УДК 620.18 : 669.018.9
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-26-35

Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия

© 2019 г. **Г.А. Прибытков, М.Г. Криницын, В.В. Коржова, А.В. Барановский**

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН, г. Томск

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ)

Статья поступила в редакцию 24.05.18 г., доработана 26.07.18 г., подписана в печать 20.08.18 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакционных порошковых смесях титана, углерода (сажи) и алюминия получены металломатричные композиты TiC + Al-связка. Установлено, что устойчивое горение в стационарном волновом режиме возможно при содержании в реакционных смесях до 50 мас.% порошка алюминия. Дроблением синтезированных рыхлых спеков и последующим ситовым рассевом получены композиционные порошки комковатой, близкой к равноосной формы, благоприятной для хорошей сыпучести, которая необходима при использовании порошков в технологиях наплавки и напыления износостойких покрытий. Продукты синтеза исследованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного (РСА) и микрорентгеноспектрального (EDX) анализа. Установлено, что средний размер карбидных включений в структуре композитов монотонно уменьшается по мере увеличения содержания в реакционных смесях инертного в тепловом отношении порошка алюминия. Параметр кристаллической решетки карбида титана, определенный методом РСА, оказался немного меньше известных значений для карбида эквиатомного состава. При этом зависимости параметра решетки от содержания алюминия в композитах не обнаружено. Методом EDX исследованы карбидные включения в структуре композита и установлено, что содержание титана соответствует его концентрации в карбиде эквиатомного состава. Кроме титана и углерода карбид содержит до 2,5 мас.% растворенного алюминия, который может влиять на параметр решетки карбида.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид титана, металломатричный композит, алюминиевая матрица, структура, дисперсность, элементный, состав, параметр решетки.

Прибытков Г.А. – докт. техн. наук, доцент, гл. науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН (634055, г. Томск, Академический пр-т, 2/4). E-mail: gapribyt@mail.ru.

Криницын М.Г. – технолог лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН, аспирант ТПУ (634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30). E-mail: krinmax@gmail.com.

Коржова В.В. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Барановский А.В. – технолог лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН, аспирант ТПУ. E-mail: nigalisha@gmail.com.

Для цитирования: *Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В., Барановский А.В.* Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 3. С. 26–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.

Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V.

Structure and phase composition of SHS products in titanium, carbon and aluminum reactive mixtures

The TiC + Al binder metal matrix composites were obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the reactive powder mixtures of titanium, carbon (carbon black) and aluminum. It was found that a steady-state wave combustion occurs when the aluminum powder content in reactive mixtures does not exceed 50 wt.%. Loose SHS cakes obtained during synthesis were crashed and screened to get lumpy, nearly equlaxial composite powders favorable to good flowability necessary for powder application in cladding and spraying of wear-resistant coatings. The synthesis products were studied by scanning electron microscopy, *X*-ray diffraction (XRD) and local energy-dispersive *X*-ray spectroscopy (EDX). It was found that the average size of carbide inclusions in the composite structure depends on the content of thermally inert aluminum powder in the reaction mixtures. The titanium carbide lattice parameter determined by XRD turned out to be slightly below the known values for equiatomic titanium carbide. However, no any dependence of the lattice parameter on the aluminum content in composites was found. TiC inclusions in the composite structure were investigated by EDX spectroscopy. Titanium content in the carbide was close to that in equiatomic titanium carbide. Titanium carbide contains up to 2.5 wt.% aluminum in addition to titanium and carbon. Aluminum dissolution in the carbide lattice can influence the lattice parameter.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, titanium carbide, metal matrix composite, aluminum matrix, structure, dispersity, elemental composition, lattice parameter.

Pribytkov G.A. – Dr. Sci. (Tech.), Chief research scientist of Laboratory of nanostructured functional materials physics of Institute of Strength Physics and Materials Science (ISPMS) SB RAS (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4). E-mail: gapribyt@mail.ru.

Krinitsyn M.G. – Technologist of Laboratory of nanostructured functional materials physics of ISPMS SB RAS, Postgraduate of the National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, pr. Lenina, 30). E-mail: krinmax@gmail.com.

Korzhova V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist of Laboratory of of nanostructured functional materials physics of ISPMS SB RAS. E-mail: vicvic5@mail.ru.

Baranovskiy A.V. – Technologist of Laboratory of nanostructured functional materials physics of ISPMS SB RAS, Postgraduate of the National Research Tomsk Polytechnic University. E-mail: nigalisha@gmail.com.

Citation: *Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V.* Structure and phase composition of SHS products in titanium, carbon and aluminum reactive mixtures. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 3. P. 26–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.

Введение

Получение тройных сплавов системы титан—углерод—алюминий затруднено большим различием свойств сплавляемых компонентов. Металлические компоненты имеют сильно различающиеся температуры плавления — 660 и 1608 °С для алюминия и титана соответственно. Углерод при нагреве не плавится, а сублимируется при 4200 °С. Способность образовывать сплав в трехкомпонентной системе зависит от характера двойных равновесных диаграмм. Из их рассмотрения следует, что титан хорошо смешивается как с алюминием, так и с углеродом в жидком состоянии, а в твердом — образует промежуточные соединения: одно (карбид титана) в системе Ti—C и несколько в системе Ti—Al. В двойной системе Al—C также имеется одно промежуточное соединение — карбид алюминия (Al_4C_3), который формируется при выдержке углерода в твердом состоянии, например графита в расплаве алюминия. Этот карбид стабилен по крайней мере вплоть до 2200 °С. При температурах ниже температуры плавления алюминия ($t_{пл\ Al}$ = 660 °С) взаимодействие компонентов, находящихся в прессовках из порошковой смеси, происходит в твердой фазе. В этом случае теоретически возможно образование всех промежуточных соединений, стабильных при температурах ниже 660 °С (Al_4C_3, TiC, Ti_3Al, TiAl и $TiAl_3$), а также тройных промежуточных соединений (Ti_3AlC_2, Ti_2AlC и Ti_3AlC).

Фактический фазовый состав продуктов взаимодействия в тройных порошковых смесях зависит от следующих факторов:

— содержания компонентов в смеси;

— кинетических параметров (время выдержки при конкретной температуре);

— термодинамических функций (энергия Гиббса) двойных и тройных промежуточных соединений.

Вероятность образования конкретных промежуточных соединений в смесях алюминия, титана и углерода определяется прежде всего соотношением свободных энергий Гиббса и их температурных зависимостей, которые доступны в справочных изданиях. Однако следует заметить, что данные, приведенные в различных источниках, сильно отличаются.

При температурах выше $t_{пл\ Al}$ взаимодействие алюминия в порошковых смесях с титаном и углеродом резко интенсифицируется из-за растекания Al-расплава по порам и включения механизма жидкофазной диффузии. Это взаимодействие заключается, в первую очередь, в растворении титана (а при более высоких температурах — и углерода) в расплаве алюминия с образованием жидких Al-растворов, а это не исключает одновременного формирования промежуточных соединений в виде диффузионных слоев на поверхности твердого титана и (или) углерода. Возможно также возникновение зародышей промежуточных соединений в насыщенном жидком растворе в температурных интервалах устойчивости соответствующих соединений.

Изложенное выше описание возможного характера взаимодействия компонентов в тройной системе основано на известных двойных равновесных диаграммах, а также на общих представлениях о факторах, влияющих на это взаимодействие.

Сведения о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе менее подробные, но имеются до-

вольно многочисленные результаты исследований фазового состава и структуры тройных сплавов различного состава, в особенности так называемых MAX-фаз Ti_3AlC_2 [1] и Ti_2AlC [2]. Эти работы проводились преимущественно для разработки трехкомпонентных материалов для практических применений.

Наиболее массовое применение тройных сплавов Al—Ti—C — это модификаторы, используемые для измельчения структуры литого алюминия и его сплавов. Результаты исследования таких модификаторов, а также отливок, полученных с их помощью, описаны в работах [3—9].

Большинство модификаторов на основе алюминия содержат 3—5 мас.% титана, а концентрация углерода варьируется в широких пределах — от 0,1 до 1,25 %. Основные фазы, присутствующие в структуре модификаторов на основе алюминия, — дисперсные частицы карбида титана и иглоподобные частицы интерметаллида $TiAl_3$. В порошковых модификаторах с высоким содержанием углерода (графита) обнаруживаются также ограненные включения карбида алюминия. Модификаторы получали в основном двумя способами: литьем из чистых металлов и (или) лигатур [5—7, 9] и прессованием порошковых смесей соответствующего состава [4, 8], а также сочетанием этих двух методов [3]. Фазовый состав и структура модификаторов, естественно, зависели от их элементного состава и оказывали влияние на конечный эффект измельчения структуры отливок одновременно с технологическими параметрами введения модификатора в расплав (масса расплава и количество модификатора, температура расплава, время выдержки перед разливкой, наличие и интенсивность перемешивания расплава). Измельчение структуры отливок значительно увеличивает их прочность на растяжение (с 105 до 137 МПа) и пластичность (с 8,4 до 13,2 %) [8].

Основной эффект измельчения структуры при введении модификаторов обеспечивается влиянием дисперсных частиц карбида титана, которые являются центрами кристаллизации. Роль титана в лигатурах не сводится только как к источнику титана при образовании карбидных частиц. Утверждается [3], что непрореагировавший титан, находясь в жидком растворе, увеличивает переохлаждение и препятствует росту зерен алюминия. Авторы [6, 7] исследовали также модифицирующий эффект при введении модификаторов, комплексно легированных углеродом и бором. Установлено [6], что дополнительное введение бора предотвращает агломерирование дисперсных карбидных частиц, которые вносят основной вклад в измельчение структуры.

Еще одно направление исследований сплавов системы Al—Ti—C развивается в Самарском ГТУ. Авторы [10] изучали морфологию и дисперсность частиц TiC, образующихся при введении в алюминиевый расплав при 900 °C смесей порошков титана и графита в пропорции, соответствующей стехиометрическому карбиду титана. Также было рассмотрено влияние на частицы TiC добавок флюсов на основе галоидных солей. Установлено, что в результате взаимодействия титана и углерода, введенных в расплав в виде порошковых смесей, завернутых в алюминиевую фольгу, образуются частицы карбида титана размером от 2—4 до 0,17—0,35 мкм. В результате получается литой композит с алюминиевой матрицей и содержанием 10 % армирующих карбидных частиц. Судя по структуре, частицы TiC сильно агломерированы, что снижает эффект модификации структуры алюминия.

Из тройных соединений системы Ti—Al—C наибольший интерес представляют фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC. Они относятся к так называемым MAX-фазам, обладающим уникальным сочетанием свойств металлов и керамики: высокие электро- и теплопроводность, пластичность, стойкость к тепловому удару, способность к механической обработке, окалиностойкость и прочность, а также низкие плотность и коэффициент термического расширения. Исследованию методов получения и свойств MAX-фаз системы Ti—Al—C посвящено множество работ [1, 2, 11—18].

Применяются два основных способа синтеза MAX-фаз: реакционное спекание порошковых смесей целевого состава (свободное спекание [18], изостатическое горячее прессование (HIP) [2, 14, 17]), электроискровое спекание (SPS) [1, 14]) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [2, 12, 15]. Известны также попытки получить целевой продукт механосинтезом непосредственно в процессе интенсивной обработки порошковых смесей в планетарных мельницах [11, 16]. Использование энергоэкономичного процесса СВС для получения MAX-фаз кажется заманчивым, однако проблема получения однофазного целевого продукта в сугубо неравновесных условиях синтеза еще более острая, чем при помощи методов, основанных на реакционном спекании.

Во всех случаях наряду с целевым продуктом остаются побочные. Среди остаточных фаз основным является карбид титана из-за большой отрицательной энергии Гиббса.

Для того чтобы избавиться от побочных фаз в продуктах, полученных реакционным спеканием, варьируют элементный состав порошковых смесей, температуру и время спекания. При использовании СВС возможности вариации режимов синтеза ограниченные, но и в этом случае наряду с вариацией элементного состава реакционных смесей пытаются регулировать конечный фазовый состав СВС-продукта предварительным подогревом или механоактивацией реакционных смесей [13]. В случае СВС с последующим приложением давления фазовый состав продуктов синтеза можно регулировать, изменяя время задержки приложения давления после завершения реакции синтеза [12].

Продукты СВС в порошковых смесях с большим содержанием алюминия содержат две основные фазы: карбид титана и несвязанный алюминий. Закономерности горения и продукты синтеза в порошковых смесях титана, углерода и алюминия в режиме фронтального горения и теплового взрыва исследованы в [19—25]. Основными задачами в этих работах было определение фазового состава продуктов синтеза и параметров решетки карбида титана. Однако там не исследовалась структура продуктов синтеза, которые можно использовать для получения металломатричных композиционных порошков. Такие порошки [26, 27] успешно применяются для наплавки [28, 30] и напыления [29] износостойких покрытий.

Так как фазовый состав и структура композиционных порошков (дисперсность и морфология карбидных включений, объемная доля металлической связки) влияют на свойства покрытий, наносимых с их применением, представляет интерес исследовать продукты синтеза в порошковых смесях титана, алюминия и углерода. В связи с этим целью и задачами настоящей работы были:

— выявление концентрационных пределов горения порошковых смесей Ti—Al—C в волновом режиме;
— определение фазового и элементного составов продуктов СВС;
— изучение морфологии композиционных порошков, полученных дроблением и рассевом пористых спеков — продуктов синтеза;
— исследование зависимости дисперсности карбидной фазы в структуре композита от состава реакционной смеси.

Материалы и методики

Реакционные смеси готовили из порошков титана (ТПП-8, <160 мкм, 99,4 %), алюминия (ПА-4, <100 мкм, 99,3 %) и технического углерода (сажи марки П-803). Порошки смешивали 4 ч всухую и прессовали в цилиндрические образцы ∅20×25 мм, пористость которых составляла 35—38 %. Шихтовой состав реакционных смесей и расчетные значения объемного содержания алюминиевой связки (при условии отсутствия в продуктах синтеза других фаз, кроме алюминия и карбида титана) приведены в табл. 1. Соотношение титана и углерода в реакционных смесях соответствовало карбиду титана эквиатомного состава.

Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0,5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Полученный спек дробили с рассевом на фракции.

Композиционные порошки исследовали на оборудовании центров коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН и Томского государственного университета методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-6000, CuK_α-излучение) и растровой электронной микроскопии (EVO 50 и Philips SEM 515). Фазовый состав и структурные параметры образцов изучали на дифрактометре XRD-6000 в CuK_α-излучении. Обработку первичных дифракционных данных проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа

Таблица 1. **Состав реакционных смесей и продуктов синтеза**

Целевой фазовый состав продуктов синтеза, мас.%	Содержание в смеси, мас.%		
	C	Ti	Al
TiC + 10Al	18	72	10
TiC + 20Al	16	64	20
TiC + 30Al	14	56	30
TiC + 40Al	12	48	40
TiC + 50Al	10	40	50
TiC + 60Al	8	32	60

POWDER CELL 2.4. Количественное определение фаз осуществляли по методу Ритвельда. Параметры ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов. Микронапряжения и области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по физическим уширениям рентгеновских пиков по формуле Шеррера. В качестве эталона для калибровки дифрактометра использовали кремний.

Результаты и их обсуждение

Фазовый состав продуктов синтеза

Синтез во всех прессовках из порошковых смесей (см. табл. 1) протекал в стационарном волновом режиме, кроме состава с целевым содержанием алюминиевой связки 60 мас.%, который не удалось поджечь при комнатной температуре. Рентгенограммы СВС-порошков приведены на рис. 1, а относительное содержание фаз в продуктах синтеза, определенное по сумме площадей под пиками отдельных фаз, — в табл. 2. По результатам обработки рентгенограмм определены также параметры решеток всех фаз, размер ОКР и микроискажения кристаллических решеток ($\Delta d/d$). Зависимости этих структурных характеристик фаз от состава

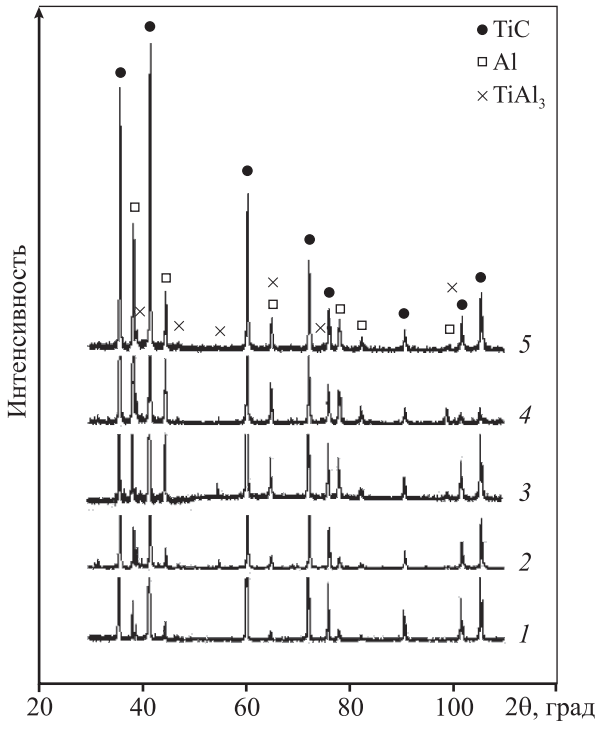

Рис. 1. Рентгенограммы (CuK_α) СВС-порошков с различным расчетным содержанием Al-связки ***1*** – 10%, ***2*** – 20 %, ***3*** – 30 %, ***4*** – 40 %, ***5*** – 50 %

Таблица 2. **Характеристики продуктов синтеза**

Целевой фазовый состав продуктов синтеза, мас.%	Фактическое содержание фаз, мас.%		
	TiC (a, нм)	Al	$TiAl_3$
TiC + 10Al	83 (0,4324)	12	5
TiC + 20Al	80 (0,4326)	15	5
TiC + 30Al	61 (0,4327)	35	4
TiC + 40Al	58 (0,4327)	38	4
TiC + 50Al	57 (0,4327)	40	3

реакционных смесей не обнаружены, они оставались постоянными в пределах разброса, поэтому здесь не приводятся.

Параметр решетки TiC оказался немного меньше, чем справочное значение для карбида титана эквиатомного состава (a = 0,4328 нм [24]). Явной зависимости параметра a от содержания алюминия в реакционных порошковых смесях не выявлено, в отличие от данных работы [24], согласно которым параметр решетки TiC в СВС-композитах TiC—Al оказался значительно меньше и монотонно уменьшался с 0,4322 нм при 10 % Al-связки до 0,4312 нм при ее содержании 40 %. Возможная причина снижения этого показателя в работе [24] — загрязнение металлических компонентов реакционных смесей кислородом во время длительной (5 ч) обработки смесей в планетарной мельнице.

Кроме дефицита углерода [26] и растворения в решетке кислорода и (или) азота [31] причиной изменения параметра решетки TiC в металломатричных СВС-композитах может быть растворение в решетке компонентов металлической связки [27, 32]. Связь параметра решетки карбида титана в исследованных нами композитах и элементного состава карбида будет обсуждена ниже.

По мере увеличения количества алюминия в реакционных смесях его концентрация в продуктах синтеза монотонно увеличивается, а содержание карбида титана, соответственно, уменьшается. Из других фаз определяется интерметаллид $TiAl_3$, концентрация которого невелика и мало отличается для исследованных составов.

Морфология СВС-порошков и дисперсность карбидной фазы

Гранулы композиционного порошка (рис. 2) имеют преимущественно комковатую конфигура-

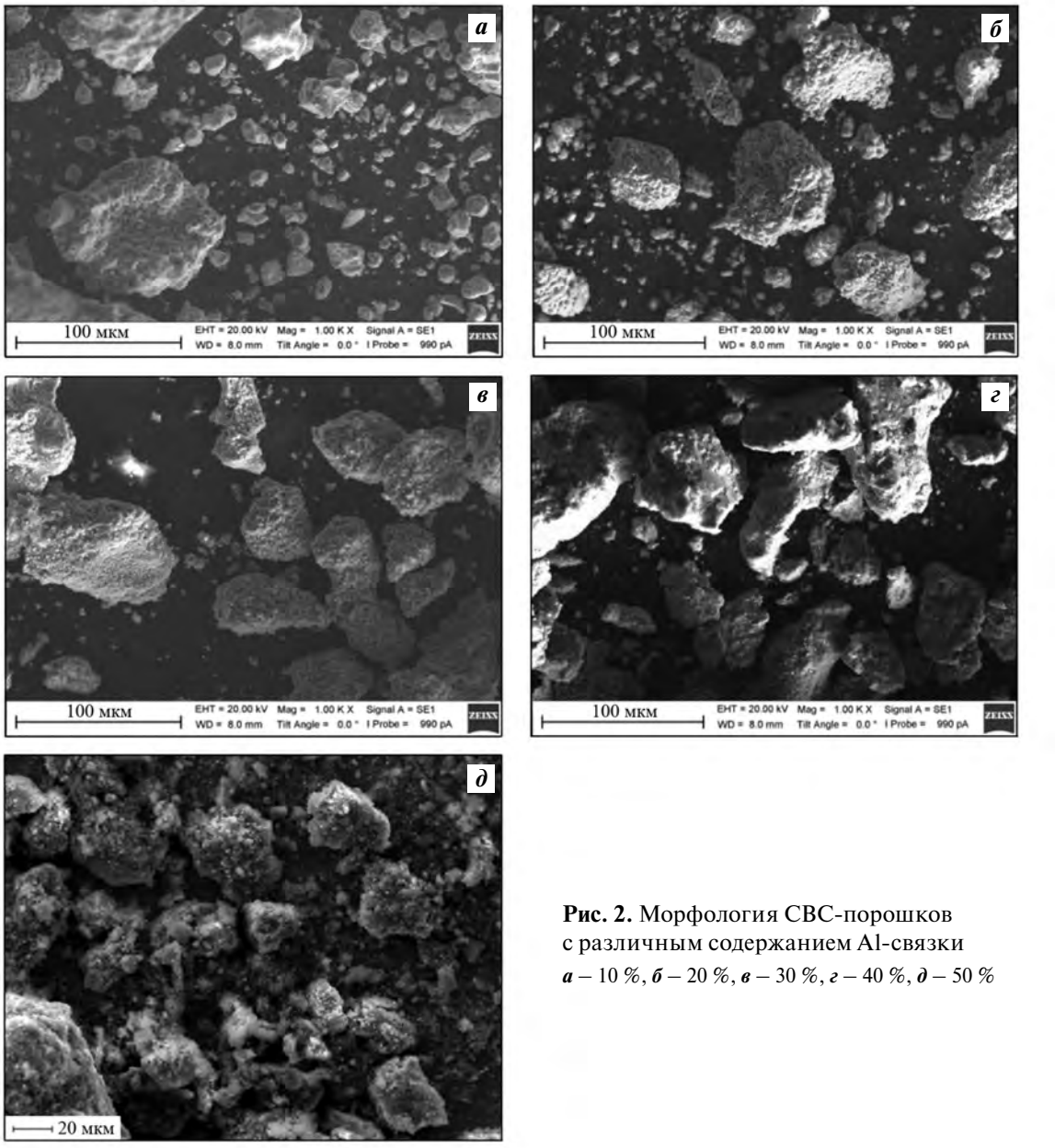

Рис. 2. Морфология СВС-порошков с различным содержанием Al-связки
а – 10 %, ***б*** – 20 %, ***в*** – 30 %, ***г*** – 40 %, ***д*** – 50 %

цию без острых углов и ребер. Такая форма гранул, образующихся при дроблении, обеспечивается структурой композита (рис. 3), в которой пластичная алюминиевая связка компенсирует нулевую пластичность карбидной фазы. Округлая и близкая к равноосной форма гранул способствует хорошей текучести, которая необходима для обеспечения стабильной, с постоянной скоростью подачи порошка из питателей, применяемых в технологиях наплавки и напыления покрытий.

По изображениям поверхности гранул при большом увеличении (рис. 3) был оценен размер карбидных частиц. Как и следовало ожидать, дисперсность карбидной фазы монотонно уменьшается по мере увеличения содержания инертного в тепловом отношении алюминиевого порошка в реакционных смесях (рис. 4). Такая зависимость типична для СВС-продуктов со структурой металломатричного композита на основе карбида титана [26, 27, 33], в том числе и с алюминиевой связкой [23, 24].

Элементный состав карбидной фазы

Элементный состав карбидных частиц в СВС-композитах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) по значени-

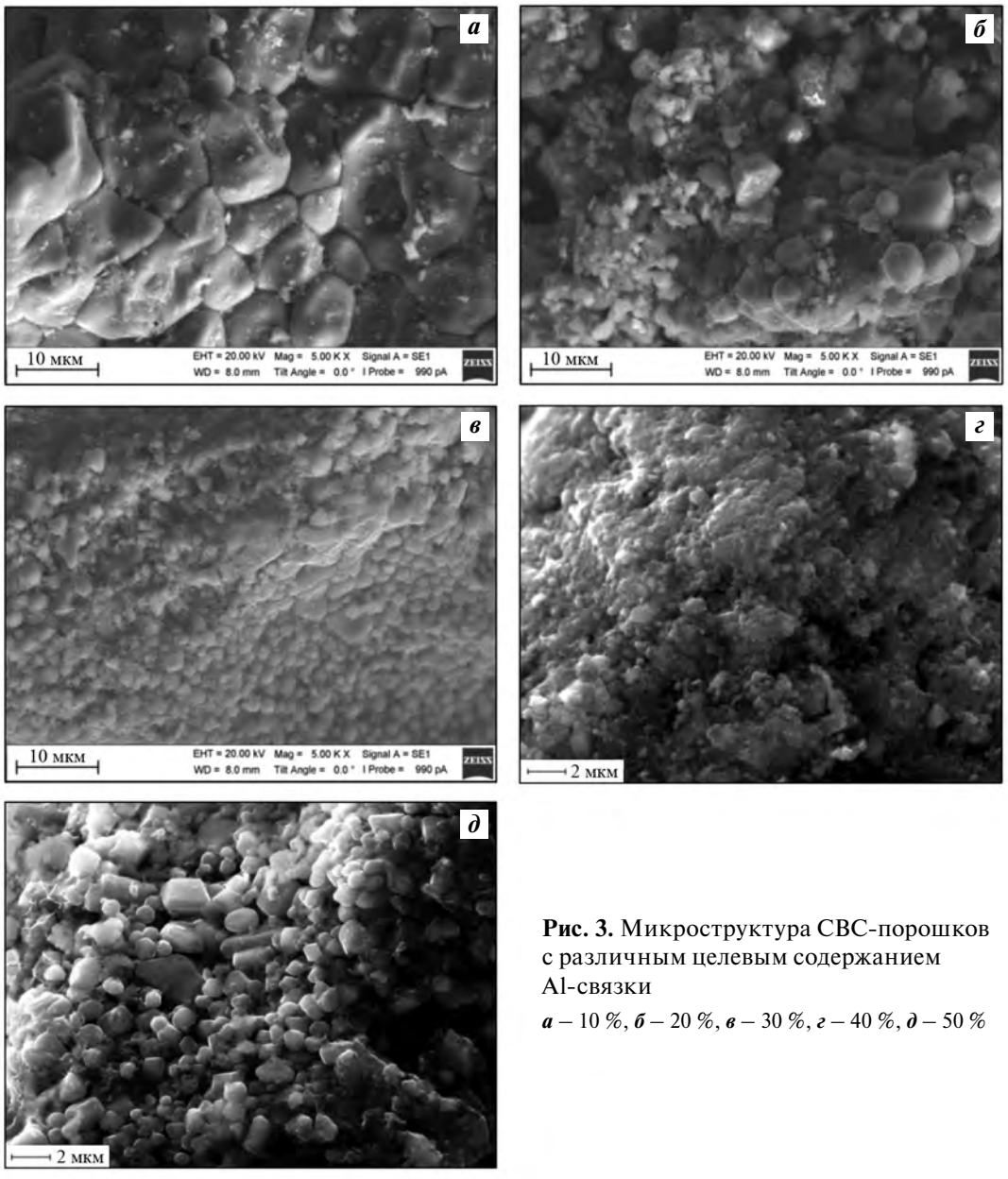

Рис. 3. Микроструктура СВС-порошков с различным целевым содержанием Al-связки

а – 10 %, ***б*** – 20 %, ***в*** – 30 %, ***г*** – 40 %, ***д*** – 50 %

ям в отдельных точках на поверхности крупных карбидных включений, которые образуются в СВС-продуктах с 10 и 20 % Al-связки (см. рис. 3, *а*, *б*).

На составах с бóльшим содержанием алюминия определить элементный состав мелких карбидных частиц не удалось по причине недостаточной локальности электронно-зондового метода. Усредненный по локальным измерениям (рис. 5) состав поверхностного слоя карбидных включений (толщиной несколько микрометров) приведен в табл. 3. Из ее данных следует, что концентрация титана в карбиде в пределах разброса совпадает с его содержанием в карбиде титана эквиатомного состава (80 мас.%). Содержание углерода при этом немного меньше, чем 20 мас.% для карбида эквиатомного состава. Кроме титана и углерода в карбиде присутствует алюминий, который дополняет суммарное содержание углерода и алюминия до 20 мас.%.

Оценка элементного состава карбида (см. табл. 3) согласуется с результатами определения параметра решетки TiC (см. табл. 2), согласно которым значения *а* карбида титана в СВС-продуктах мало отличаются от справочных величин [24] для карбида эквиатомного состава. Возмож-

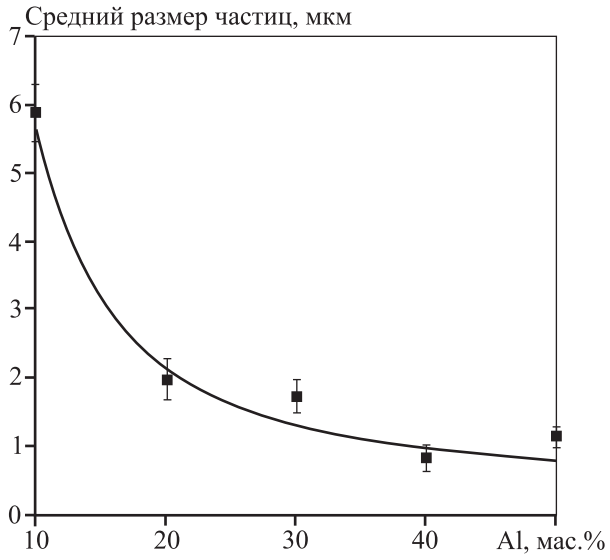

Рис. 4. Зависимость среднего размера карбидных включений в СВС-композитах от содержания алюминиевой связки в реакционных смесях

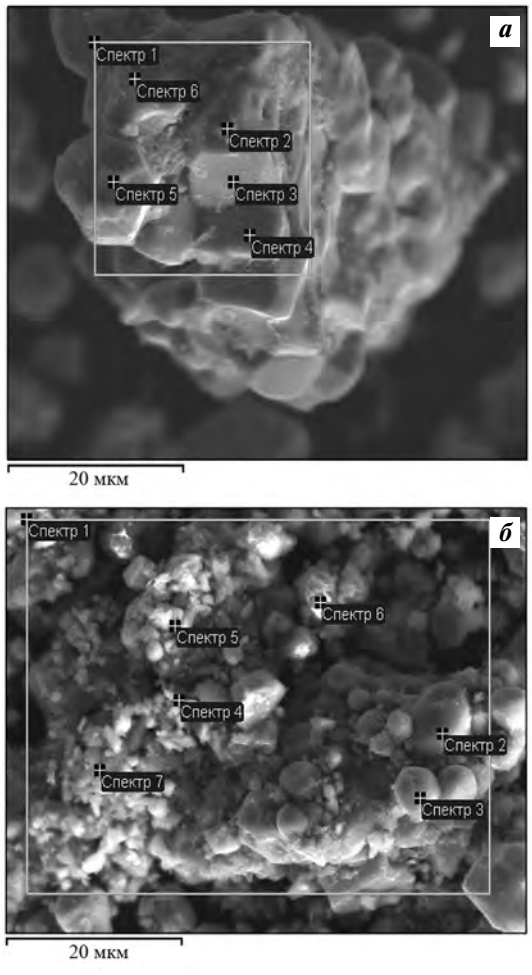

Рис. 5. Элементный состав карбидных включений в СВС-композитах

а – TiC + 10%Al, ***б*** – TiC + 20%Al

Таблица 3. **Результаты точечного элементного анализа карбидных включений в СВС-композитах**

Целевой состав СВС-композита, мас.%	Содержание элементов, мас.%		
	Ti	C	Al
TiC + 10Al	79,5±3,2	19,2±3,4	1,3±0,5
TiC + 20Al	80,0±3,0	17,5±1,4	2,5±1,7

но, что на параметр решетки карбида также влияет растворенный в небольшом количестве алюминий.

Выводы

1. Композиционный порошок, полученный дроблением СВС-спеков, синтезированных из реакционных смесей титана, углерода (сажи) и алюминия, имеет комковатую, преимущественно равноосную форму, благоприятную с точки зрения хорошей сыпучести.

2. Размер карбидных включений в алюминиевой матрице монотонно уменьшается с увеличением содержания инертного в тепловом отношении алюминия в порошковых смесях и достигает минимального значения 0,8 мкм.

3. Карбидные включения в структуре СВС-композита содержат растворенный алюминий в количестве до 2,5 мас.%, а параметр решетки карбида титана близок к значениям для карбида титана эквиатомного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01425).

Авторы благодарят В.П. Кривопалова за помощь при синтезе порошков.

Литература/References

1. *Yang Chen, Jin Songzhe, Liang Baoyan, Liu Guojun, Duan Lianfeng, Jia Shusheng.* Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled 3Ti/*x*Al/2C powder mixtures. *J. Alloys and Compd.* 2009. Vol. 472. P. 79—83.
2. *Zhou Aiguo, Wang Chang-an, Ge Zhenbin, Wu Lifeng.* Preparation of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. Vol. 20. P. 1971—1973
3. *Birol Yucel.* Grain refining efficiency of Al—Ti—C alloys. *J. Alloys and Compd.* 2006. Vol. 422. P.128—131.

4. *Ding Haimin, Liu Xiangfa, Yu Lina, Zhao Guoqun*. The influence of forming processes on the distribution and morphologies of TiC in Al—Ti—C master alloys. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 57. P. 575—578.
5. *Gezer Berke Turgay, Toptan Fatih, Daglilar Sibel, Kerti Isil.* Production of Al—Ti—C grain refiners with the addition of elemental carbon. *Mater. Design*. 2010. Vol. 31. P. 30—35.
6. *Nie Jinfeng, Ma Xiaoguang, Li Pengting, Liu Xiangfa*. Effect of B/C ratio on the microstructure and grain refining efficiency of Al—Ti—C—B master alloy. *J. Alloys and Compd*. 2011. Vol. 509. P. 1119—1123.
7. *Wang Enzhao, Gao Tong, Nie Jinfeng, Liu Xiangfa*. Grain refinement limit and mechanical properties of 6063 alloy inoculated by Al—Ti—C (B) master alloys. *J. Alloys and Compd*. 2014. Vol. 594. P. 7—11.
8. *Liu Xiaoteng, Hao Hai.* The influence of carbon content on Al—Ti—C master alloy prepared by the self-propagating high-temperature synthesis in melt method and its refining effect on AZ31 alloy. *J. Alloys and Compd.* 2015. Vol. 623. P. 266—273.
9. *Yang Huabing, Gao Tong, Wang Haichao, Nie Jinfeng, Liu Xiangfa.* Influence of C/Ti stoichiometry in TiCx on the grain refinement efficiency of Al—Ti—C master alloy. *J. Mater. Sci. Technol*. 2017. Vol. 33. P. 616—622.
10. *Луц А.Р., Амосов А.П., Ермошкин Анд.А., Ермошкин Ант.А., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокодисперсной фазы карбида титана из смеси порошков в расплаве алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2013. No. 3. С. 28—35.
Luts A.R., Amosov A.P., Ermoshkin And. A., Ermoshkin Ant.A., Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu. Self propagating high temperature synthesis of highly dispersed titanium carbide phase from powder mixtures in the aluminum melt. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 606—612.
11. *Shahin N., Kazemi Sh., Heidarpour A*. Mechanochemical synthesis mechanism of Ti_3AlC_2 MAX phase from elemental powders of Ti, Al and C. *Adv. Powd. Technol*. 2016. Vol. 27. P. 1775—1780.
12. *Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytschev A.E*. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti—Al—C System. *Int. J. of SHS.* 2009. Vol. 18. No. 3. P. 194—199.
13. *Hendaoui A., Vrel D., Amara A., Langlois P., Andasmas M., Guerioune M*. Synthesis of high-purity polycrystalline MAX phases in Ti—Al—C system through mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2010. Vol. 30. P. 1049—1057.
14. *Zhou Aiguo, Wang Chang-an, Huang Yong.* A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. Vol. 352. No. 1-2. P. 333—339.
15. *Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D.* SHS of high-purity MAX compounds in the Ti—Al—C system. *Int. J. of SHS*. 2008. Vol. 17. No. 2. P. 129—135.
16. *Potanin A.Yu., Loginov P.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Patsera E.I., Kochetov N.A.* Effect of mechanical activation on Ti_3AlC_2 MAX phase formation under self-propagating high-temperature synthesis. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2015. Vol. 17. P. 233—242.
17. *Tzenov N.V., Barsoum M.W.* Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2000. Vol. 83(4). P. 825—832.
18. *Yoshida Michiyuki, Hoshiyama Yasuhiro, Ommyoji Junji, Yamaguchi Akira*. Microstructural evolution during the formation of Ti_3AlC_2. *Mater. Sci. Eng. B*. 2010. Vol. 173. No. 1-3. P. 126—129.
19. *Liu Zhiwei, Rakita Milan, Xu Wilson, Wang Xiaoming, Han Qingyou*. Ultrasound assisted combustion synthesis of TiC in Al—Ti—C system. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2015. Vol. 27. P. 631—637.
20. *Chaubey A.K., Prashanth K.G., Ray N., Wang Zhi.* Study on in-situ synthesis of Al—TiC composite by self propagating high temperature synthesis process. *Mater. Sci*. 2015. Vol. 12. No. 12. P. 454—461.
21. *Li Y.X., Hu J.D., Liu Y.H., Yang Y., Guo Z.X.* Effect of C/Ti ratio on the laser ignited self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al—Ti—C system for fabricating TiC/Al composites. *Mater. Lett*. 2007. Vol. 61. P. 4366—4369.
22. *Song M.S., Huang B., Huo Y.Q., Zhang S.G., Zhang M.X., Hu Q.D., Li J.G.* Growth of TiC octahedron obtained by self-propagating reaction. *J. Crystal Growth*. 2009. Vol. 311. P. 378—382.
23. *Li Y.X., Hu J.D., Liu S.Y., Wang H.Y., Yang Y., Guo Z.X*. Laser igniting synthesis of powders with Al, Ti and C powders. *J. Laser Appl.* 2006. Vol. 18. No. 2. P. 113—116.
24. *Song M.S., Huang B., Zhang M.X., Li J.G.* Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al—Ti—C elemental powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 584—589.
25. *Li Y.X., Hu J.D., Wang H.Y., Guo Z.X., Chumakov A.N.* Thermodynamic and lattice parameter calculation of TiC_x produced from Al—Ti—C powders by laser igniting self-propagating high-temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 458. P. 235—239.
26. *Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Коржова В.В.* Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана. *Перспективные материалы*. 2016. No. 5. С. 59—68.
Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Korzhova V.V. Investigation

of products of SHS in powder mixtures of titanium and carbon containing an excess of titanium. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 5. P. 59—68 (in Russ.).

27. *Прибытков Г.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г.* Фазовый состав и структура композиционных порошков карбида титана со связкой из стали Р6М5, полученных методом СВС. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2017. No. 2. С. 64—71.
Pribytkov G.A., Korzhova V.V., Baranovskiy A.V., Krinitsyn M.G. Phase composition and structure of composite powders of titanium carbide with a bundle of P6M5 steel obtained by the SHS method. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. P. 64—71 (In Russ.).
28. *Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Фирсина И.А., Дураков В.Г.* Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий «карбид титана — титановая связка», наплавленных синтезированными композиционными порошками. *Вопросы материаловедения*. 2017. No. 4. С. 52—61.
Pribytkov G.A., Krinitsyn M.G., Firsina I.A., Durakov V.G. Hardness and abrasive wear resistance of electron-beam coatings «titanium carbide — titanium binder», cladded with synthesized composite powders. *Voprosy materialovedeniya*. 2017. No. 4. P. 52—61 (In Russ.).
29. *Pribytkov G.A., Kalita V.I., Komlev D.I., Korzhova V.V., Radyuk A.A., Baranovsky A.V., Ivannikov A.Yu., Krinitcyn M.G., Mikhailova A.B.* Structure and wear resistance of plasma coatings sputtered using TiC + HSS binder composite powder. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. Vol. 9. No. 3. P. 442—450.
30. *Прибытков Г.А., Барановский А.В., Фирсина И.А., Дураков В.Г., Криницын М.Г.* Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий, наплавленных СВС композиционными порошками «TiC + сталь Р6М5». *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2017. No. 10. С. 446—452.
Pribytkov G.A., Baranovsky A.V., Firsina I.A., Durakov V.G., Krinitsyn M.G. Hardness and abrasive wear resistance of electron beam coatings deposited by SHS composite powders «TiC + steel P6M5». *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2017. No. 10. P. 446—452 (In Russ.).
31. *Зуев Л.В., Гусев А.И.* Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. No. 4. С. 1134—1141.
Zuev L.V., Gusev A.I. Influence of nonstoichiometry and ordering on the period of the basic structure of cubic titanium carbide. *Fizika tverdogo tela*. 1999. Vol. 41. No. 4. P. 1134—1141 (In Russ.).
32. *Zhang W.N., Wang H.Y., Wang P.J., Zhang J., He L., Jiang Q.C.* Effect of Cr content on the SHS reaction of Cr—Ti—C system. *J. Alloys and Compd*. 2008. Vol. 465. P. 127—131.
33. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Combustion for the synthesis of materials: an introduction to structural macrokinetics. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).