



مهندس نوید عطازاده مولف
اصلی این مقاله، دانشجو
کارشناسی ارشد دانشگاه
صنعتی مالک اشتر می‌باشند.

مروری بر سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی

نوید عطازاده، مینا سعیدی حیدری، حمیدرضا بهاروندی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده: تیتانیوم سیلیکون کاربید (Ti_3SiC_2) به علت ریزساختار نانولایه‌ای و خواص منحصر به فرد دارای امتیازات هر دو سرامیک‌ها و فلزات می‌باشد و بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مکس فاز Ti_3SiC_2 مشابه سرامیک‌ها دارای دانسیته کم، خواص مکانیکی دما بالای عالی و نقطه ذوب و پایداری حرارتی بالایی است و مشابه فلزات نسبتاً نرم، قابل ماشین‌کاری، مقاوم در برابر شوک حرارتی و دارای هدایت حرارتی و الکتریکی خوبی است. روش‌های بسیاری برای سنتز این ماده به کار گرفته شده است که در این بین روش آلیاژسازی مکانیکی برتری‌های بسیاری دارد. در این مقاله سعی شده است تا متغیرهای سنتز و تأثیر افزودنی‌های مختلف بر آلیاژسازی مکانیکی مکس فاز Ti_3SiC_2 مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: سنتز، مکس فاز، Ti_3SiC_2 ، آلیاژسازی مکانیکی

۱- مقدمه

مکس فاز Ti_3SiC_2 یکی از رایج‌ترین فازهای مکس است که به فاز ۳۱۲ تعلق دارد و توسط جیتسکو^۱ و نوتنی^۲ در سال ۱۹۶۰ به صورت پودر سنتز شده است [۱، ۲]. این ماده دارای ساختار هگزاگونال است و برخی از خواص فلزات و سرامیک‌ها مانند مقاومت به اکسیداسیون عالی، مدول الاستیک و استحکام بالا، پایداری شیمیایی، مقاومت در برابر شوک حرارتی عالی، قابلیت ماشین‌کاری خوب و نسبت تافنس شکست به استحکام بالایی را دارا می‌باشد. سنتز این ماده با استفاده از روش‌های بسیاری مانند رسوب شیمیایی بخار، روش قوس، پرس ایزواستاتیک گرم یا پرس گرم، سینتر جرقه پلاسما و ... صورت گرفته است [۳، ۴]. یکی از برترین روش‌هایی که برای سنتز ترکیبات سرامیکی در دمای اتاق به کار می‌رود روش آلیاژسازی مکانیکی^۳ می‌باشد [۵]. این فرآیند که اولین بار توسط بنجامین^۴ [۶] در سال ۱۹۷۰ ارائه شده در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و به طور موفقیت آمیزی برای سنتز انواع مختلف مواد نظیر محلول‌های جامد، مواد بین فلزی، آلیاژهای آمورف و کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده شده است [۷]. روش آلیاژسازی مکانیکی یک فرایند متالورژی پودر رایج و مناسب است که دارای مزایایی مانند هزینه تولید کم و کنترل آسان ترکیبات می‌باشد [۸، ۹]. اخیراً این فرآیند توسط محققان بسیاری برای سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 اعمال شده است و در نهایت پودر Ti_3SiC_2 با خلوص فازی بالا و به شکل موفقیت آمیزی سنتز شده است [۱۰]. با توجه به اینکه در فرایند آلیاژسازی مکانیکی عوامل مختلفی نظیر سرعت آسیاکاری، زمان آسیاکاری، اندازه گلوله‌ها و ... دارای اهمیت بسیاری می‌باشند در این مقاله سعی شده است تا گزارشی از کلیه فعالیت‌هایی که در خصوص سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته است انجام گیرد.

¹ Jeitschko

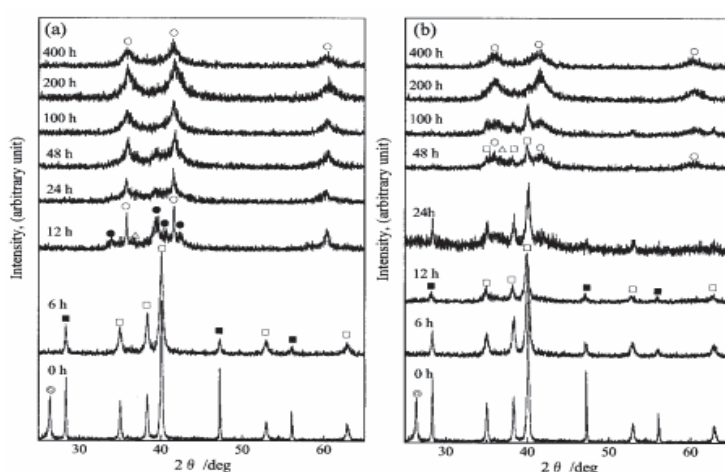
² Nowotny

³ Mechanical alloying

⁴ Benjamin

۲- سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی

لی^۱ و همکارانش [۱۰، ۱۱] اثر زمان و اندازه‌های مختلف گلوله‌های آسیاب را بر سنتز پودر Ti_3SiC_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققان پودرهای Ti، Si و C را با نسبت وزنی محاسبه شده از ترکیب استوکیومتری Ti_3SiC_2 به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار داده‌اند. پودرهای مخلوط شده با استفاده از یک دستگاه آسیاب ارتعاشی با دامنه ارتعاش ۴ میلی‌متر و فرکانس ارتعاش ۱۴۴۰ rpm آلیاژسازی مکانیکی شده است. گلوله‌ها با دو قطر متفاوت با نسبت گلوله به پودر ۱۰۰:۱ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج بیانگر آن است که تشکیل مکس فاز Ti_3SiC_2 به‌شدت تحت تأثیر اندازه گلوله بوده است. آلیاژسازی مکانیکی با استفاده از گلوله‌های بزرگ (قطر ۲۰/۶ میلی‌متر) تشکیل Ti_3SiC_2 را افزایش داده است که احتمالاً به دلیل ایجاد یک واکنش احتراقی در طول آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد (شکل ۱). همچنین مشاهده می‌شود که با استفاده از گلوله‌های کوچک (قطر ۱۲/۷ میلی‌متر)، فاز Ti_3SiC_2 تنها با فرایند آلیاژسازی مکانیکی سنتز نشده و نیازمند به عملیات حرارتی می‌باشد که با آنیل کردن پودر آلیاژسازی مکانیکی شده در دماهای نسبتاً کم پودرهای ریز شامل ۹۵/۸ درصد حجمی Ti_3SiC_2 به دست آمده است [۱۰].

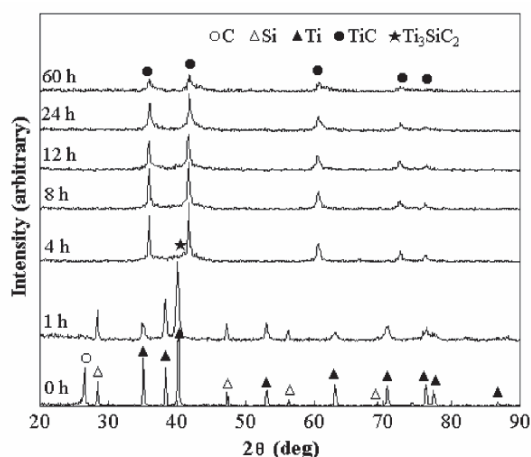


شکل ۱- الگوهای XRD پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده با استفاده از یک دستگاه آسیاب ارتعاشی با (a) گلوله‌های بزرگ (d = 20.6 mm) و (b) گلوله‌های کوچک (d = 12.7 mm): Ti_3SiC_2 (●)، TiC (○)، Ti_5Si_3 (▲)، Ti (□)، Si (■)، C (○) [۱۰].

با افزایش زمان آسیاب در آلیاژسازی مکانیکی با استفاده از گلوله‌های کوچک، اندازه ذرات به‌طور یکنواختی کاهش یافته است؛ در حالی که زمانی که از گلوله‌های بزرگ استفاده شده است، با افزایش زمان آسیاب از ۱۲ تا ۴۸ ساعت اندازه ذرات افزایش یافته‌اند. چنین افزایش غیر عادی در اندازه ذرات ناشی از تشکیل گرانوله‌های بزرگ Ti_3SiC_2 است [۱۰].

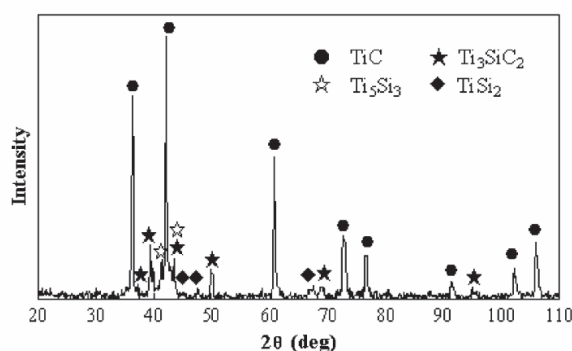
لی^۲ و همکارش [۱۲] از اندازه گلوله‌های متفاوت برای تشکیل Ti_3SiC_2 با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی استفاده نموده‌اند. این محققان آلیاژسازی مکانیکی پودرهای Ti، Si و C را در یک آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۵۰ rpm و در دمای اتاق مورد بررسی قرار داده‌اند. ۴۰۰ گلوله با قطر ۶ میلی‌متر، ۱۰۰ گلوله با قطر ۱۰ میلی‌متر و ۸ گلوله با قطر ۲۰ میلی‌متر استفاده شده و نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ بوده است. شکل ۲ الگوهای XRD پودرهای مخلوط شده Ti، Si و C را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. پس از تنها ۱ ساعت آسیاب پیک‌های گرافیت از الگوهای XRD ناپدید شده‌اند، چرا که یا کربن آمورف تشکیل شده و یا در مرز دانه‌های Ti توزیع شده است. پس از ۱ ساعت آسیاب، پیک‌های پرش Ti و Si هر دو پهن شده و شدت آن‌ها کاهش یافته است که این نشان دهنده کاهش اندازه متوسط کریستالیت و ایجاد عیوب و نواقص و تشکیل کرنش‌های داخلی می‌باشد. پس از ۴ ساعت آسیاب، فاز TiC و فاز مطلوب Ti_3SiC_2 با پیک‌های ضعیف حاصل شده‌اند. پس از ۸ ساعت آسیاب پیک متعلق به Ti_3SiC_2 به‌طور کامل ناپدید شده و این نشان دهنده این است که فاز Ti_3SiC_2 به یک فاز آمورف یا نانوکریستالیت تبدیل شده است. با افزایش بیشتر زمان آسیاب، تمامی پیک‌های TiC پهن و شدت آن‌ها کاهش یافته است.

¹ Li
² Li



شکل ۲- الگوی پراش اشعه X پودرهای مخلوط شده پس از زمان‌های مختلفی از آسیاب [۱۲].

الگوی XRD پودرهای اولیه پس از ۱/۵ ساعت آسیاب در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر فاز Ti_3SiC_2 ، پیک‌های Ti_5Si_3 ، $TiSi_2$ و TiC نیز حضور دارند.



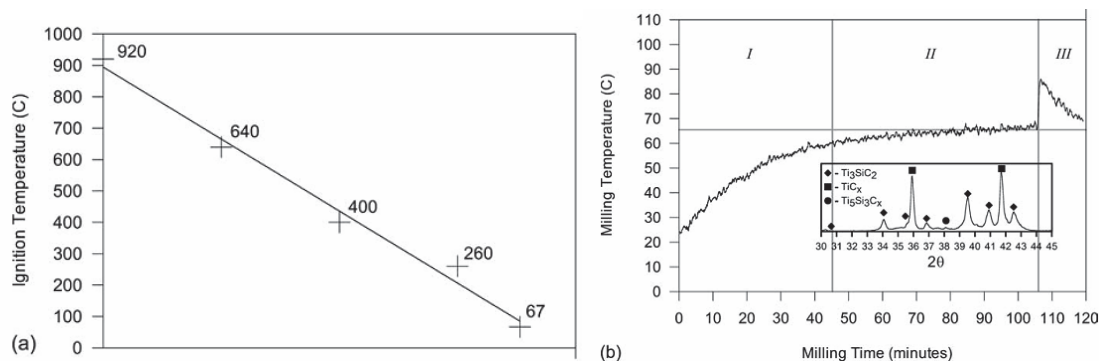
شکل ۳- الگوی پراش اشعه X پودرهای اولیه پس از آسیاب به مدت زمان ۱/۵ ساعت [۱۲].

رایلی^۱ و همکارانش [۱۳] تأثیر آلیاژسازی مکانیکی با انرژی بالا را روی سنتز خود احتراقی دما بالای مکس فاز Ti_5Si_3 مورد بررسی قرار داده‌اند. پراکندگی دمای احتراقی SHS به عنوان تابعی از زمان آسیاب مشاهده شده است. بعد از ۱۰۷ دقیقه آسیاب، واکنش احتراقی خودبه خودی درون محفظه آسیاب در دمای $67^\circ C$ رخ داده است که با یک افزایش $25^\circ C$ درجه سانتی‌گرادی در دمای محفظه همراه است. نمونه‌های متراکم $3Ti+Si+C$ بدون اینکه تحت آسیاب قرار بگیرند دمای احتراق SHS $920 \pm 20^\circ C$ را نشان داده‌اند [۱۴].

نمونه‌هایی که به ترتیب به مدت ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آسیاب شده‌اند، دمای احتراق SHS آن‌ها $640 \pm 20^\circ C$ ، $400 \pm 20^\circ C$ و $260 \pm 20^\circ C$ بوده است (شکل ۴-ا). با افزایش زمان آسیاب به بیشتر از ۱۰۵ دقیقه یک واکنش SHS فعال‌سازی مکانیکی شده در محفظه آسیاب رخ می‌دهد. پروفایل دمایی این واکنش نشان دهنده این است که یک واکنش گرماده در دمای $67 \pm 20^\circ C$ رخ داده است (شکل ۴-ب). در شکل ۴-ب سه منطقه مجزا قابل مشاهده هستند. در منطقه I (۴۵-۰ دقیقه) یک افزایش سریع دمایی به علت واکنش آسیاب وجود دارد. در منطقه II (۱۰۵-۴۵ دقیقه) دمای محفظه همچنان افزایش می‌یابد اگرچه که سرعت آن به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که به علت افزایش اتلاف انرژی به اطراف است.

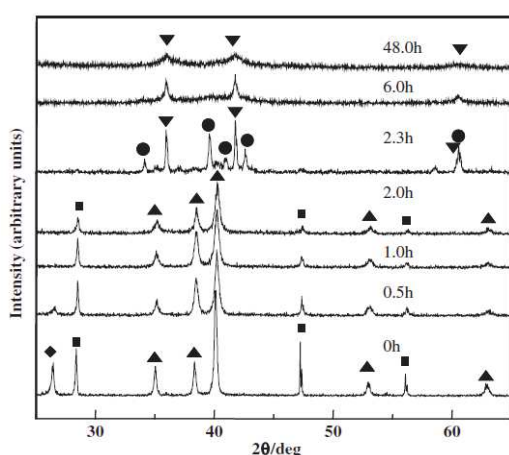
منطقه III (۱۲۰-۱۰۵ دقیقه) با یک افزایش دمای ناگهانی حدود $25^\circ C$ بعد از ۱۰۷ دقیقه آسیاب آغاز می‌شود که نشان دهنده وقوع یک واکنش گرماده در محفظه آسیاب است. این دمای ناگهانی پس از ۱۵ دقیقه کاهش می‌یابد. پراش اشعه ایکس محصول دو فاز اصلی Ti_3SiC_2 و TiC غیر استوکیومتری را نشان می‌دهد که درون شکل ۴-ب نشان داده شده است. مقدار بسیار کمی هم از فازهای سیلیسید و $Ti_5Si_3C_x$ قابل مشاهده است [۱۳].

¹ Riley

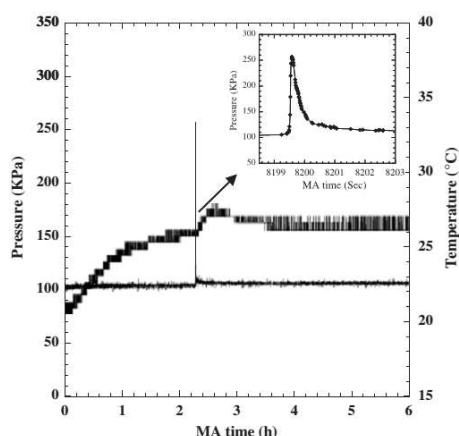


شکل ۴- (a) دمای احتراق برای حالت احتراق همزمان واکنش SHS فعال سازی مکانیکی شده (و واکنش آلیاژ سازی مکانیکی)، (b) پروفایل دمایی محفظه آسیاب در طول واکنش آلیاژ سازی مکانیکی [۱۳].

لی^۱ و همکارانش [۱۵] روش آلیاژ سازی مکانیکی را برای سنتز Ti_3SiC_2 با ترکیب استوکیومتری مواد عنصری Ti، Si و C استفاده کرده اند. آن‌ها در کار خود از یک آسیاب سیاره‌ای مجهز به محفظه نگهدارنده پودر با امکان اندازه گیری لحظه‌ای دما و فشار گاز در حین فرایند آلیاژ سازی مکانیکی بهره برده اند. هنگامی که فرایند آلیاژ سازی برای یک دوره مشخص انجام شد، دما و فشار گاز به طور ناگهانی افزایش یافته و در نتیجه مقداری از ذرات Ti_3SiC_2 سنتز شده اند. در این پژوهش نشان داده شد که واکنش احتراق با فرایند آلیاژ سازی مکانیکی نیز قابل انجام است. شکل ۵ تغییرات اندازه گیری شده در فشار و دمای گاز در جارمیل را به هنگام آلیاژ سازی مکانیکی با سرعت ۲۰۰ rpm نشان می‌دهد. بعد از فرایند آلیاژ سازی مکانیکی به مدت ۲/۳ ساعت، فشار گاز ناگهان افزایش یافته و دمای گاز نیز به میزان حدود ۲ درجه سانتی گراد افزایش یافته است. در مقایسه با تغییر دما، تغییر فشار آشکارتر است و باید توجه شود که تغییر ناگهانی فشار دقیقاً قبل از تغییر دما حاصل شده است و تغییر فشار نسبت به دما چشمگیرتر است. شکل ۶ الگوهای XRD مخلوط پودرهای را که در زمان‌های مختلف تحت آلیاژ سازی مکانیکی بوده اند نشان می‌دهد. پیک کربن در زمان کم آسیا به علت آمورف شدن ناپدید شده است [۱۶]. شدت پیک‌های Ti و Si نیز با افزایش زمان آسیا کاهش یافته است. فازهای جدید Ti_3SiC_2 و TiC بعد از آسیاب به مدت ۲/۳ ساعت حاصل شده اند. این نتایج تأیید می‌کند که تغییرات ناگهانی فشار و دما که در شکل ۵ نشان داده شده است بر اثر واکنش‌های شیمیایی در طول فرایند آلیاژ سازی مکانیکی حاصل شده است.



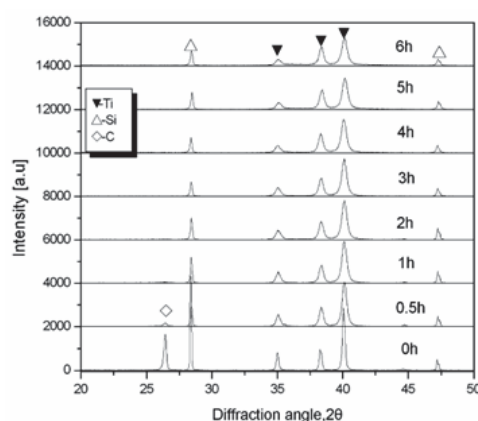
شکل ۶- الگوهای XRD مخلوط‌های پودر که در زمان‌های مختلف تحت آلیاژ سازی مکانیکی قرار گرفته اند (●) Ti_3SiC_2 (▼)، TiC (▲)، Ti (△)، Si (■)، C (◆) [۱۵]



شکل ۵- مثالی از تغییرات دما و فشار گاز در طول فرایند آلیاژ سازی مکانیکی [۱۵].

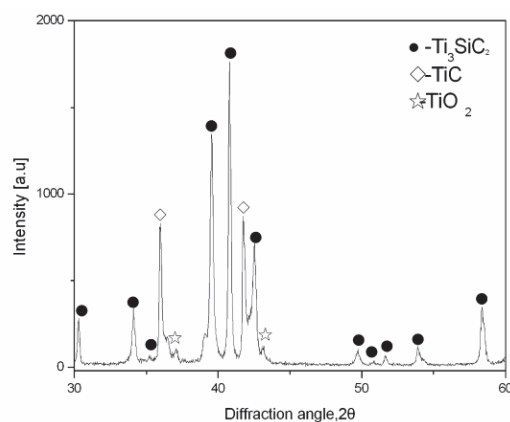
۳- بررسی اثر افزودنی‌های مختلف بر سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی

لیانگ^۱ و همکارانش [۱۷، ۱۸] سنتز Ti_3SiC_2 را در هوا و با استفاده از فعال شدن مکانیکی پودر 3Ti/Si/2C مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققان از پودرهای Ti، Si، C (گرافیت) و مقدار ناچیزی Al اضافی به منظور افزایش سنتز Ti_3SiC_2 استفاده کردند. آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب سیاره‌ای با بدنه و گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن انجام شده است. سرعت آسیاب ۳۰۰ rpm، نسبت جرمی گلوله به پودر ۱۰:۱ بود. آلیاژسازی مکانیکی، ذرات پودر 3Ti/Si/2C را ریز نموده و سبب ایجاد اعوجاج شبکه‌ای شدیدی شده است که فعالیت‌های واکنشی پودرها را به طور قابل توجهی بهبود بخشیده است. شکل ۷ الگوهای XRD مخلوط پودرهای عنصری آلیاژسازی مکانیکی شده در مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. پس از آسیاب به مدت زمان ۲ ساعت پیک گرافیت به دلیل اینکه به آسانی آمورف می‌شود ناپدید شده است. به دلیل کاهش اندازه کریستالی و اعوجاج شبکه در طول فرایند آلیاژسازی مکانیکی هر دوی پیک‌های پراش Si و Ti پهن شده و شدت آن‌ها کاهش یافته است. به وضوح مشخص است که با افزایش زمان آسیاب از ۳ تا ۶ ساعت، شدت پیک‌های پراش Si و Ti دچار تغییر نشده‌اند.



شکل ۷- الگوی XRD پودرهایی که به صورت مکانیکی فعال سازی شده‌اند [۱۷].

زمانی که این پودر در معرض هوا قرار گرفته است، به طور خود به خودی مشتعل شده که به دلیل سنتز خود احتراقی دمای بالای تیتانیوم سیلیکون کاربید (Ti_3SiC_2) می‌باشد. حاصل این امر یک محصول متخلخل بوده که سطح آن لایه‌ای از TiO_2 و لایه داخلی آن مخلوطی از Ti_3SiC_2 و TiC بوده است. شکل ۸ الگوی XRD حاصل از نمونه پودر شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان دهنده آن است که فاز اصلی Ti_3SiC_2 و TiC بوده‌اند. علاوه بر این پیک‌های ضعیف TiO_2 نیز مشاهده می‌شوند. مقدار Ti_3SiC_2 محصول ۸۳ wt% تخمین زده شده که در مقایسه با مقدار چاپ شده در مقالات نسبتاً بالا است [۱۲، ۱۵، ۱۹].



شکل ۸- الگوی XRD محصول احتراقی [۱۷].

¹ Liang

جین^۱ و همکارانش [۲۰] نیز اثر افزودن Al بر روی خلوص فاز $Ti_3Si(Al)C_2$ سنتز شده به روش آلیاژسازی مکانیکی را مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققان با استفاده از مواد اولیه شامل مخلوط پودر $3Ti:Si:2C:xAl$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) ترکیب پایه Ti_3SiC_2 را به روش آلیاژسازی مکانیکی سنتز کردند. نتایج نشان داد که با استفاده از دستگاه آسیاب گلوله‌ای پر انرژی (سرعت: ۳۰۰ rpm، قطر گلوله: ۱۰ mm، نسبت گلوله به پودر: ۱۰:۱) مخلوط پودر $3Ti:Si:2C$ به مدت زمان ۱۰ ساعت هر دو شکل پودر و بالک محصولات TiC ، $TiSi_2$ و Ti_3SiC_2 به‌عنوان فاز اصلی را تولید نمودند. آن‌ها با افزودن یک مقدار کوچکی از Al نسبت Ti_3SiC_2 را در محصولات آلیاژسازی مکانیکی شده (در هر دو شکل پودر و بالک) به‌طور قابل‌توجهی افزایش دادند. زمانی که $x=0.1$ ، پس از ۱۰ ساعت اختلاط با آسیاب گلوله‌ای مقدار Ti_3SiC_2 در دو شکل پودر و بالک به ترتیب به ۷۶/۸ و ۸۵/۹ رسید، با این وجود افزودن بیش از حد Al میزان Ti_3SiC_2 را در محصولات آسیاب شده کاهش داد. در طول سنتز Ti_3SiC_2 به‌وسیله آلیاژسازی مکانیکی، دمای میانگین در محیط آسیای گلوله‌ای بسیار بالا نیست. بعضی از مقالات تغییرات دمایی را در طول آلیاژسازی مکانیکی بررسی کرده‌اند، آن‌ها ذکر کرده‌اند که هنگامی که واکنش خود احتراقی القا شده به‌صورت مکانیکی (MSR) در ناحیه میکرون رخ می‌دهد دما به اندازه کافی بالا است. در جدول ۱ دمای آدیاباتیک و آنتالپی تشکیل برای واکنش‌های انتخابی آورده شده است. تشکیل فاز Ti_3SiC_2 به وسیله آلیاژسازی مکانیکی را باید به دمای آدیاباتیک و آنتالپی تشکیل بالا نسبت داد. دو واکنش گرماده $Ti-C$ و $Ti-Si$ در سیستم $Ti-Si-C$ برای تشکیل فاز Ti_3SiC_2 سودمند هستند.

جدول ۱- دمای آدیاباتیک و آنتالپی تشکیل واکنش‌های انتخابی [۲۰].

Reaction system	$-\Delta H$ (kJ mol ⁻¹)	T_a (°C)	References
Ti + C	185	3017	4
3Ti + 2C + Si	547	3000	4
Ti + 2Si	133.9	1557	15

۴- نتیجه‌گیری

محققان بسیاری سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 را به روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی نموده‌اند. در این بین علاوه بر اینکه نوع دستگاه آسیاکاری از نظر سیاره‌ای، گلوله‌ای و ... بسیار اثر گذار است؛ سرعت آسیاکاری، مدت زمان آسیاکاری، اندازه گلوله‌ها و ... دارای اهمیت بسیاری است. برخی از محققان توانسته‌اند با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی مکس فاز Ti_3SiC_2 را سنتز نمایند با این حال بسیاری دیگر از محققان پس از آلیاژسازی مکانیکی از یک مرحله عملیات حرارتی نیز استفاده نموده‌اند تا بتوانند درصد بیشتری از این ماده را سنتز نمایند.

مراجع

- [1] M. Radovic, M. W. Barsoum, MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics, American Ceramics Society Bulletin, Vol. 92, No. 3, pp. 20-27, 2013.
- [2] M. W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and mechanical properties of the MAX phases, Annual review of materials research, Vol. 41, pp. 195-227, 2011.
- [3] M. Xue, H. Tang, C. Li, Synthesis of Ti_3SiC_2 Through Pressureless Sintering, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 53, No. 7-8, pp. 392-398, 2014/11, 2014.
- [4] K. Sato, M. Mishra, H. Hirano, C. Hu, Y. Sakka, Pressureless Sintering and Reaction Mechanisms of Ti_3SiC_2 Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 97, No. 5, pp. 1407-1412, 2014.
- [5] H. Abderrazak, M. Abdellaoui, Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide, Materials Letters, Vol. 62, No. 23, pp. 3839-3841, 2008.
- [6] J. S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metallurgical transactions, Vol. 1, No. 10, pp. 2943-2951, 1970.
- [7] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, J. Wang, Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, No. 7, pp. 1687-1692, 1999.
- [8] H. Abderrazak, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, N. Jouini, Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29, No. 2, pp. 170-176, 2011.

¹ Jin

- [9] A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, N. Jouini, Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 30, No. 1, pp. 64-70, 2012.
- [10] J. F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, Mechanical - Alloying - Assisted Synthesis of Ti₃SiC₂ Powder, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 4, pp. 1004-1006, 2002.
- [11] J.F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, Fabrication of highly dense Ti₃SiC₂ ceramics by pressureless sintering of mechanically alloyed elemental powders, *Journal of materials science*, Vol. 38, No. 12, pp. 2661-2666, 2003.
- [12] S. B. Li, H. X. Zhai, Synthesis and reaction mechanism of Ti₃SiC₂ by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 8, pp. 2092-2098, 2005.
- [13] D. P. Riley, E. H. Kisi, D. Phelan, SHS of Ti₃SiC₂: ignition temperature depression by mechanical activation, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 6, pp. 1051-1058, 2006.
- [14] D. P. Riley, E. H. Kisi, T. C. Hansen, A. W. Hewat, Self - Propagating High - Temperature Synthesis of Ti₃SiC₂: I, Ultra - High - Speed Neutron Diffraction Study of the Reaction Mechanism, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 10, pp. 2417-2424, 2002.
- [15] J. F. Li, T. Matsuki, R. Watanabe, Combustion reaction during mechanical alloying synthesis of Ti₃SiC₂ ceramics from 3Ti/Si/2C powder mixture, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 5, pp. 1318-1320, 2005.
- [16] X. Yang, Z. Huang, Y. Wu, H. Ye, HREM observation of the synthesized process of nano-sized SiC by ball milling of Si and C mixed powders, *Acta Metallurgica Sinica(China)(China)*, Vol. 36, No. 7, pp. 684-688, 2000.
- [17] B. Liang, M. Wang, J. Sun, X. Li, Y. Zhao, X. Han, Synthesis of Ti₃SiC₂ in air using mechanically activated 3Ti/Si/2C powder, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 474, No. 1, pp. L18-L21, 2009.
- [18] B. Liang, M. Wang, Synthesis of Ti₃SiC₂ by mechanically induced self-sustaining reaction: Some mechanistic aspects, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol. 21, No. 3, pp. 172-177, 2012.
- [19] H. Orthner, R. Tomasi, Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 336, No. 1, pp. 202-208, 2002.
- [20] S. Jin, B. Liang, J.-F. Li, L. Ren, Effect of Al addition on phase purity of Ti₃Si(Al)C₂ synthesized by mechanical alloying, *Journal of materials processing technology*, Vol. 182, No. 1, pp. 445-449, 2007.