carbide Devices: Patent US 2003. 6,544,674.
- 10. *Barsoum M.W., El-Raghy T.* Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>// J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 7. P. 1953–1956. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x
- 11. Luo Y.-M., Pan W., Li S., Chen J. Synthesis and Mechanical Properties of in-situ Hot Pressed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

- Polycrystals // Ceram. Int. 2002. V. 28. № 2. P. 227–230.
- https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00083-9
- 12. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. Effects of Sintering Temperature and Si Content on the Purity of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Synthesized from Ti/Si/TiC Powders // J. Alloys Comp. 2003. V. 352. № 1–2. P. 283–289. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01171-4
- 13. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Rapid Synthesis of Ternary Carbide Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through Pulse-Discharge Sintering Technique from Ti/Si/TiC Powders // Metall. Mater. Trans. A. 2002. V. 33. № 11. P. 3321–3328. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0320-1
- 14. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. A New Synthesis Reaction of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through Pulse Discharge Sintering Ti/SiC/TiC Powder // Scr. Mater. 2001. V. 45. № 12. P. 1461–1467. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01184-8
- 15. *Gao N.F., Li J.T., Zhang D., Miyamoto Y.* Rapid Synthesis of Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. № 13. P. 2365–2370. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3
- 16. Vadchenko S.G., Sytschev A.E., Kovalev D.Yu., Shukin A.S., Belikova A.F. SHS of MAX Compounds in the Ti—Si—C System: Influence of Mechanical Activation // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2014. V. 23. № 3. P. 141—144. https://doi.org/10.3103/S106138621403011X
- 17. *Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M.* Solid Combustion Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> // J. Eur. Ceram. Soc. 1989. V. 5. № 5. P. 283–287. https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90022-8
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of Formation Mechanism of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 152–161. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.005
- 19. *Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D.* SHS of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: Ignition Temperature Depression by Mechanical Activation // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 6. P. 1051–1058.
  - https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.021
- 20. Lis J., Miyamoto Y., Pampuch R., Tanihata K. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Materials Prepared by HIP-SHS Techniques // Mater. Lett. 1995. V. 22. № 3–4. P. 163–168. https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)00246-0
- 21. *Gao F., Miyamoto Y., Zhang D.* Dense Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Prepared by Reactive HIP//J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 18. P. 4385–4392. https://doi.org/10.1023/A:1004664500254
- Racault C., Langlais F., Naslain R. Solid-State Synthesis and Characterization of the Ternary Phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 13. P. 3384—3392. https://doi.org/10.1007/BF00352037
- 23. Sato F, Li J.F., Watanabe R. Reaction Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> from Mixture of Elemental Powders // Mater. Trans. JIM. 2000. V. 4. № 5. P. 605–608. https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.605
- Li J.F., Matsuki T., Watanabe R. Combustion Reaction during Mechanical Alloying Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Ceramics from 3Ti/Si/2C Powder Mixture // J. Am. Ceramics

- ram. Soc. 2005. V. 88. № 5. P. 1318–1320. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00179.x
- 25. *Li S.B., Zhai H.X., Zhou Y., Zhang Z.L.* Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Powders by Mechanically Activated Sintering of Elemental Powders of Ti, Si and C // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 407. № 1–2. P. 315–321. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.07.043
- 26. *Nickle J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P.* Gasphasen-abscheidung in Systeme Ti–C–Si // J. Less-Common Met. 1972. V. 26. № 3. P. 335–353. https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90083-5
- 27. *Goto T., Hirai T.* Chemically Vapor Deposited Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>//Mater. Res. Bull. 1987. V. 22. № 9. P. 1195–1201. https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90128-0
- 28. Emmerlich J., Hogberg H., Sasvari S., Persson P.O.A., Hultman L., Palmquist J.P., Jansson U., Molina-Aldareguia J.M., Czigany Z. Growth of Ti₃SiC₂ Thin Films by Elemental Target Magnetron Sputtering // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 9. P. 4817–4823. https://doi.org/10.1063/1.1790571
- 29. *Arunajatesan S., Carim A.H.* Synthesis of Titanium Silicon Carbide // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 3. P. 667–672. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08230.x
- 30. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. Preparation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through Reduction of Titanium Dioxide with Silicon Carbide // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 2. P. 134–140. https://doi.org/10.1134/S0020168516020059