

Металлургия и материаловедение

УДК 621.762

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ TI-AL-C-B*

*Е.А. Амосов¹, Д.Ю. Ковалев², Е.И. Латухин¹, С.В. Коновалихин²,
А.Е. Сычев²*

¹Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8

Проведены исследования возможности получения твердого раствора на основе кристаллической решетки МАХ-фазы карбоалюминид титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) путем замещения части атомов углерода атомами бора в исходной шихте. Отмечены стадии формирования продуктов СВС-реакции при протекании синтеза методом динамического рентгенофазового анализа. Оценено влияние содержания бора в исходной шихте на качественный и количественный состав продуктов СВС реакции, в частности на количественное соотношение образующихся при реакции МАХ-фаз типа 312 и 211.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбоалюминид титана, твердый раствор, рентгеноструктурный анализ.

Введение

В современном материаловедении особое внимание привлекают МАХ-фазы – тройные соединения, отвечающие формуле $M_{n+1}AX_n$ с гексагональной плотной упаковкой, где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, Х – углерод или азот [1]. Подобные соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA и IVA группы. Слои-

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту 15-08-02331.*

Евгений Александрович Амосов (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Дмитрий Юрьевич Ковалев (к.т.н.), заведующий лабораторией рентгеноструктурных исследований.

Евгений Иванович Латухин (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Сергей Владимирович Коновалихин (к.ф.-м.н.), старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований.

Александр Евгеньевич Сычев (к.т.н.), заведующий лабораторией физического материаловедения.

стость на уровне кристаллической структуры приводит к выраженному ламинатному строению зерна МАХ-фазы с толщиной слоев до нескольких десятков нанометров. Такое строение дает возможность деформации материала без макроскопических повреждений и разрушений. При нагружении наноламинатная структура материала испытывает сдвиговые деформации между слоями, наблюдаются их изгиб и расслоение. Материалы на основе МАХ-фаз сочетают свойства металлов и керамики [2]. Подобно металлам, они электро- и теплопроводны, обрабатываются резанием, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость. В то же время как керамика они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью [3–5].

К настоящему времени известно около 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, которые содержат в качестве элемента Х углерод или азот [1]. Установлена возможность легирования МАХ-фаз близкими по периодической таблице элементами. Синтезирован ряд твердых растворов с частичным замещением атомов М и А атомами с близким атомным радиусом [6–10]. Изоморфное замещение одного элемента другим ведет к изменению механических и теплофизических свойств материала и представляет интерес с точки зрения создания функциональных материалов на основе четверных и более соединений со структурой МАХ-фазы. Важным представляется вопрос о возможности замещения атомов Х (углерод или азот) в карбидных или нитридных слоях $[M_{n+1}X_n]$ атомами бора. Попытки получить МАХ-фазу, в которой часть атомов углерода замещена атомами бора, были неудачными – синтезированные материалы представляли собой композит МАХ-фаза – диборид [11]. В работе [12] при борировании поверхности МАХ-фазы Ti_2AlC образовывался слой, содержащий фазы TiB_2 и TiC . Попытка создать МАХ-фазу на основе бора $Ti-Ge-B$ также оказалась неудачной [13]. Вместе с тем близость атомных радиусов бора, азота и углерода свидетельствует о потенциальной возможности существования подобных фаз. Фазовые равновесия подробно изучены только в тройных системах $M-X-X'$ и $M-Al-X$ (M – переходный металл, X – В, С, N, Si) [14], в то время как данные по четверным системам, одновременно включающим В и С, отсутствуют.

Типичным и наиболее изученным представителем МАХ-фаз является соединение Ti_3AlC_2 , одним из способов получения которого является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [15–18].

Целью данной работы являлось установление возможности синтеза соединения $Ti_3Al(C,B)_2$ из порошковой смеси $Ti-Al-C-B$ методом СВС в режиме горения и исследование влияния отношения C/B на процесс фазообразования и параметры кристаллической структуры полученной МАХ-фазы. Для установления последовательности фазообразования в процессе СВС применялся метод времязрешающей дифракции.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов использовали следующие порошки: титан марки ПТС (чистота 98 %, средний размер частиц 100 мкм), углерод технический (сажа) марки П-701 (99,5 %, 2 мкм), алюминий марки ПА-4 (99 %, 50 мкм) и бор аморфный черный марки Б-99В (99,0 %, 5 мкм). Для удаления влаги порошки подвергали сушке на воздухе при температуре 120 °С в течение 2 часов. Смешивание порошков производили вручную в фарфоровой ступке.

Соотношение компонентов выбиралось исходя из известных данных о необходимости избыточного содержания алюминия в исходной смеси для получения

максимального выхода МАХ-фазы [18]. Молярный состав смеси для синтеза фазы $Ti_3AlC_2 - 3Ti+2Al+2C$, а при частичной замене углерода на бор – $3Ti+2Al+2((1-x)C+xB)$, где x – доля атомов бора (0; 0,15; 0,25; 0,50; 0,75). Из порошковых смесей прессовали образцы размером $13 \times 30 \times 5$ мм и относительной плотностью 0,5.

Эволюция материала при нагреве исследовалась методом времяразрешающей дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction), позволяющим регистрировать изменения фазового состава и агрегатного состояния материала в реальном времени. Идея метода заключается в регистрации последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией от материала в течение синтеза [19–21]. Использовалась установка на базе аппарата ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и быстродействующим линейным детектором со временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс. Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга – Brentano. Образец помещался в герметичную камеру с бериллиевыми окнами для прохождения рентгеновских лучей, оборудованную системой поджига. Пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом $\sim 20^\circ$ и освещал площадку сечением $2 \times 10 \text{ мм}^2$. Угловой интервал регистрации рентгеновского спектра составлял $25^\circ - 60^\circ$ по шкале 2θ . Экспозиция единичной рентгенограммы – 1 секунда. Синтез проводили в режиме горения с инициированием реакции локальным нагревом торца образца вольфрамовой спиралью. Регистрация температуры осуществлялась термопарой ВР 5/20, которая находилась в контакте с поверхностью образца в его центральной части. Сигналы от термопары через аналого-цифровой преобразователь записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Исследования методом TRXRD проводились в среде гелия при избыточном давлении 0,5 атм. Для получения статистически достоверных данных проводили по три эксперимента для каждого состава.

Рентгеноструктурные исследования образцов после синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором на вторичном пучке и излучении $Cu K_\alpha$. Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 7^\circ - 70^\circ$ с шагом съемки 0.02° и временем набора в точке 2 секунды. Количественное соотношение фаз определялось методом Ритвельда в программном пакете PDWin НПП «Буревестник» с использованием известных структурных данных полученных фаз. Параметры ячейки МАХ-фаз рассчитывались методом внутреннего стандарта (эталон – кремний SRM640D).

Результаты и их обсуждение

Дифракционная картина горения смеси $3Ti+2Al+2C$ представлена на рис. 1. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двумерного поля в координатах угол – время, а интенсивность линии пропорциональна степени черноты поля. На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма процесса. До инициирования горения на дифракционном поле наблюдаются линии исходных компонентов смеси Ti и Al. Дифракционные линии углерода не фиксируются, т. к. используемая сажа является рентгеноаморфной. В момент прохождения фронта горения через зону регистрации на термограмме

фиксируется скачок температуры и происходит резкое падение до уровня фона интенсивности линий Ti и Al, что свидетельствует о плавлении исходных компонентов и начале взаимодействия. Одновременно наблюдается возникновение двух линий, идентифицируемых как линии (111) и (200) фазы TiC. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлено взаимодействием титана и углерода. Можно предположить, что в этот период карбид титана, находящийся в кристаллическом состоянии, окружен расплавом Ti-Al. Дифракционные линии формирующихся фаз существенно уширены по сравнению с линиями исходных элементов, что в первую очередь обусловлено значительной деградацией поверхности, с которой происходит регистрация рентгеновского спектра. Максимальная измеренная температура составила 850 °С, что ниже адиабатической температуры взаимодействия титана с углеродом, составляющей более 3000 °С. Такое несоответствие обусловлено экспериментальными условиями измерения температуры – спай термопары находится в контакте с поверхностью образца и не отражает реальную температуру, позволяя лишь качественно характеризовать тепловыделение при прохождении волны горения. После прохождения волны горения в течение 4–5 секунд на дифракционном поле фиксируются только дифракционные линии TiC. В этот период наблюдается заметное смещение их углового положения, свидетельствующее об охлаждении синтезированного материала. Начиная со 2-й секунды интенсивность линий TiC начинает падать, что указывает на уменьшение его содержания в материале. Возникает дифракционная линия, угловое положение которой отвечает интенсивным линиям МАХ-фаз (104) Ti_3AlC_2 и (103) Ti_2AlC в области $2\theta = 39 \div 40^\circ$. Учитывая уменьшение интенсивности линий TiC после прохождения фронта горения, можно предположить, что образовавшиеся в волне горения кристаллы карбида титана растворяются в расплаве Ti-Al. Расплав насыщается углеродом, и при остывании происходит кристаллизация тройных соединений. Аналогичный результат был получен при исследовании фазообразования при горении смесей Ti-Si-C и Ti-Al-C [18, 22]. Было показано, что за фронтом горения происходит растворение первоначально образовавшегося карбида в расплаве Ti-Si (Ti-Al) с последующей кристаллизацией МАХ-фазы.

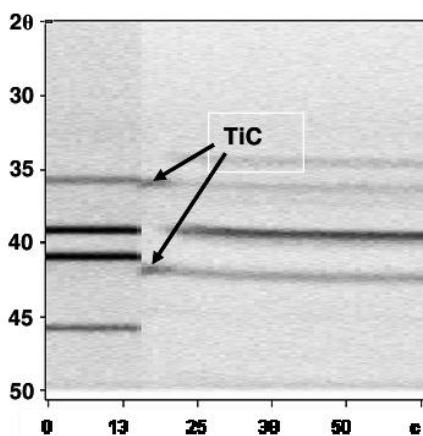


Рис. 1. Дифракционная картина горения смеси $3Ti+2Al+2C$

Таким образом, при горении смеси $3\text{Ti}+\text{Al}+2\text{C}$ формирование материала происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. Временной интервал образования TiC не превышает 1 секунду. В результате формируются кристаллы TiC , окруженные расплавом TiAl . После прохождения фронта горения в течение ~ 5 секунд происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией МАХ-фазы.

РФА продукта синтеза (рис. 2), показал, что полученный продукт является многофазным (табл. 1). Суммарное содержание МАХ-фаз составляет 75 %, а содержание TiC не превышает 6 %. Обнаружены также интерметаллидные фазы Al_3Ti и Al_5Ti_2 .

При замещении в смеси 15 ат. % углерода бором дифракционная картина принципиально не изменяется. Основной реакцией, обеспечивающей распространение фронта горения, остается реакция образования TiC , а формирование МАХ-фаз начинается через 4–5 секунд после прохождения волны. РФА показывает наличие 6 фаз в синтезированном материале (см. табл. 1). Помимо фаз, образующихся при синтезе материала без добавления в смесь бора, в продукте обнаружено около 6 % TiB_2 .

Принципиальные изменения в дифракционной картине процесса происходят при замещении более 50 % углерода бором (рис. 3). При прохождении волны горения через зону регистрации наблюдается возникновение четырех дифракционных линий, две из которых, как и ранее, соответствуют отражениям (111) и (200) фазы TiC . Две другие линии идентифицируются как линии (100) и (101) фазы TiB_2 . Принимая во внимание одновременное образование TiC и TiB_2 , можно утверждать, что протекают параллельные реакции синтеза данных соединений. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлено обеими реакциями.

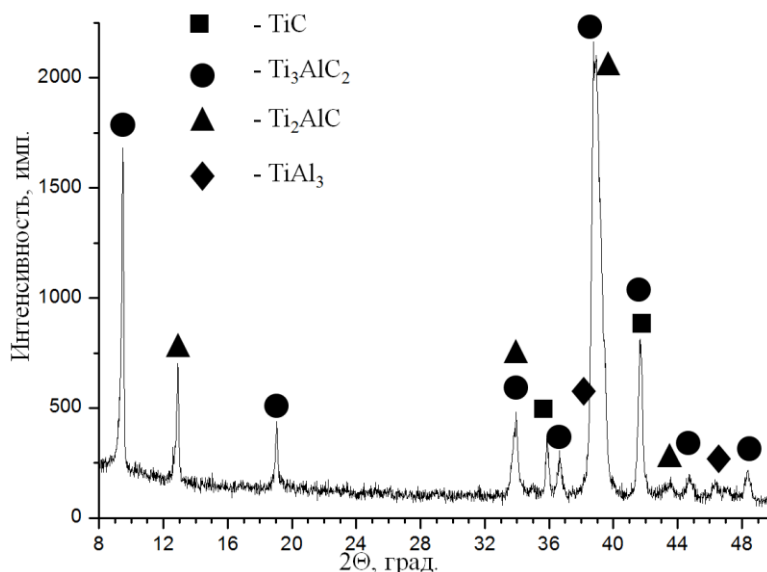


Рис. 2. Рентгенограмма материала, синтезированного из смеси $3\text{Ti}-2\text{Al}-2\text{C}$

Фазовый состав материала в зависимости от добавки бора

Кол-во бора, % ат.	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂	TiC	TiB ₂	TiAl ₃	C	TiAl
0	28,5	46,3	5,6	–	19,6	–	–
15	10,6	41,1	7,9	6	34,5	>0	–
25	19,6	44,9	1,3	6,2	19,9	8,1	–
50	33,5	10,48	2	10,3	–	5,5	38,2
75	28,8	–	–	20,5	–	11,8	38,9

В течение 4 секунд после прохождения фронта горения на дифракционном поле фиксируются только дифракционные линии TiC и TiB₂, сдвигающиеся в область больших углов вследствие уменьшения температуры. Далее в случае смеси с 50%-м замещением атомов углерода атомами бора наблюдается ослабление интенсивности линий TiC, что указывает на его частичное растворение в окружающем расплаве Ti-Al. При увеличении содержания бора до 75 ат. % дифракционные линии TiC в течение 4–5 секунд полностью исчезают с дифракционного поля, свидетельствуя о его полном растворении в окружающем расплаве. Интенсивность линий фазы TiB₂ остается практически постоянной, что говорит об отсутствии ее взаимодействия с окружающим расплавом Ti-Al. Растворение TiC в расплаве приводит к его насыщению углеродом, и при дальнейшем охлаждении происходит кристаллизация МАХ-фазы. Этот процесс подтверждается возникновением через 4–5 секунд после прохождения волны горения дифракционной линии в области углов $2\theta = 39^\circ - 40^\circ$, отвечающей интенсивным линиям МАХ-фаз (008), (104) Ti₃AlC₂ и (103), (006) Ti₂AlC. Определить, какая из МАХ-фаз вносит больший вклад в интенсивность данной линии, не представляется возможным вследствие уширения линии при нарушении геометрии регистрации рентгеновского спектра, вызванного деградацией поверхности при горении. РФА материала после охлаждения показал (см. рис. 4), что из расплава преимущественно кристаллизуется фаза Ti₂AlC. Следующей кристаллизующейся фазой является γ -фаза TiAl, дифракционная линия которой возникает через 8–10 секунд после прохождения волны горения (рис. 3, б).

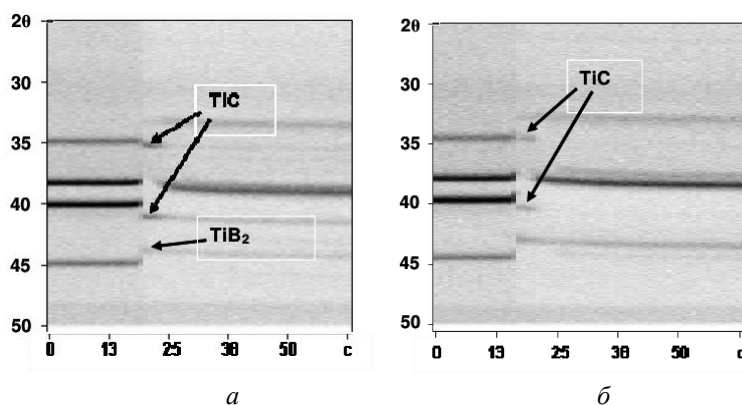


Рис. 3. Дифракционная картина горения:
 а – смеси 3Ti+2Al+C+B; б – смеси 3Ti+2Al+0,5C+1,5B

Результаты количественного РФА материала после охлаждения (см. табл. 1) соответствуют полученным методом TRXRD качественным данным по наличию основных соединений в полученном материале.

Таким образом, при горении смеси $3\text{Ti}+2\text{Al}+2((1-x)\text{C}+x\text{B})$ с замещением более 50 ат. % углерода бором формирование материала также происходит в несколько стадий.

На первом этапе параллельно протекают реакции образования тугоплавких фаз TiC и TiB_2 , обеспечивающие основное тепловыделение при горении. В результате в зоне реакции образуются кристаллы TiC и TiB_2 , окруженные расплавом TiAl .

Далее происходит растворение TiC в окружающем расплаве, в отличие от TiB_2 , который остается в кристаллическом состоянии. При охлаждении расплава Ti-Al , насыщенного углеродом за счет растворения в нем TiC , происходит кристаллизация МАХ-фазы, преимущественно Ti_2AlC , а затем γ -фазы TiAl .

Для оценки изменений вида рентгенограмм были проведены расчеты теоретических рентгенограмм гипотетических структур составов $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{CB})_2$.

При моделировании были учтены данные РСИ кристаллов Ti_2AlN [23]. По этим данным замена атома C на атом N уменьшает параметры ячейки кристалла. Это является следствием меньшего ковалентного радиуса атома N по сравнению с атомом C .

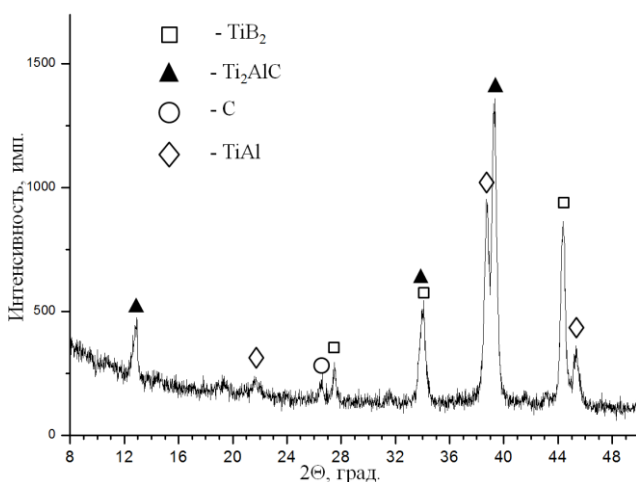


Рис. 4. Рентгенограмма материала, синтезированного из смеси $3\text{Ti}+2\text{Al}+0,5\text{C}+1,5\text{B}$

Моделирование проводилось с помощью компьютерной программы Mercury CSD 2.0, находящейся в открытом доступе.

Учитывая, что МАХ-фазы являются твердыми растворами [1], в первом приближении можно предполагать линейную зависимость метрики ячейки от состава.

При оценке возможных изменений параметров ячейки мы исходили из того, что ковалентный радиус атома бора больше, чем атома C . Поэтому параметры ячейки гипотетических кристаллов должны увеличиться пропорционально увеличению ковалентных радиусов атомов.

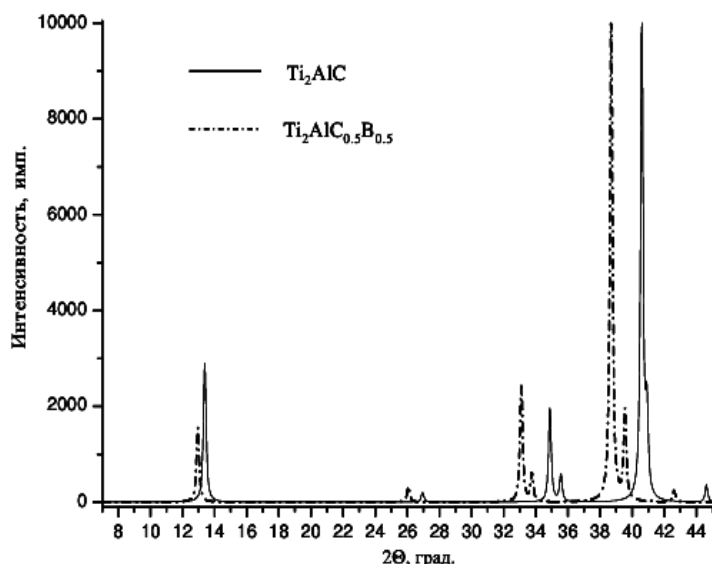


Рис. 5. Сопоставление теоретических рентгенограмм кристаллов Ti_2AlC и гипотетических кристаллов состава $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$

Сказанное выше позволило предположить следующие параметры элементарной ячейки гипотетического кристалла состава $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$: $a = 3,123$, $c = 13,662 \text{ \AA}$, $V = 115,4 \text{ \AA}^3$. МАХ-фазы состава Ti_3AlN_2 до сих пор синтезировать не удалось. По этой причине увеличение параметров ячейки по абсолютной величине для гипотетических кристаллов $Ti_3Al(CB)_2$ было принято таким же, как для $Ti_2AlC_{0.5}B_{0.5}$: $a = 3,127$, $c = 18,750 \text{ \AA}$, $V = 158,8 \text{ \AA}^3$. Теоретические рентгенограммы реальных и гипотетических кристаллов приведены на рис. 5, 6.

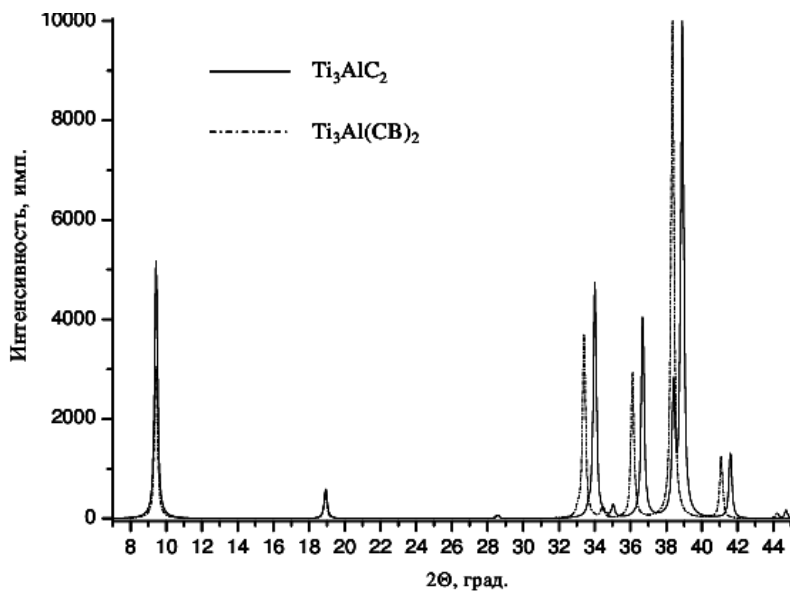


Рис. 6. Сопоставление теоретических рентгенограмм кристаллов Ti_3AlC_2 и гипотетических кристаллов состава $Ti_3Al(CB)_2$

Легко видеть, что замещение атомов С на В не приводит к появлению новых отражений в области $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Наиболее значимым различием является изменение интенсивности отражений 002 ($2\theta \approx 13.6^\circ$ для фазы 211, $2\theta \approx 9.6^\circ$ для фазы 312) при частичной замене С на В.

Таким образом, можно отметить, что в случае многофазной системы однозначно доказать внедрение атомов В в структуру МАХ фаз на основании анализа дифрактограмм *невозможно*.

Анализируя на основе данных количественного РФА влияние последовательного замещения углерода бором, можно отметить, что увеличение содержания бора приводит к уменьшению содержания фазы TiC в синтезированном материале (см. табл. 1). Увеличение содержания бора приводит также к появлению свободного углерода в продуктах реакции.

Расчет методом Ритвельда метрики элементарной ячейки МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC не выявил значимых тенденций в изменении параметров при увеличении содержания бора (табл. 2).

Необходимо отметить, что взвешенный R_{wp} -фактор при полнопрофильном уточнении многофазного образца по экспериментальным порошковым дифрактометрическим данным составлял 12–16 %. Такие большие величины R_{wp} , не позволяющие точно рассчитывать параметры, связаны с многофазностью синтезированного материала и наложением основных дифракционных линий фаз.

Таблица 2

Параметры ячейки (А) фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в синтезированном материале в зависимости от содержания В

X (% ат. В)	Ti_3AlC_2	Ti_2AlC
0	3,08(3) 18,6(1)	3,06(4) 13,7(4)
15	3,08(3) 18,6(1)	3,05(8) 13,9(7)
25	3,07(3) 18,5(5)	3,06(6) 13,7(1)
50	3,07(4) 18,5(5)	3,05(7) 13,6(5)
75	– –	3,05(9) 13,7(2)
PDF2 000-52-0875 010-78-3753	3,069 18,501	3,06743 13,6988

Таким образом, вопрос о возможности синтеза соединений $Ti_3Al(C,B)_2$ и $Ti_2Al(C,B)$ из порошковой смеси Ti-Al-C-B требует дальнейшего рассмотрения. Необходим подбор условий синтеза и соотношения исходных компонентов, обеспечивающих максимальный выход МАХ-фаз с минимальным содержанием вторичных фаз.

Заключение

1. При протекании СВС-реакции в системе Ti-Al-C-B во всех исследованных составах с различным соотношением углерода и бора формируются только МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 .

2. Формирование конечного продукта реакции при любом исследуемом составе СВС-шихты происходит стадийно: на первом этапе образуются карбид титана и диборид титана, примерно через 5 секунд – МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 .

3. Вопрос о возможности синтеза соединений $Ti_3Al(C,B)_2$ и $Ti_2Al(C,B)$ из порошковой смеси Ti-Al-C-B требует дальнейшего рассмотрения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Barsoum M.W.* MAX phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. – Wiley, VCH, 2013. – 437 p.
2. *Radovic M., Barsoum M.W.* MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics // American Ceramic Society Bulletin. – 2014. – V. 92. – No. 3. – P. 20-27.
3. *Barsoum M.W., El-Raghy T.* The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist. – 2001. – V. 89. – P. 334-343.
4. *Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G.* Damage accumulation and hysteretic behavior of AX phase materials // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2011. – V. 59. – P. 2238–2257.
5. *Md. Atikur Rahman, Md. Zahidur Rahaman.* Study on Structural, Electronic, Optical and Mechanical Properties of MAX Phase Compounds and Applications Review Article // American Journal of Modern Physics. – 2015. – V. 4. – No. 2. – P. 75-91.
6. *Zhimou Liu, Liya Zheng, Luchao Sun, Yuhai Qian, Jingyang Wang, Meishuan Li.* $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ and $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$: New MAX-phase Compounds in Ti–Cr–Al–C System // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V.97. – No.1. – P. 67-69.
7. *Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ceramic Materials Based on the MAX Phases in the Ti-Cr-Al-C System // Russian J. Non-Ferrous Metals. – 2009. – No. 50. – P. 151-159.
8. *Mockute A., Dahlqvist M., Emmerlich J., Hultman L., Schneider J.M., Persson P.O., Rosen J.* Synthesis and ab initio calculations of nanolaminated $(Cr,Mn)_2AlC$ compounds // Physical Review B. – 2013. – V. 87. – No. 9. – P. 094113.
9. *Yang H., Manoun B., Downs R.T., Ganguly A., Barsoum M.W.* Crystal chemistry of layered carbide, $Ti_3(Si_{0.43}Ge_{0.57})C_2$ // J. Phys. Chem. Solids. – 2006. – V. 67. – No. 12. – P. 2512-2516.
10. *Cabioch T., Eklund P., Mauchampa V., Jaouen M., Barsoum M.W.* Tailoring of the thermal expansion of $Cr_2(Al_xGe_{1-x})C$ phases // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – V.33. – No. 4. – P. 897-904.
11. *Chao Li, Meishuan Li, Yanchun Zhou, Jie Zhang, Lingfeng He.* In Situ Synthesis and Properties of Ti_3AlC_2/TiB_2 Composites // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90. – No. 11. – P. 3615-3620.
12. *Haddad A., Chiker N., Abdi M., Benamar M.E.A., Hadji M., Barsoum M.W.* Microstructure and tribological properties of boronized Ti_2AlC MAX surfaces // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – No 14. – P. 16325–16331.
13. *Kephart J.S., Carim A.H.* Ternary compounds and phase equilibria in Ti-Ge-C and Ti-Ge-B // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – No. 9. – P. 3253-325.
14. *Гусев А.И.* Фазовые равновесия в тройных системах M-X-X' и M-Al-X (M – переходный металл, X, X' – B, C, N, Si) и кристаллохимия тройных соединений // Успехи химии. – 1996. – Вып. 65. – № 5. – С. 407-451.
15. *Lopacinski M., Puszynski J., Lis J.* Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – No 12. – P. 3051-3053.
16. *Chun-Cheng Zhu, Jia Zhu, Hua Wu, Hong Lin.* Synthesis of Ti_3AlC_2 by SHS and thermodynamic calculation based on first principles // Rare Metals. – 2015. – V. 34. – No. 2. – P. 107-110.
17. *Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М.* Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе МАХ-фаз в системе Ti-C-Al // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16. – № 6. – С. 50-55.
18. *Vazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A.* Combustion of Ti–Al–C Compacts in Air and Helium: A TRXRD Study // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – V. 25. – No 1. – P. 30-34.
19. *Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г.* Лабораторный метод динамической рентгенографии // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 1. – С. 14-17.
20. *Ponomarev V.L., Kovalev D.Yu.* Time-resolved X-ray Diffraction during Combustion in the Ti-C-B System // International Journal of Self-Propagation Synthesis. – 2005. – V. 14. – No 2. – P. 111-117.

21. Rogachev A.S., Gachon J.C., Grigoryan H.E., Vrel D., Schuster J.C., Sachkova N.V. Phase evolution in the Ti-Al-B and Ti-Al-C systems during combustion synthesis: Time resolved study by synchrotron radiation diffraction analysis // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – P. 2689-2691.
22. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti-Si-C system: A crystallochemical study // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – V. 23. – No 4. – P. 217-221.
23. Bouhemadow A., Khenata R., Chegaar M. Structural and elastic properties of Zr_2AlX and Ti_2AlX ($X = C$ and N) under pressure effect // Eur. Phys. J.B. – 2007. – V. 56. – No 3. – P. 209-215.

Статья поступила в редакцию 7 марта 2017 г.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS IN THE TI-AL-C-B SYSTEM

***E.A. Amosov¹, D.Yu. Kovalev², E.I. Latukhin¹, S.V. Konovalikhin²,
A.E. Sytshev²***

¹Samara State Technical University
244, Molodogvardeiskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

²Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences
8, Academician Osipyan st., Chernogolovka, Moscow Region, 132432, Russian Federation

The possibility of obtaining a solid solution based on the crystal lattice of the MAX phase of titanium carbobalide by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) by replacing part of the carbon atoms with boron atoms in the initial charge is investigated. The stages of the formation of SHS reaction products during the course of synthesis by dynamic X-ray phase analysis were studied. The effect of boron content in the initial charge on the qualitative and quantitative composition of the products of the SHS reaction is estimated, in particular, on the quantitative ratio of the MAX phases of the 312 and 211 types formed during the reaction.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, titanium carbobalide, solid solution, X-ray phase analysis.*

*Evgeniy A. Amosov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Dmitry Yu. Kovalev (Ph.D. (Techn.)), Head of Laboratory.
Evgeniy I. Latukhin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Sergei V. Konovalikhin (Ph.D. (Phys. & Math.)), Specialist of Laboratory.
Alexander E. Systchev (Ph.D. (Techn.)), Head of Laboratory.*