НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 3, с. 327–334

УДК 666.766.094.29

КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Ti_3SiC_2–TiB_2–SiC ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2021 г. П. В. Истомин[1, *], И. М. Беляев[1], Е. И. Истомина[1], А. В. Надуткин[1], В. Э. Грасс[1]

[1]Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия

*e-mail: istomin-pv@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020 г.
После доработки 15.10.2020 г.
Принята к публикации 16.10.2020 г.

Исследованы закономерности образования керамических композитов Ti_3SiC_2–TiB_2–SiC при вакуумном карбосиликотермическом восстановлении оксидтитанового минерального сырья (лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения) в присутствии борсодержащей добавки B_4C с использованием SiC в качестве восстановителя. Обсуждено влияние состава шихты на компонентный состав целевого продукта и образование минорных фаз. Показано, что при увеличении количества B_4C в шихте содержание образующегося TiB_2 закономерно возрастает и достигает величины 48 об. %.

Ключевые слова: карбосиликотермическое восстановление, переработка титанового сырья, MAX-фазы, Ti_3SiC_2, TiB_2

DOI: 10.31857/S0002337X21030064

ВВЕДЕНИЕ

MAX-фазы – класс тройных карбидных и нитридных соединений с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где **M** – переходный металл (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.), **A** – элементы 13-й и 14-й групп (Al, Si, Ga, Ge, Sn и др.), **X** – атом углерода или азота, ***n*** может принимать значения от 1 до 6. Всего к MAX-фазам относится более 60 индивидуальных соединений, в частности, Ti_3SiC_2, Ta_4AlC_3, Cr_2AlC, Ti_4AlN_3 [1, 2].

Благодаря слоистому строению частицы MAX-фаз проявляют не типичный для керамики характер деформации при механическом нагружении, который проявляется через расслаивание, изгиб и сминание, что обеспечивает им высокие прочностные характеристики, хорошую механическую обрабатываемость, а также полную нечувствительность к термоударам [3]. Такое поведение сближает MAX-фазы с металлами. Вместе с тем, MAX-фазы, как и большинство тугоплавких карбидов и нитридов, характеризуются высокой химической стойкостью и термической стабильностью при высоких температурах, значительно превосходя по этим показателям металлы и сплавы [4].

Для получения керамики на основе MAX-фаз применяют различные варианты высокотемпературного синтеза, включая реакционное спекание [5–8], горячее прессование [9, 10], искровое плазменное спекание [11–13], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [14–16], микроволновое спекание [17], инфильтрацию керамических преформ реакционными расплавами [18] в сочетании с механоактивацией реакционных смесей [19, 20]. Пленки и покрытия на основе MAX-фаз получают методами химического осаждения из газовой фазы [21] и ионно-плазменного напыления [22].

Для получения алюминийсодержащих MAX-фаз применяют алюмотермическое восстановление оксидов с использованием металлического алюминия в качестве восстановителя [23], тогда как для синтеза кремнийсодержащих MAX-фаз применяют методы карботермического [24–26] и карбосиликотермического [27–31] восстановления с использованием в качестве восстановителя соответственно углерода и карбида кремния SiC. При этом, на наш взгляд, метод карбосиликотермического восстановления представляет наибольший практический интерес, поскольку он дает более широкие возможности для синтеза. Использование SiC в качестве восстановителя позволяет максимально, на молекулярном уровне, совместить процессы карботермического и силикотермического восстановления, в результате чего создаются благоприятные условия для роста карбидосилицидных соединений, образованных по типу MAX-фаз. В частности, методом карбосиликотермического восстановления ранее были синтезированы MAX-фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 с

выходом, близким к 100% [28, 29]. Также этот метод позволяет получать керамические композиты Ti_3SiC_2–SiC, Ti_4SiC_3–SiC и Ti_3SiC_2–Ti_4SiC_3–SiC в широком диапазоне концентраций компонентов [30, 31].

В ряде работ по карботермическому синтезу керамических композитов Ti_3SiC_2–TiC–SiC [25, 26] мы использовали минеральное оксидтитановое сырье – лейкоксеновый концентрат (**ЛК**) Ярегского нефтетитанового месторождения (Республика Коми, РФ), который содержал 50–55 мас. % TiO_2 и 35–40 мас. % SiO_2, а совокупное содержание оксидных примесей в нем не превышало 10 мас. %. Использование природного минерального сырья расширяет и удешевляет сырьевую базу для получения MAX-фазной керамики, а замена химически чистых реагентов на сырье природного происхождения не оказала какого-либо заметного негативного влияния на прочностные характеристики полученной керамики, несмотря на достаточно высокий уровень примесей. В работах [25, 26] также показано, что при использовании ЛК достигается существенно более высокий выход MAX-фазы Ti_3SiC_2 по сравнению с простыми механическими смесями оксидов титана и кремния. По-видимому, это связано с особенностью минерального строения лейкоксена, структура которого образована ультратонкими взаимными прорастаниями титановых минералов с кварцем, что создает благоприятные условия для роста карбидосилицидных соединений, образованных по типу MAX-фаз.

MAX-фазы недостаточно устойчивы к окислению на воздухе, особенно при температурах выше 1000°C, и перспективным подходом к повышению устойчивости к окислению является, на наш взгляд, введение в состав композитов на основе MAX-фаз добавок, содержащих одновременно кремний и бор, например пары SiC–TiB_2. При этом значительный положительный эффект может быть достигнут за счет формирования в ходе высокотемпературного окисления вязкого стеклообразного защитного покрытия боросиликатного состава, препятствующего диффузии кислорода в более глубокие слои материала. Систематических исследований в этом направлении не проводилось. Известно лишь положительное влияние фазы TiB_2 на прочностные характеристики керамики Ti_3SiC_2–TiB_2–SiC, полученной методом реакционного спекания [32, 33]. Однако устойчивость полученной керамики к окислению при этом не исследовалась.

Цель настоящей работы – исследование, направленное на получение керамических композитов Ti_3SiC_2–TiB_2–SiC из природного оксидтитанового минерального сырья путем вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей реакционной добавки B_4C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ЛК Ярегского нефтетитанового месторождения, предоставленный ОАО “Комититан” (г. Ухта, РФ), имевший следующий химический состав (мас. %): TiO_2 – 52.9, SiO_2 – 37.9, Al_2O_3 – 5.4, (Fe_2O_3 + FeO) – 2.8, остальное – 1.0. Учитывая невысокое содержание примесных фаз, химический состав ЛК упрощенно можно представить как эквимолярную смесь оксидов титана и кремния. Соответственно, упрощенная формула ЛК имеет вид: $[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК}$. В качестве восстановителя использовали технический карбид кремния (политип 6*H*-SiC, чистота более 99%, дисперсность 5 мкм). В качестве реакционной борсодержащей добавки использовали технический карбид бора (B_4C, чистота 97.6%, дисперсность 5 мкм). Составы исходных смесей для проведения карбосиликотермического восстановления ЛК приведены в табл. 1. Составы задавались выражением $(3 + x)[TiO_2 + SiO_2] + 0.5xB_4C + (6 + 1.25x + y)SiC$ и определялись исходя из упрощенной формулы ЛК в расчете на получение в качестве целевого продукта керамических композитов состава: $Ti_3SiC_2 + xTiB_2 + ySiC$. Для приготовления исходных смесей ЛК измельчали методом мокрого помола в шаровой мельнице до дисперсности менее 50 мкм и затем высушивали. Далее порошки исходных реагентов смешивали с добавлением воды в качестве временной технологической связки, компактировали и гранулировали путем перетирания через сито с размером ячеек 2.5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали фракцию с размером гранул 1.6 – 2.5 мм.

Карбосиликотермический синтез проводили в лабораторном трехсекционном реакторе собственной конструкции, который размещали в рабочей камере вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25. Реактор представлял собой систему из трех вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000, соединенных между собой газопроводящими каналами, и обеспечивал защиту внутренней оснастки вакуумной печи от паров SiO. Детальное описание конструкции и загрузки реактора приведено в работах [27–29]. Термическую обработку образцов проводили при постоянной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал нагрев до 1600°C со скоростью 20°C/мин, изотермическую выдержку при

Таблица 1. Исходные составы образцов $(3 + x)[TiO_2 + SiO_2] + 0.5xB_4C + (6 + 1.25x + y)SiC$, потери массы ($\delta m$) и фазовый состав образцов после термообработки

№	Исходный состав	x	y	δm, %	Фазовый состав продуктов по данным РФА, об. %				
					Ti_3SiC_2	TiC	$TiSi_2$	TiB_2	SiC
1	$3[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 6SiC$	0	0	69.4	96	4	–	–	–
2	$3[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 7.5SiC$	0	1.5	62.9	60	–	2	–	38
3	$3[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 9SiC$	0	3	58.7	46	–	3	–	51
4	$3[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 10.5SiC$	0	4.5	54.5	30	–	4	–	66
5	$4[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 7.25SiC + 0.5B_4C$	1	0	68.9	69	–	–	29	2
6	$4[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 9SiC + 0.5B_4C$	1	1.75	63.5	48	–	–	21	31
7	$4.5[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 7.875SiC + 0.75B_4C$	1.5	0	68.6	58	–	3	37	2
8	$6[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 9.75SiC + 1.5B_4C$	3	0	68.1	37	–	13	48	2

1600°C в течение 60 мин, охлаждение со скоростью 67°C/мин.

Фазовый состав продуктов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программы PowderCell 2.4 [34]. Микроструктуру продуктов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU. Локальный элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT, совмещенного с электронным микроскопом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе термической обработки образцов наблюдалось интенсивное газообразование в области высоких температур, сопровождавшееся ростом давления в вакуумной камере до 40–50 Па, при этом динамика газообразования во всех случаях была похожая. Типичная барограмма процесса представлена на рис. 1. Начало газообразования отмечалось при достижении температуры 1270–1320°C. Рост давления продолжался вплоть до достижения температуры изотермической выдержки, после чего вакуум в камере печи восстанавливался. Общая продолжительность периода газообразования составляла 30–35 мин. Очевидно, что период газообразования соответствовал наиболее активной фазе процесса карбосиликотермического восстановления, во время которой кислород из образцов удалялся в виде газообразных продуктов. Согласно данным по потере массы, приведенным в табл. 1, количество газов, образовавшихся в ходе термической обработки, составляло 55–69% от исходной массы образцов. С высокой степенью уверенности можно считать, что этими газами были CO и SiO, поскольку хорошо известно, что именно они являются основными газообразными продуктами карботермического и силикотермического восстановления оксидов титана и кремния в условиях вакуума [35–38]. Кроме того, присутствие значительного количества SiO в составе газообразных продуктов карбосиликотермического восстановления было экспериментально подтверждено нами ранее при исследовании химического взаимодействия в системе TiO_2–SiC [27–29].

Фазовый состав продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК, определенный из данных РФА, представлен в табл. 1. Рентгенограммы некоторых образцов приведены на рис. 2. Из представленных данных видно, что во всех слу-

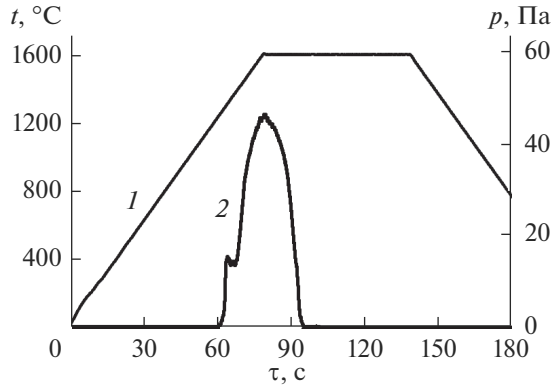

Рис. 1. Температурный режим (*1*) и давление в вакуумной камере печи (*2*) в ходе карбосиликотермического восстановления ЛК (эксперимент 6).

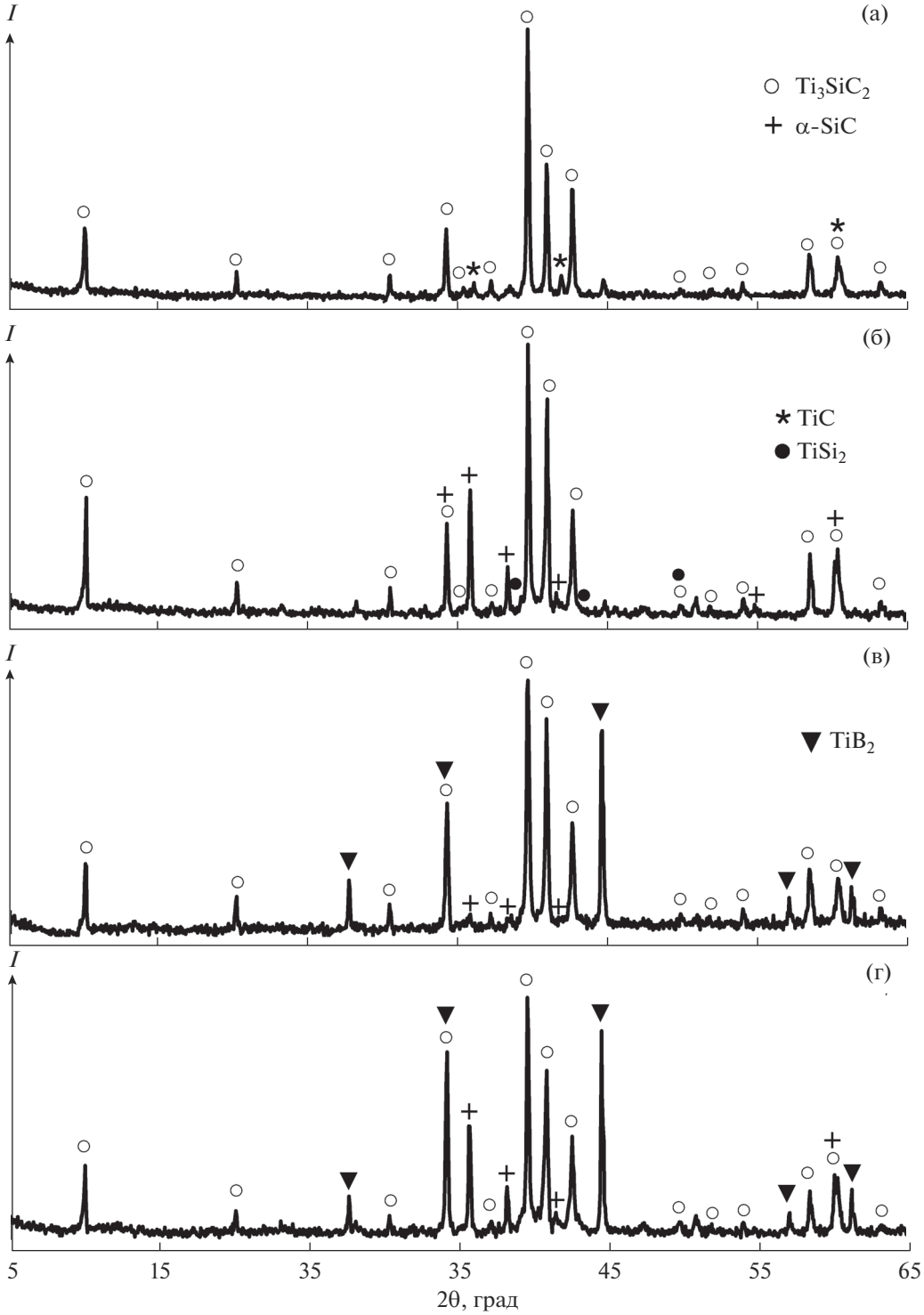

Рис. 2. Рентгенограммы продуктов вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК: образец 1 (а), 2 (б), 5 (в), 6 (г).

чаях MAX-фаза Ti_3SiC_2 является основным продуктом восстановления, причем ее содержание в образцах варьируется в широком интервале в зависимости от количества SiC и B_4C в исходной шихте. В случаях, когда борсодержащая добавка B_4C не использовалась ($x = 0$), практически весь титан в результате химических превращений, происходящих в ходе термической обработки, сосредотачи-

вался в фазе Ti_3SiC_2, тогда как другие бескислородные соединения титана, такие как TiC и $TiSi_2$, которые, как известно, тоже могут образовываться в ходе карбосиликотермического восстановления, присутствовали в продуктах только как минорные фазы и их содержание не превышало 4 об. %.

Высокий выход MAX-фазы оказался приятной неожиданностью, поскольку для химически чистого TiO_2 выход MAX-фазы в ходе карбосиликотермического синтеза, как правило, составлял лишь 60–80% [27, 30] и требовалась специальная корректировка состава восстановителя для того, чтобы сбалансировать вклады карботермической и силикотермической составляющих в общий восстановительный процесс и добиться высокого выхода целевого продукта [28, 29]. Очевидно, что в данном случае, как это уже отмечалось во введении, положительную роль сыграло особое минеральное строение лейкоксена. В условиях ультратонкого взаимного прорастания титановых минералов с кварцем возникает ситуация, при которой процессы карботермического и силикотермического восстановления оксидов оказываются максимально совмещенными в пространстве и во времени, что способствует формированию соединений смешанного (карбидосилицидного) состава, к которым, собственно, и относятся MAX-фазы.

При проведении карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки B_4C в продуктах восстановления помимо Ti_3SiC_2 образовывался диборид титана TiB_2, содержание которого закономерно возрастало с увеличением количества вводимого в шихту B_4C, достигая при $x = 3$ величины 48 об. %. Сама же добавка B_4C в ходе термического процесса расходовалась полностью и в продуктах не обнаруживалась.

Следует отметить, что при $x > 1.5$ среди продуктов карбосиликотермического восстановления резко увеличивалось содержание $TiSi_2$. Поскольку фаза $TiSi_2$ не является тугоплавкой ($t_{пл} = 1540°C$) и не имеет высоких прочностных характеристик, ее присутствие в составе конечного продукта следует считать нежелательным. Исходя из этого величину 1.5 можно рассматривать как верхний предел для параметра x. По этим же соображениям следует ограничить сверху и параметр y, который определяет избыток SiC, вводимого в шихту, поскольку с увеличением y также наблюдается появление $TiSi_2$ среди продуктов восстановления. На наш взгляд, обоснованной оценкой можно считать ограничение $y < 3$.

Основываясь на представленных результатах, процесс вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки B_4C можно описать следующей суммарной реакцией:

$$(3 + x)[TiO_2 + SiO_2]_{ЛК} + 0.5xB_4C + \\ + (6 + 1.25x + y)SiC = Ti_3SiC_2 + xTiB_2 + \\ + ySiC + (8 + 2.25x)SiO_{газ} + (4 + 1.75x)CO_{газ}.$$

Разумеется, это уравнение справедливо только в рамках упрощенного описания химического состава ЛК эквимолярной смесью оксидов титана и кремния, а также в пределах указанных выше ограничений на параметры x и y.

СЭМ-изображения и энергетические спектры характеристического рентгеновского излучения представительных участков полученных образцов показаны на рис. 3. В целом микроструктурные данные хорошо согласуются с результатами РФА. Во всех образцах фаза Ti_3SiC_2 является основной. Она представлена крупными частицами размером 10–30 мкм с характерной слоистостью, присущей MAX-фазам. В спектрах характеристического рентгеновского излучения этой фазы присутствовали аналитические линии атомов титана, кремния и углерода в соответствующем химическому составу Ti_3SiC_2 соотношении. Частицы SiC, присутствующие в образцах 2 (рис. 3а) и 6 (рис. 3в), хорошо различимы в виде более темных изометрических частиц размером до 5 мкм. Частицы TiB_2, присутствующие в образцах 5 (рис. 3б) и 6 (рис. 3в), напротив, по оттенку почти неотличимы от Ti_3SiC_2. Однако они значительно меньше, чем частицы Ti_3SiC_2, имеют изометрическую форму и гораздо более четкую огранку. В спектрах характеристического рентгеновского излучения частиц TiB_2 отсутствуют аналитические линии атомов кремния и углерода, вместо этого в спектрах присутствует K-линия бора.

Помимо основных фаз на СЭМ-изображениях продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК обнаруживаются в небольшом количестве мелкие, размером до 1–2 мкм, ярко-светлые вкрапления, имеющие округлую форму, которые, как правило, достаточно равномерно распределены по всему образцу. Согласно представленным на рис. 3а и 3б спектрам характеристического рентгеновского излучения, химическую основу этих образований составляют кремниевые либо кремний-титановые расплавы, в которых концентрируются содержащиеся в ЛК примеси: железо, алюминий, цирконий, церий, неодим и др.

Отдельно следует отметить, что в спектрах характеристического рентгеновского излучения всех исследованных участков, относящихся как к основным, так и к минорным фазам, отсутствовал пик при 0.525 кэВ, соответствующий K_α-линии атомов кислорода. Это позволяет заключить, что

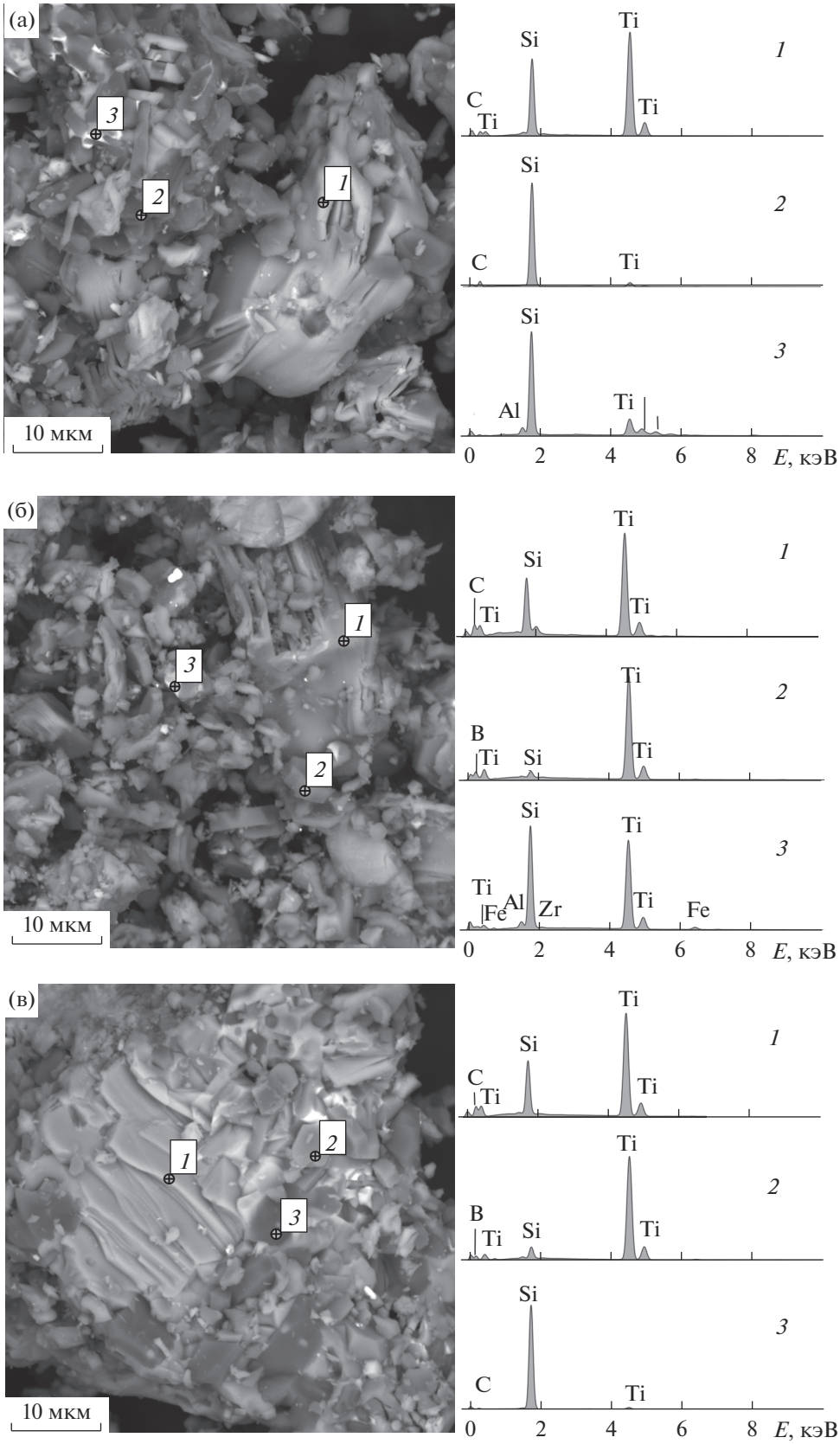

Рис. 3. СЭМ-изображения и энергетические спектры характеристического рентгеновского излучения представительных участков продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК: образец 2 (а), 5 (б), 6 (в).

примененные в работе условия термической обработки (t = 1600°C, время изотермической выдержки 1 ч, вакуумная откачка) являлись достаточными для завершения процесса карбосиликотермического восстановления ЛК, при котором кислород полностью удалялся из образцов в виде газов CO и SiO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки B_4C при использовании SiC в качестве восстановителя синтезированы керамические композиты Ti_3SiC_2–TiB_2–SiC с возможностью варьирования содержания основных компонентов в широком интервале концентраций. При этом доля минорных фаз (TiC, $TiSi_2$) в составе продукта не превышает 4 об. %. Примеси, содержащиеся в ЛК, концентрируются в ходе восстановительного процесса в жидкой фазе на основе кремниевого либо кремний-титанового расплава.

Синтезированные керамические композиты Ti_3SiC_2–TiB_2–SiC могут использоваться без каких-либо дополнительных обработок для получения высокотемпературной конструкционной керамики для жестких условий эксплуатации с применением методов горячего прессования либо искрового плазменного спекания.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования, науки и молодежной политики Республики Коми в рамках научного проекта № 20-48-110001 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Химия” Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barsoum M.W.* MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2013. 437 p. https://doi.org/10.1002/9783527654581
2. *Sun Z.M.* Progress in Research and Development on MAX Phases: a Family of Layered Ternary Compounds // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143–166. https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001
3. *Barsoum M.W., Radovic M.* Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195–227. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448
4. *Barsoum M.W., Radovic M.* MAX Phases: Bridging the Gap between Metals and Ceramics // Am. Ceram. Soc. Bull. 2013. V. 92. № 3. P. 20–27.
5. *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. № 1–2. P. 168–172. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00039-2
6. *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. P. 2615–2619. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.132
7. *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. № 11. P. 1741–1744. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.057
8. *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.
9. *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. P. 3493–3500. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.021
10. *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. P. 5967–5971. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.049
11. *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. P. 2365–2370. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3
12. *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. P. 499–505. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.006
13. *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. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.011
14. *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. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.001
15. *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. P. 3663–3667. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.196
16. *Бажин П.М., Стельмах Л.С., Столин А.М.* Влияние степени деформации на формирование MAX-фазы в материалах на основе Ti–Al–C при СВС-экструзии // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 330–335. https://doi.org/10.1134/S0002337X19030059
17. *Wang Q., Hu C., Huang Q., Cai S., Sakka Y., Grasso S.* Synthesis of High-Purity Ti_3SiC_2 by Microwave Sintering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2014. V. 11. P. 911–918. https://doi.org/10.1111/ijac.12065
18. *Foratirad H., Baharvandi H., Maraghe M.G.* Effect of Excess Silicon Content on the Formation of Nano-Layered Ti_3SiC_2 Ceramic via Infiltration of TiC Preforms //

J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 2. P. 451–457. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.004

19. *Li S.B., Zhai H.-X., Zhou Y., Zhang Z.L.* Synthesis of Ti_3SiC_2 Powders by Mechanically Activated Sintering of Elemental Powders of Ti, Si and C // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 407. P. 315–321. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.07.043
20. *Liang B.Y., Wang M.Z., Sun J.F., Li X.P., Zhao Y.C., Han X.* Synthesis of Ti_3SiC_2 in Air Using Mechanically Activated 3Ti/Si/2C Powder // J. Alloys Compd. 2009. V. 474. P. 18–21. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.147
21. *Fakih H., Jacques S., Berthet M.-P., Bosselet F., Dezellus O., Viala J.-C.* The Growth of Ti_3SiC_2 Coatings onto SiC by Reactive Chemical Vapor Deposition Using H_2 and $TiCl_4$ // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 6. P. 3748–3755. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.040
22. *Furgeaud C., Brenet F., Nicolai J.* Multi-Scale Study of Ti_3SiC_2 Thin Film Growth Mechanisms Obtained by Magnetron Sputtering // Materialia. 2019. V. 7. 100369. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100369
23. *Hendaoui A., Vrel D., Amara A., Benaldjia A., Langlois P.* Ti–Al–C MAX Phases by Aluminothermic Reduction Process // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2008. V. 17. № 2. P. 125–128. https://doi.org/10.3103/S1061386208020076
24. *Cetinkaya S., Eroglu S.* Synthesis and Reaction Mechanism of Ti_3SiC_2 Ternary Compound by Carbothermal Reduction of TiO_2 and SiO_2 Powder Mixtures // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6445–6453. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.020
25. *Istomin P., Nadutkin A., Grass V.* Fabrication of Ti_3SiC_2-based Composites from Titania-Silica Raw Material // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 216–221. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.060
26. *Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И.* Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана Ti_3SiC_2 // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 691–693.
27. *Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Presniakov M.* Synthesis of a Bulk Ti_4SiC_3 MAX Phase by Reduction of TiO_2 with SiC // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 21. P. 11050–11056. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01601
28. *Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В.* Получение Ti_3SiC_2 восстановлением диоксида титана карбидом кремния // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 166–172. https://doi.org/10.7868/S0002337X16020056
29. *Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Богданова А.С.* Оптимизация карбосиликотермического синтеза MAX-фазы Ti_4SiC_3 // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 554–563. https://doi.org/10.7868/S0002337X18060027
30. *Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Leonov A., Kaplan M., Presniakov M.* Fabrication of Ti_3SiC_2 and Ti_4SiC_3 MAX Phase Ceramics through Reduction of TiO_2 with SiC // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 18. P. 16128–16135. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.180
31. *Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Kaplan M.* Fabrication of Ti_3SiC_2-Ti_4SiC_3-SiC Ceramic Composites through Carbosilicothermic Reduction of TiO_2 // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2019. V. 16. P. 746–752. https://doi.org/10.1111/ijac.13101
32. *Zou W., Li F., Zhang H., Yang J., Peng S., Qiu T.* Microstructure and Mechanical Properties of in-situ Hot Pressed (TiB_2 + SiC)/Ti_3SiC_2 Composites with Tunable TiB_2 Content // Adv. Appl. Ceram. 2016. V. 115. № 5. P. 282–287. https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1138580
33. *Song K., Yang J., Qiu T., Pan L.M.* In situ Synthesis of (TiB_2 + SiC)/Ti_3SiC_2 Composites by Hot Pressing // Mater. Lett. 2012. V. 75. P. 16–19. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.061
34. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the X-ray Powder Patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301–303. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920
35. *Razavi M., Rahimipour M.R., Kaboli R.* Synthesis of TiC Nanocomposite Powder from Impure TiO_2 and Carbon Black by Mechanically Activated Sintering // J. Alloys Compd. 2008. V. 460 P. 694–698. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.080
36. *Hajalilou A., Hashim M., Ebrahimi-Kahizsangi R., Ismail I., Sarami N.* Synthesis of Titanium Carbide and TiC–SiO_2 Nanocomposite Powder Using Rutile and Si by Mechanically Activated Sintering // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. P. 1094–1102. https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.02.008
37. *Khalafalla S.E., Haas L.A.* Kinetics of Carbothermal Reduction of Quartz Under Vacuum // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 8. P. 414–417. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11324.x
38. *Youm M.R., Yun S., Choi S.C., Park S.W.* Synthesis of β-SiC Powders by the Carbothermal Reduction of Porous SiO_2–C Hybrid Precursors with Controlled Surface Area // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 4870–4877. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.223