

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Башкиров Евгений Алексеевич

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе атомно-слоистых МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2

2.6.5. – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: к.т.н. Потанин Артём Юрьевич

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Атомно-слоистые материалы на основе боридов переходных металлов.....	15
1.2 Особенности строения кристаллической решетки и межатомных связей МАВ-фаз	17
1.3 Фазовая стабильность МАВ-фаз	21
1.4 Методы получения материалов на основе МАВ-фаз	23
1.4.1 Дуговая плавка	23
1.4.2 Синтез из расплава	25
1.4.3 Магнетронное распыление	27
1.4.4 Горячее прессование	28
1.4.5 Реакционное спекание.....	30
1.4.6 Метод СВС	31
1.5 Свойства атомно-слоистых МАВ-фаз	35
1.5.1 Механические свойства.....	35
1.5.2 Теплофизические свойства МАВ-фаз.....	36
1.5.3 Трибологические свойства.....	38
1.5.4 Стойкость к окислению.....	39
1.5.5 Радиационная стойкость	41
1.5.6 Магнитно-калорические свойства.....	41
1.6 Перспективные области применения МАВ-фаз	43
1.7 Заключение по литературному обзору	45
РАЗДЕЛ 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1 Исходные материалы.....	47
2.2 Методики приготовления смесей	48
2.2.1 Смешивание в шаровой вращающейся мельнице	48
2.2.2 Высокоэнергетическая механическая обработка	48
2.3 Проведение термодинамических расчетов.....	49
2.4 Методики проведения экспериментов.....	50
2.4.1 СВС реакционных смесей в режиме послойного горения.....	50
2.4.2 Синтез в режиме объемного горения.....	51

2.4.3 Силовое СВС-компактирование.....	51
2.5 Определение удельной теплоты сгорания реакционных смесей	53
2.6 Исследование макрокинетических параметров горения.....	54
2.7 Подготовка металлографических шлифов	56
2.8 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия.....	56
2.9 Просвечивающая электронная микроскопия	57
2.10 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	59
2.11 Динамическая дифрактография.....	59
2.12 Закалка фронта горения в медном клине.....	61
2.13 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	62
2.14 Определение гранулометрического состава порошков	63
2.15 Горячее прессование.....	64
2.16 Определение плотности и пористости компактных образцов	66
2.17 Определение теплофизических свойств	67
2.18 Определение механических свойств	68
2.20. Определение электрического сопротивления и коэффициента Зеебека	72
2.21 Определение окислительной стойкости при повышенной температуре.....	74

РАЗДЕЛ 3. ОСОБЕННОСТИ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СВС МАВ-ФАЗЫ MoAlB.....75

3.1 Проведение термодинамических расчетов в системе Mo-Al-B	75
3.1.1 Построение фазовой диаграммы в системе Mo-Al-B и расчет стабильности фаз ...	75
3.1.2 Расчет адиабатической температуры горения в процессе СВС при синтезе МАВ-фазы MoAlB.....	76
3.2 Влияние способа приготовления реакционной смеси и избытка алюминия на состав продуктов синтеза	77
3.3 Исследование влияния метода синтеза на процесс горения при получении МАВ-фазы MoAlB.....	80
3.3.1 Изучение макрокинетических параметров горения при получении МАВ-фазы MoAlB в режиме послойного горения	81
3.3.2 Исследование эволюции структуры и стадийности фазообразования в волне горения в системе Mo-Al-B	82
3.3.3 Изучение макрокинетических параметров горения при получении МАВ-фазы MoAlB в режиме объемного горения.....	90

3.3.4 Изучение структуро- и фазообразования при получении МАВ-фазы $MoAlB$ в режиме объемного горения.....	92
3.4 Вывод по разделу.....	102
Раздел 4. ОСОБЕННОСТИ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СВС МАВ-ФАЗЫ Fe_2AlB_2.....	104
4.1 Проведение термодинамических расчетов в системе $2Fe-Al-2B$	104
4.2 Влияние способа приготовления реакционной смеси $2Fe-Al-2B$ и избытка алюминия на состав продуктов синтеза	106
4.3 Исследование макрокинетических параметров горения смесей $2Fe-Al-2B$	110
4.4 Исследование стадийности фазообразования в волне горения смеси $2Fe-Al-2B$	113
4.5 Изучение эволюции структуры в волне горения смеси $2Fe-Al-2B$	114
4.6 Выводы по разделу	118
РАЗДЕЛ 5. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАВ-ФАЗЫ СОСТАВОВ $MoAlB$ и Fe_2AlB_2	120
5.1 Получение компактной керамики на основе МАВ-фазы $MoAlB$ методом силового СВС-компактирования	120
5.2 Получение консолидированной керамики на основе $MoAlB$ методом горячего прессования СВС-порошков	125
5.2.1 Исследование влияния температуры консолидации на структуру, фазовый состав и пористость компактной керамики.....	125
5.2.2 Исследование теплофизических и механических свойств компактной керамики на основе $MoAlB$	129
5.2.3 Изучение стойкости керамики на основе $MoAlB$ к высокотемпературному окислению в статических условиях	130
5.3 Получение консолидированной керамики на основе Fe_2AlB_2 методом силового СВС-компактирования.....	132
5.4 Получение консолидированной керамики на основе Fe_2AlB_2 методом горячего прессования СВС-порошков	135
5.4.1 Исследование влияния температуры консолидации на структуру, фазовый состав и остаточную пористость компактной керамики	135

5.4.2 Исследование теплофизических и механических свойств компактной керамики на основе Fe_2AlB_2	138
5.4.3 Изучение стойкости керамики на основе Fe_2AlB_2 к статическому окислению.....	139
5.5 Вывод по разделу.....	144
РАЗДЕЛ 6. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ	145
6.1 Нанесение защитных покрытий методом ИПС из СВС-прекурсора МАВ-фазы MoAlB	145
6.2 Измерение механических и трибологических свойств покрытий, нанесённых методом ИПС	147
6.3 Получение электродов на основе MoAlB методом горячего прессования	148
6.4 Нанесение покрытий методом электроискрового легирования и исследование их свойств.....	150
6.5 Измерение магнитокалорического эффекта в керамике на основе Fe_2AlB_2	153
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	156
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	159
Приложение А	171
Приложение Б	172
Приложение В	173
Приложение Г	174
Приложение Д.....	176
Приложение Е	177

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых конкурентоспособных материалов и эффективных технологий их производства является приоритетным направлением современного материаловедения, от которого во многом зависит устойчивое развитие ряда наукоемких отраслей, в том числе ракетно-космической, энергетической и химической промышленности.

Для решения задач по улучшению качества и эффективности процессов в стратегически важных областях промышленности необходимы материалы, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками, в том числе способные работать при повышенной температуре и в химически агрессивных средах при сохранении высоких физико-механических свойств. Одними из перспективных материалов могут считаться бориды переходных металлов, обладающие широким разнообразием как химических, так и структурных вариаций [1–3]. Наличие прочных связей между атомами бора, в частности для моно- и диборидов, обеспечивает высокие значения модуля упругости, твердости, прочности на сжатие, а также высокие значения теплопроводности, что наряду с высокой температурой плавления и химической стабильностью [4] предполагает возможность их применения в качестве износостойких покрытий [5,6], режущего инструмента [7,8], высокотемпературных электрических контактов [9], элементов аэрокосмической техники [10–13], гетерогенных катализаторов химических реакций [14–17] и др. Однако, обладая высокими температурами разложения, большинство боридов имеют низкую стойкость к высокотемпературному окислению в кислородсодержащих средах и характеризуются низким сопротивлением развитию трещин и, как следствие, трудоемки в обработке при создании изделий сложной геометрии. Данные недостатки, наряду с энергоемкими способами получения, требующими длительного времени высокотемпературной выдержки для получения компактных материалов, ограничивают широкое применение данного класса материалов в промышленности.

Одним из путей для снижения хрупкости керамики, позволяющим увеличить сопротивление развитию трещины, может являться создание материала с атомно-слоистой структурой. В карбидной и нитридной керамике, обладающей аналогичными с боридами недостатками, образование периодической структуры способствует значительному увеличению трещиностойкости, а также позволяет производить ее механическую обработку. Данная группа материалов получила название МАХ-фазы, где М – это переходный металл, А – элемент III – VI группы А подгруппы таблицы химических

элементов Д.И. Менделеева, в основном алюминий (Al) или кремний (Si), а X – это углерод и/или азот или их группа. Кроме того, по сравнению со структурными бинарными аналогами, из-за наличия алюминия или кремния в своем составе МАХ-фазы способны эффективно сопротивляться высокотемпературному окислению за счет образования плотных поверхностных слоев оксидов, препятствующих диффузии кислорода вглубь материала [18,19].

В последнее время наблюдается активный исследовательский интерес к атомно-слоистым материалам на основе боридов переходных металлов, которые по аналогии с МАХ-фазами получили название МАВ-фазы. В материалах данного семейства боридные блоки разделены одним или несколькими слоями элемента А, в основном алюминием. На сегодняшний день наибольшим потенциалом для практического применения в промышленности обладают МАВ-фазы состава $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 , которые благодаря уникальной структуре способны сочетать в себе как металлические свойства: более высокие показатели тепло- и электропроводности и сопротивления развитию трещин (по сравнению с бинарными аналогами), так и керамические: высокая твердость, модуль упругости и высокотемпературная прочность.

В отличие от моноборида MoB керамика на основе МАВ-фазы $MoAlB$ способна эффективно противостоять высокотемпературному окислению в кислородсодержащей среде, а образующийся при окислении оксидный слой может способствовать залечиванию трещин, возникающих при термоциклических нагрузках, что делает $MoAlB$ перспективным кандидатом для использования в качестве защитных покрытий в теплонагруженных узлах и механизмах. Материалы на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 характеризуются значительным магнитокалорическим эффектом, что в сочетании с хорошими механическими и теплофизическими свойствами позволяет рассматривать их в качестве твердотельного хладагента в установках магнитного охлаждения.

Не менее важным является поиск оптимальных путей синтеза как дисперсных порошков, так и компактных изделий. Традиционные методы получения керамических материалов на основе МАВ-фаз характеризуются высокими энергозатратами, необходимостью использования большого избытка алюминия, а также последующей операции химической очистки, что усложняет технологический процесс, негативно сказывается на себестоимости конечного изделия и затрудняет промышленное внедрение. Однако известны способы получения атомно-слоистых материалов на основе МАХ-фаз с высоким содержанием целевого продукта методом самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза (СВС), при котором энергия, выделяющаяся в ходе химического взаимодействия компонентов реакционной смеси, расходуется на прогрев исходных веществ и дальнейшее распространение фронта горения.

Применение методов СВС для получения материалов на основе МАВ-фаз может снизить экономические и энергетические затраты и устранить существующие производственные ограничения. Технологии СВС характеризуются высокими скоростями синтеза, простотой аппаратного оформления и позволяют получать за один цикл как компактные материалы, так и дисперсные порошки.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с тематическими планами университета по следующим проектам:

– Проект Российского научного фонда № 21-79-10103: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез новых керамических материалов на основе МАВ-фаз», 2021-2024;

– Проект Российского научного фонда № 24-13-00085: «Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной плазменной и электроискровой обработки», 2023-2025;

– Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSME-2025-0003 по теме: «Разработка на основе отечественной компонентной базы ультрамелкозернистых керамических композиционных материалов с повышенной трещиностойкостью, прочностью и износостойкостью для высоконагруженных узлов трения», 2025-2027.

Целью данной диссертационной работы является получение материалов на основе атомно-слоистых МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 методами СВС в режиме послыонного и объемного горения и силового СВС-компактирования, а также комплексное исследование свойств консолидированной керамики.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1. Исследование влияния стехиометрии и режимов смешивания при приготовлении реакционных смесей на фазовый состав и микроструктуру продуктов синтеза;

2. Исследование макрокинетических параметров процесса СВС, построение температурных зависимостей и оценка эффективной энергии активаций;

3. Анализ стадийности химических превращений и структурообразования боридной керамики на основе МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 методами

динамической рентгенографии и закалки фронта горения;

4. Материаловедческие исследования состава и структуры синтезированных порошков и консолидированных материалов;

5. Изучение влияния технологических параметров получения компактной керамики на основе МАВ-фаз методами силового СВС-компактирования и горячего прессования. Определение оптимальных параметров консолидации, обеспечивающих наибольшую плотность. Измерение свойств консолидированных образцов.

Научная новизна

1. В режиме послойного горения получены атомно-слоистые керамические материалы на основе МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2 . Установлены закономерности влияния концентрации алюминия в реакционной смеси на фазовый состав продуктов горения и определены условия получения целевых фаз с выходом до 98-99 %.

2. Установлен механизм структурообразования продуктов горения смесей Mo-Al-B в присутствии примесного кислорода, заключающийся в формировании в зоне прогрева игольчатых зерен MoO_2 размером до 800 нм, которые в зоне горения восстанавливаются алюминием, а целевая фаза MoAlB выделяется из алюминиевого расплава, насыщенного бором и молибденом.

3. Установлен механизм структурообразования продуктов горения из механически активированной смеси Fe-Al-B , заключающийся в локализации реакционной ячейки в пределах исходных гранул и одностадийном процессе формирования мелкозернистой МАВ-фазы Fe_2AlB_2 размером 1-3 мкм из борсодержащего металлического расплава.

4. При осуществлении синтеза в режиме объемного горения механизм фазообразования MoAlB зависит от способа подготовки реакционной смеси. Для смесей, приготовленных в шаровой вращающейся мельнице, фаза MoAlB образуется с участием промежуточного соединения Mo_3Al_8 , и все химические превращения завершаются в течение 8 с, тогда как после высокоэнергетической обработки в планетарной центробежной мельнице доминирующим является твердофазный синтез целевой фазы в течение 3,5 с.

Практическая значимость

1. Разработан способ получения методом СВС керамических материалов на основе МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2 . В Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС зарегистрировано

ноу-хау «Состав и способ получения керамических атомно-слоистых боридов на основе МАВ-фаз» № 12-732-2024 ОИС от 15.10.2024, номер государственного учета РИД 624111300208-2 от 13.11.2024 г.

2. Найдены оптимальные технологические режимы горячего прессования керамики на основе МАВ-фаз. Разработаны и зарегистрированы технологические инструкции ТИ 69-11301236-2025 на производство трехкомпонентных боридных порошков на основе МАВ-фаз методом СВС и ТИ 70-11301236-2025 на получение керамических мишеней-катодов и электродов на основе МАВ-фаз для ионно-плазменного осаждения и электроискрового нанесения функциональных покрытий.

3. В ООО «НПО МЕТАЛЛ» (г. Москва) проведена апробация электродов на основе МАВ-фазы MoAlB в технологиях нанесения защитных покрытий методами искрового плазменного спекания (ИПС) и электроискровой обработки. ИПС покрытия увеличили твердость молибденовой подложки в 4 раза и снизили приведенный износ более чем в 100 раз. Электроискровая обработка повысила твердость в 4,5 раз, снизив приведенный износ в 10 раз и коэффициент трения более чем в 5 раз. Электроды и СВС-порошки на основе МАВ-фазы MoAlB рекомендованы к внедрению в технологический процесс модифицирования изделий из молибденовых сплавов.

4. В Тверском государственном университете проведены испытания и экспериментальная оценка магнитокалорического эффекта керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 в магнитных полях индукцией до 1,8 Тл в интервале температур 250-340 К. Наибольшее значение изменения адиабатической температуры 0,92 К было зафиксировано при 293 К и величине магнитного поля 1,8 Тл без снижения эффекта после циклического намагничивания.

Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, подтверждается применением аттестованных методик исследований, выполненных на современном аналитическом оборудовании, и статистических методов обработки результатов, проведением сравнительного анализа полученных данных с результатами других авторов и работ.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих конференциях:

IV Байкальский материаловедческий форум (Россия, Республика Бурятия Улан-Удэ – оз. Байкал, 1-7 июля 2022 г.); 15-я Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Беларусь, Минск, 14-16 сентября 2022 г.); VI International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Russia, Novosibirsk, Academpark, November 21-24, 2022); XLIX Международная молодежная конференция «Гагаринские чтения – 2023» (Россия, Москва, 11-14 апреля 2023 г.); 13-ый Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Беларусь, Минск, 5-7 апреля 2023 г.); XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, г. Москва, 17–20 октября, 2023 г.); 16-я Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Беларусь, Минск, 22-24 мая 2024 г.); XVI International symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2024) (Armenia, Yerevan, September 9-13, 2024); XXIII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Россия, Калужская область, г. Обнинск, 16-18 октября, 2024 г.); XI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛАПЛАЗ-2025» (Россия, Москва, 29–31 января 2025 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния условий синтеза и состава реакционных смесей в системах Mo-Al-B и Fe-Al-B на макрокинетические характеристики процессов горения.
2. Механизмы горения, стадийность химических и структурных превращений в волне горения смесей Mo-Al-B и Fe-Al-B.
3. Технологии получения порошков на основе МАВ-фаз синтезом в режимах послойного и объемного горения.
4. Закономерности влияния технологических режимов горячего прессования на структуру и свойства керамических материалов на основе MoAlB и Fe₂AlB₂, полученных методами силового СВС-компактирования и горячим прессованием СВС-порошка.
5. Результаты комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств атомно-слоистых керамических материалов на основе МАВ-фаз MoAlB и Fe₂AlB₂.

Публикации

По материалам диссертации имеется 18 публикаций, в том числе 6 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 11 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, 1 «Ноу-хау», зарегистрированное в депозитарии НИТУ МИСИС.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. А.Ю. Потанин, **Е.А. Башкиров**, Ю.С. Погожев, Д.Ю. Ковалев, Н.А. Кочетов, П.А. Логинов, Е.А. Левашов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе МАВ-фазы состава $MoAlB$ // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, Т. 16, № 2, (2022), 38-51. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51>

2. A.Yu. Potanin, **E.A. Bashkirov**, Yu.S. Pogozhev, S.I. Rupasov, E.A. Levashov. Synthesis, structure and properties of MAB phase $MoAlB$ ceramics produced by combination of SHS and HP techniques // Journal of the European Ceramic Society, Vol. 42, Iss. 14, (2022), 6379-6390. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.038>

3. **Е.А. Башкиров**, А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов. Получение методом силового СВС-компактирования перспективной керамики на основе МАВ-фазы $MoAlB$ // Цветные металлы, № 12, (2022), 39-44. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.12.05>

4. A.Yu. Potanin, **E.A. Bashkirov**, E.A. Levashov, P.A. Loginov, M.A. Berezin, D.Yu. Kovalev. Nucleation and growth of the Fe_2AlB_2 MAB phase in the combustion wave of mechanically activated Fe–Al–B reaction mixtures // Ceramics International, Vol. 49, Iss. 23, (2023), 37849-37860. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.113>

5. A.Yu. Potanin, **E.A. Bashkirov**, A.Yu. Karpenkov, E.A. Levashov. Fabrication of high-strength magnetocaloric Fe_2AlB_2 MAB phase ceramics via combustion synthesis and hot pressing // Materialia, Vol. 33, (2024), 101993. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101993>

6. A.Y. Potanin, **E.A. Bashkirov**, D.Y. Kovalev, T.A. Sviridova, E.A. Levashov. Phase Formation during the Synthesis of the MAB Phase from Mo-Al-B Mixtures in the Thermal Explosion Mode // Materials, Vol. 17, Iss. 5, (2024), 1025. <https://doi.org/10.3390/ma17051025>

«Ноу-хау»: **Башкиров Е.А.**, Потанин А.Ю., Левашов Е.А. Ноу-хау: Состав и способ получения керамических атомно-слоистых боридов на основе МАВ-фаз. Зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСИС» № 12-732-2024 ОИС от 15 октября 2024 г.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. А.Ю. Потанин, **Е.А. Башкиров**, Ю.С. Погожев, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов. Синтез керамики на основе MoAlB в режиме горения. IV Байкальский материаловедческий форум, 1-7 июля 2022 г., Республика Бурятия Улан-Удэ – оз. Байкал, Россия, 557-559.

2. **Е.А. Башкиров**, А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, А.В. Новиков, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов. Получение компактной керамики на основе MoAlB методами силового СВС-компактирования и горячего прессования. 15-я Международная конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», посвященная 50-летию основания Государственного научного учреждения имени академика О. В. Романа. 14-16 сентября 2022 года, г. Минск, Беларусь, 344-347.

3. A.Yu. Potanin, **E.A. Bashkirov**, Yu.S. Pogozhev, E.I. Patsera, A.D. Sytchenko, E.A. Levashov. Mechanisms of phase and structure formation during SHS of MAB phases based ceramics with preliminary mechanical activation. VI International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”, Novosibirsk, Academpark, Russia, November 21-24, 2022, p. 31.

4. **Е.А. Башкиров**, А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов. Синтез, структура и свойства керамики на основе МАВ-фазы MoAlB, полученной комбинацией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горячего прессования. 13-ый Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» 5–7 апреля 2023 г., г. Минск, Беларусь, 41-47.

5. **Е.А. Башкиров**, А.Ю. Потанин Исследование влияния добавки Si на жаростойкость атомно-слоистой керамики на основе МАВ-фазы MoAlB. XLIX Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения», 11-14 апреля 2023 г., г. Москва, Россия, 596-597.

6. **Е.А. Башкиров**. XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Россия, г. Москва, 17–20 октября, 2023 г, С. 120-122.

7. **Е.А. Башкиров**, А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов. Синтез, структура и свойства атомно-слоистой керамики на основе МАВ-фазы Mn₂AlB₂, полученной по комплексной технологии СВС и горячего прессования. 16-я Международная конференция

«Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», посвященная 50-летию основания Государственного научного учреждения имени академика О. В. Романа. 22-24 мая 2024 года, г. Минск, Беларусь, С. 215-218.

8. A.Yu. Potanin, **E.A. Bashkirov**, E.A. Levashov. Advanced SHS technology for the production of a novel promising class of MAB phase based materials. XVI International symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2024), Yerevan, Armenia, September 9-13, 2024, p. 52.

9. **E.A. Bashkirov**, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov. SHS of advanced ceramics based on MoAlB. XVI International symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2024), Yerevan, Armenia, September 9-13, 2024, p. 74.

10. **Е.А. Башкиров**, А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов. Перспективная технология получения функциональной керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , обладающей магнитокалорическим эффектом. XXIII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». 16-18 октября, 2024, г. Обнинск, Калужская область, Россия. С. 81-82.

11. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Чертова А.Д., Зачиняев А., Рупасов С.И., **Башкиров Е.А.**, Левашов Е.А. Исследование покрытий со структурой МАХ- и МАВ-фаз, полученных методом искрового плазменного спекания с использованием свс-порошков. XI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛАПЛАЗ-2025». 29–31 января, 2025, г. Москва. С. 185.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 разделов, общих выводов, списка использованных источников и 6 приложений. Диссертация изложена на 177 страницах, содержит 18 таблиц, 88 рисунка. Список использованной литературы содержит 192 источника.

РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Атомно-слоистые материалы на основе боридов переходных металлов

Атомно-слоистыми материалами называются твердые тела, обладающие сильными ковалентными или ионными связями в одной плоскости и слабыми связями между соседними слоями. Благодаря уникальной структуре данные материалы не только обладают специфическими свойствами, но и способны образовывать двумерные структуры вследствие разрыва слабых Ван-дер-Ваальсовых связей между слоями, что и обусловило высокий исследовательский интерес.

В последние 50 лет наблюдается рост числа публикаций, посвященных получению и изучению свойств керамических материалов с атомно-слоистой структурой. Одним из направлений исследований стали карбиды и нитриды переходных металлов, в которых функциональные блоки разделены слоем одного элемента. Подобные материалы получили название МАХ-фазы и могут быть описаны общей химической формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл (ПМ), А – элемент 13–16 группы таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, Х – углерод, азот или карбонитридная группа, а $n = 1-6$ [20]. Вследствие наличия слоистой структуры и различных типов связей: ковалентных в слое карбидов или нитридов и металлической в слое элемента А, МАХ-фазы обладают уникальным сочетанием керамических и металлоподобных свойств. Сочетание хороших электро- и теплопроводности, стойкости к термическому удару и высокой трещиностойкости с высоким демпфированием энергии, упругой твердостью и коррозионной стойкостью позволяет материалам на основе МАХ-фаз преодолеть многие ограничения традиционных керамических материалов [20,21]. Наличие Si или Al в составе некоторых МАХ-фаз повышает сопротивление высокотемпературному окислению, которое заметно превышает стойкость большинства бинарных карбидов и нитридов переходных металлов и сопоставимо с современными дисперсно-упрочненными сплавами FeCrAl [22,23]. Кроме того, в работе [19] сообщалось о возможности механической обработки МАХ-фаз, что в совокупности с ранее описанными свойствами делает данные материалы перспективными кандидатами для различных технологических применений: нагревательных элементов для работы на открытом воздухе, форсунок газовых горелок, пантографов электропоездов, теплообменников, защитных износ- и коррозионностойких покрытий и подслоев для суперсплавов [21,22,24–26].

В последние десятилетия существенно возрос интерес к материалам на основе атомно-слоистых боридов. Несмотря на то, что многие представители данного класса были впервые получены до 90-х годов прошлого столетия, активное изучение их свойств началось лишь к середине 2010-х годов. Стимулом к этому послужило обнаружение высокого магнитокалорического эффекта и выдающейся окислительной стойкости у ряда этих материалов. В исследовании [27] М. Ade и Н. Hillebrecht, проанализировав атомную структуру нескольких представителей слоистых боридов и сравнив ее с хорошо изученными МАХ-фазами, впервые для обозначения боридных материалов с аналогичной структурой ввели термин «МAB-фазы», где М – переходный металл, А – элемент 11–15 группы периодической таблицы химических элементов, а В – бор, что проиллюстрировано на рисунке 1. Обособление МAB-фаз в отдельную группу слоистых материалов подчеркивает, что, несмотря на определенное сходство с МАХ-фазами, МAB-фазы обладают уникальной кристаллической структурой и заслуживают самостоятельного положения в классификации слоистых материалов.

М А В - фазы

1	2											13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen												5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon
3 Li Lithium	4 Be Beryllium											13 Al Aluminum	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium											31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
55 Cs Cesium	56 Ba Barium		72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium		104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 Og Oganesson
			57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium
			89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium

Рисунок 1 – Элементы периодической таблицы, входящие в состав исследованных МАВ-фаз как в виде индивидуальных соединений, так и в качестве компонентов твёрдых растворов [28–31]

Доминирующей группой в семействе МАВ-фаз являются соединения с орторомбической кристаллической решеткой и алюминием в позиции элемента А. Несмотря на активные исследования, основанные на применении современных расчетных методов и направленные на поиск новых представителей этого семейства с иными

кристаллографическими симметриями [32–35], наиболее изученными и перспективными остаются алюминийсодержащие атомно-слоистые бориды, в частности МАВ-фазы состава $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 , которые представляются кандидатами для практического применения во многих областях науки и техники. Исходя из этого, основное внимание настоящего литературного обзора будет уделено именно данным представителям МАВ-фаз.

1.2 Особенности строения кристаллической решетки и межатомных связей МАВ-фаз

Кристаллическая структура МАВ-фаз, как и бинарных боридов переходных металлов, определяется соотношением атомов металла и бора ($M:B$) в боридном блоке, а также количеством слоев Al [4,31,36]. В зависимости от этого выделяют несколько структурных прототипов, таких как MA_1B , M_2AlB_2 , M_3AlB_4 , M_4AlB_6 и M_4AlB_4 , которые соответствуют цифровым обозначениям: 222, 212, 314, 416 и 414. На рисунке 2 представлены кристаллические структуры бинарных боридов и соответствующие им прототипы МАВ-фаз.

МАВ-фазы обладают орторомбической кристаллической решеткой и состоят из тригональных боридных блоков $M-B$, сопряженных общими гранями, и разделенных одним или двумя слоями алюминия в зависимости от прототипа. В центре каждой тригональной призмы располагается атом B , окруженный шестью атомами металла (M_6B). Находясь на небольшом расстоянии, атомы бора образуют между собой зигзагообразные «цепи» $B-B-B$ с прочной ковалентной связью: одинарные в кристаллической решетке типа $\beta-MoB$ [1,34] (рис. 2а) при соотношении $M:B = 1$ и сдвоенные со структурным типом Ta_3V_4 [4] (рис. 2б) или строенные со структурным типом V_2V_3 [37] (рис. 2в) при $M:B < 1$. Спаренные цепочки из атомов бора образуют гексагональные кольца, в центре которых располагается атом металла.

В МАВ-фазах прототипа 212: Fe_2AlB_2 , Mn_2AlB_2 , Cr_2AlB_2 – кластеры M_6B образуют боридные блоки толщиной в два слоя элемента M . Между блоками располагается монослой Al , причем каждый атом алюминия располагается непосредственно между атомами бора (рис. 2г), что позволяет рассматривать слой Al как плоскость кристаллографического двойникования для соседних блоков $M-B$.

Единственными представителями структурных прототипов 314 (рис. 2д), 414 (рис. 2е) и 416 (рис. 2ж) являются хромсодержащие МАВ-фазы Cr_3AlB_4 , Cr_4AlB_4 и Cr_4AlB_6 [27] соответственно. Данные прототипы аналогичны прототипу 212 и отличаются лишь количеством плоскостей атомов М, входящих в состав боридных блоков: 3, 4 и 5 соответственно.

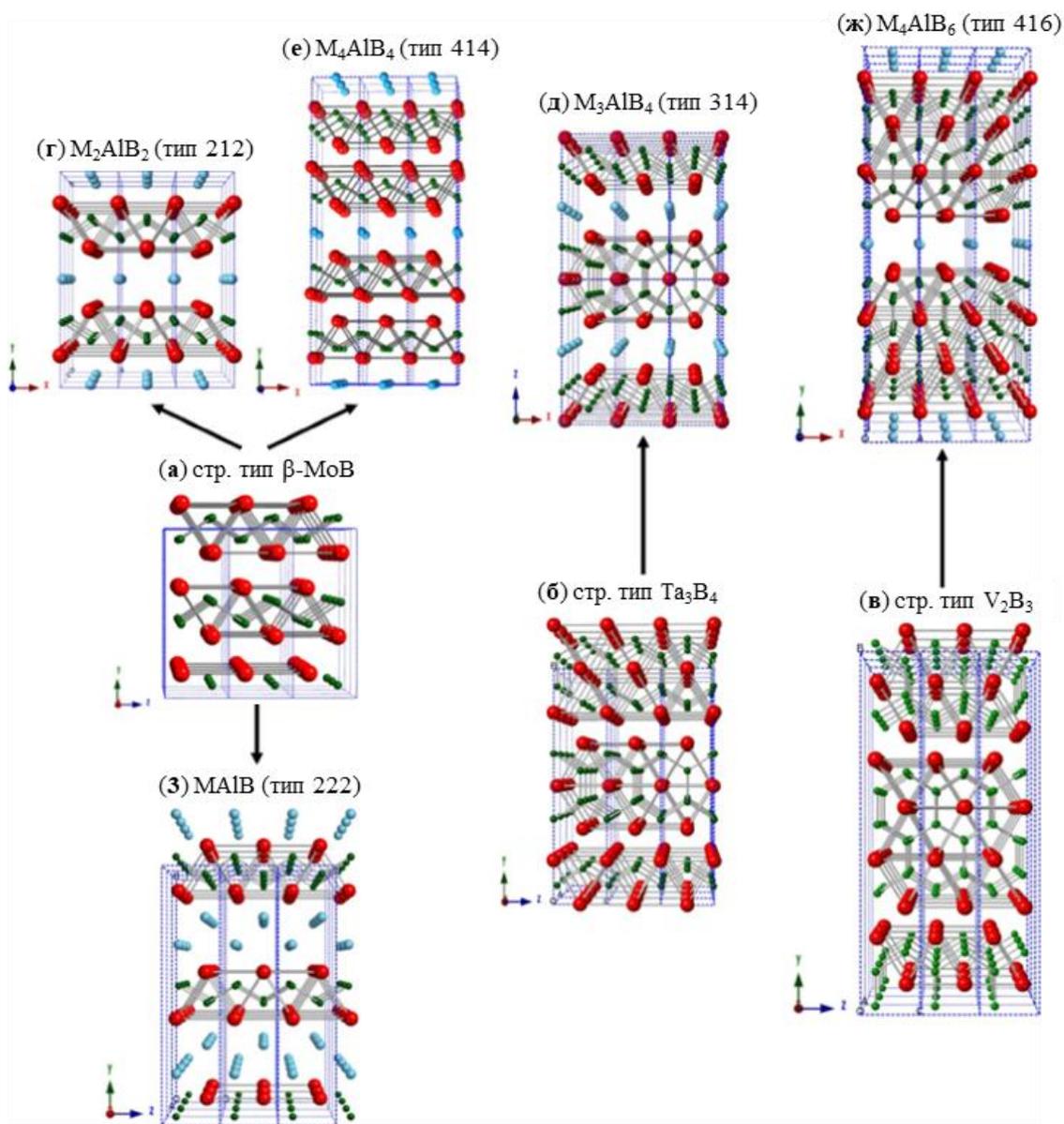


Рисунок 2 – Кристаллические структуры бинарных боридных аналогов: β -МоВ (а), Ta_3B_4 (б) и V_2B_3 (в) и образованных от них прототипов МАВ-фаз: 212 (г), 314 (д), 414 (е) 416 (ж) и 222 (з) [31]

Кристаллические решетки МАВ-фаз составов $MoAlB$ и $WAlB$ относятся к прототипу $MAIB$ (рис. 2з). Качественно боридные блоки М–В в соединениях $MAIB$ эквивалентны блокам в структуре типа 212, однако в отличие от нее они разделены не

одинарным, а двойным слоем Al, что отражается в численном обозначении прототипа как 222. Также интересно отметить, что по сравнению с кристаллической структурой других прототипов МАВ-фаз, в которой боридные блоки М–В расположены непосредственно друг под другом вдоль плоскости Al, в решетке типа 222 наблюдается смещение на величину $1/2 \langle a+c \rangle$ относительно соседнего блока, расположенного под ним. Таким образом, в МАВ-фазах типа MAiB слои Al перестают быть плоскостью двойникования [38].

Упорядоченная атомно-слоистая природа МАВ-фаз подтверждается экспериментальными исследованиями тонкой структуры методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) [38]. На рисунке 3 приведены изображения атомной структуры монокристаллов Fe_2AlB_2 и $MoAlB$ с четко выявленным периодическим чередованием атомных слоев: светлые атомы – более тяжелые элементы (Fe или Mo), а темные – Al (атомы бора вследствие малой массы данным методом идентифицировать не удалось). Полученные изображения подтверждают описанные ранее структурные вариации МАВ-фаз.

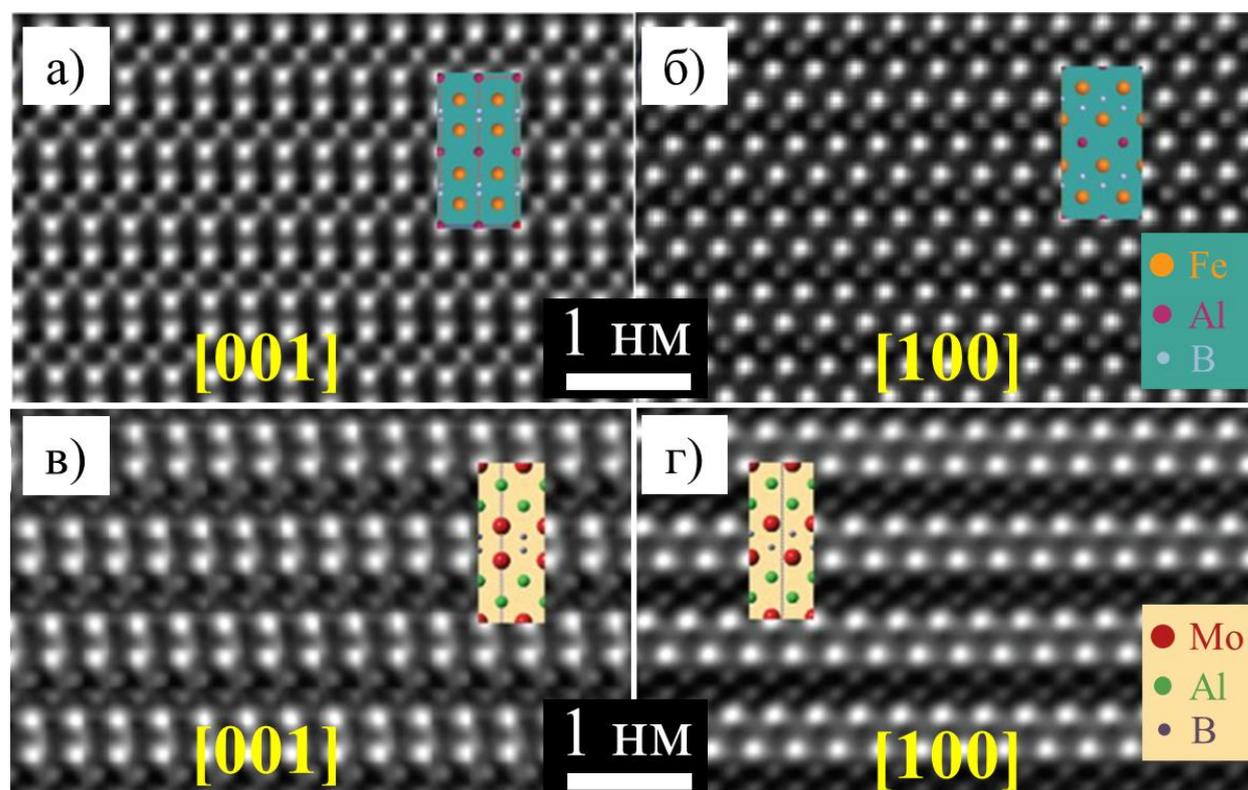


Рисунок 3 – Изображение тонкой структуры с Z-контрастом вдоль проекций [001] и [100], полученных методом ПЭМ ВР для МАВ-фаз Fe_2AlB_2 (а, б) и $MoAlB$ (в, г) [38]

Анализ межатомных связей, приведенный в таблице 1, позволяет выявить тесную взаимосвязь между МАВ-фазами и бинарными боридами, являющимися их структурными прототипами. Сравнение межатомных расстояний М–М, В–В, а также угла разориентации в цепи В–В–В в двойных боридах сопоставимы с аналогичными параметрами в МАВ-фазах, поэтому в ряде работ [31,38,39] МАВ-фазы рассматриваются как интеркалированные одним или двумя слоями алюминия бинарные бориды, а различия свойств связывают с наличием прослоек из чистого Al.

Таблица 1 – Межатомные расстояния и углы соединения в борных цепочках в некоторых МАВ-фазах и их бинарных аналогах

Фаза	Длина межатомной связи, Å				Величина угла в цепи В–В–В, °	Источник
	М–М	В–В	М–В	Al–В		
FeB (<i>Pnma</i>)	2,62	1,78	2,11	–	112,0	[40]
Fe ₂ AlB ₂ (<i>Cmmm</i>)	2,72	1,74	2,15	2,28	113,9	[27]
α-MoB (<i>I41/amd</i>)	2,84	1,73	2,24	–	126,6	[40]
β-MoB (<i>Cmcm</i>)	2,829	1,844	2,31	–	112,8(9)	[27]
MoAlB (<i>Cmcm</i>)	2,93	1,81	2,35	2,29	117,4	[27]
α-WB (<i>I41/amd</i>)	2,983	1,76	2,31	–	126,5	[1]
WAlB (<i>Cmcm</i>)	2,944	1,838	2,35	2,28	115,1 (9)	[27]
CrB (<i>Cmcm</i>)	2,65	1,78	2,18	-	111,4	[41]
Cr ₂ AlB ₂ (<i>Cmmm</i>)	2,71	1,76	2,19	2,28	113,0 (1)	[27]
Cr ₄ AlB ₄ (<i>Jmmm</i>)	2,71	1,73	2,17	2,19	116,0	[42]
MnB (<i>Pnma</i>)	2,67	1,80	2,18	-	111,9	[43]
Mn ₂ AlB ₂ (<i>Cmmm</i>)	2,74	1,75	2,16	2,28	113,1 (4)	[27]

Материалы на основе МАВ-фаз часто сравниваются с хорошо известными атомно-слоистыми МАХ-фазами. Несмотря на кажущееся сходство кристаллических структур, оба семейства демонстрируют ряд критических расхождений:

- атомно-слоистые бориды преимущественно обладают орторомбической кристаллической решеткой, в то время как МАХ-фазы кристаллизуются в гексагональной сингонии;

- в отличие от МАХ-фаз, в которых атомы элемента Х располагаются в одной плоскости и относительно хорошо изолированы в перпендикулярных направлениях (3 – 3,2 Å) [21,31,44], в МАВ-фазах наблюдается выраженная анизотропия связей для атомов бора: в цепочке В–В–В расстояние между ними составляет 1,7 – 1,85 Å, что указывает на сильные ковалентные связи, в то время как расстояние между соседними зигзагообразными линиями значительно больше (2,9–3,1 Å);
- в МАХ-фазах длина связи М–А (~2,8 – 2,9 Å) значительно меньше, чем длина самой короткой связи А–Х (~3,8 – 3,9 Å), что приводит к легкому межслоевому сдвигу, контролируемому связями М–А. В МАВ-фазе, напротив, длина связи А1–В (2,2 – 2,3 Å) несколько меньше по сравнению с М–А (2,6 – 2,7 Å) и, вероятно, будет более прочной, чем в МАХ-фазах, что увеличивает сопротивление межслоевому сдвигу [45].

Таким образом, являясь структурно близкими к МАХ-фазам, МАВ-фазы образуют отдельный подкласс атомно-слоистых соединений благодаря специфической конфигурации атомов бора в кристаллической решетке.

1.3 Фазовая стабильность МАВ-фаз

Анализ диаграмм состояния позволяет получить важную информацию о температурной стабильности, концентрационном диапазоне существования фаз и их равновесии в исследуемых системах. Несмотря на растущий интерес к атомно-слоистым боридным материалам, набор экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системах, содержащих МАВ-фазы, остается недостаточным и, как правило, ограничивается ранними исследованиями тройных боридов, выполненными без их детального изучения структурных особенностей и термодинамических характеристик [46–50].

На рисунке 4 приведены изотермические разрезы экспериментально полученных тройных фазовых диаграмм в системах Fe-Al-B [48] и Mo-Al-B [46] при 800 и 1000 °С соответственно. Видно, что МАВ-фазы находятся в равновесии с двойными боридами систем Al-B или M-B и интерметаллидами M-Al.

Проводя более глубокий анализ имеющихся данных, можно выделить несколько противоречий:

- на изотермическом разрезе диаграммы состояния Fe-Al-B при 800 °С (рис. 4а) концентрационная область существования МАВ-фазы Fe₂AlB₂ крайне мала, однако в

работах [51,52] методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) выявлено отклонение содержания Al до 7 % от стехиометрии;

- на диаграмме состояния Mo-Al-B, представленной на рисунке 4б, область существования МАВ-фазы MoAlB составляет от 31,3 до 34,1 ат. % Mo и от 32,8 до 36,5 ат. % Al [46], что противоречит составам тройных боридов, полученных в работах [27,53,54], в которых отклонения компонентов от стехиометрии достигали до 15 %;
- в системе Fe-Al-B сообщалось о получении тройного борида состава Fe₃Al₂B₂ [55], что не указано на диаграмме состояния. На изотермическом разрезе при 1000 °С в системе Mo-Al-B не указано соединение AlB₂, являющееся стабильным до температуры 1500 °С [50].

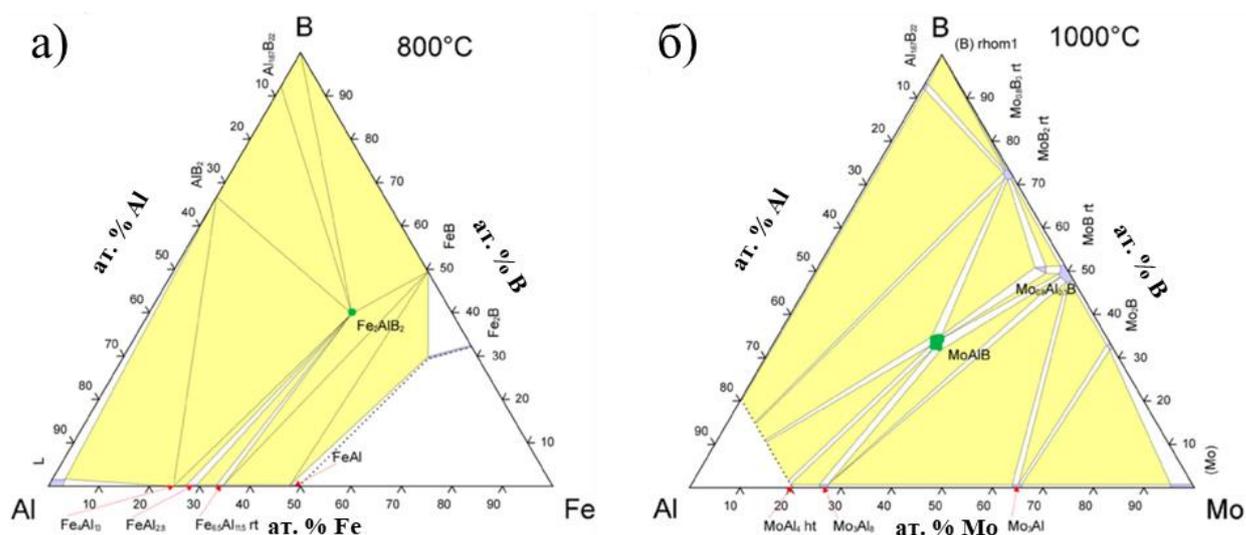


Рисунок 4 – Изотермический разрез диаграмм состояния в тройных системах Fe-Al-B при 800 °С [48] (а) и Mo-Al-B при 1000 °С [46] (б)

Указанные несоответствия свидетельствуют о необходимости как актуализации существующих экспериментальных данных, так и о проведении комплексных исследований, направленных на определение фазовых равновесий и температурной стабильности МАВ-фаз. В связи с этим активное развитие получили расчетные методы, в том числе основанные на теории функционала плотности и расчетах фононных спектров, позволяющие определить как фазовое равновесие в системе, так и область существования конкретных фаз [33,56,57].

Таким образом, несмотря на расхождения в имеющихся данных, при получении материалов на основе МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 необходимо уделять особое внимание соблюдению химического состава для изготовления изделий с наибольшим содержанием целевой фазы.

1.4 Методы получения материалов на основе МАВ-фаз

В настоящее время существуют несколько способов получения материалов на основе МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 , которые в зависимости от конечного продукта можно разделить на 4 категории:

- монокристаллы получают методом синтеза из расплава алюминия или под защитным флюсом;
- высокоплотную керамику на основе МАВ-фаз изготавливают методами горячего прессования, искрового плазменного спекания и дугового переплава с последующим литьем под давлением;
- дисперсные порошки получают методом реакционного спекания элементных порошков или смесей боридов и алюминия при высоких температурах в печах резистивного нагрева или размолотом слитков после дуговой плавки;
- тонкие покрытия и пленки наносят методом магнетронного распыления.

1.4.1 Дуговая плавка

Сущность метода дуговой плавки заключается в циклической высокотемпературной обработке смеси исходных реагентов, взятых в определенном соотношении, посредством дугового разряда. Температура в пятне дуги может достигать порядка 3000–5000 К, что приводит к плавлению реакционной шихты и кристаллизации продуктов из расплава заданного химического состава. Типичная схема метода дуговой плавки приведена на рисунке 5.

Особенностью данного метода является возможность получения как литых беспористых материалов, так и монокристаллов (при длительном высокотемпературном отжиге) тугоплавких соединений, в том числе тугоплавких карбидов и боридов [58,59].

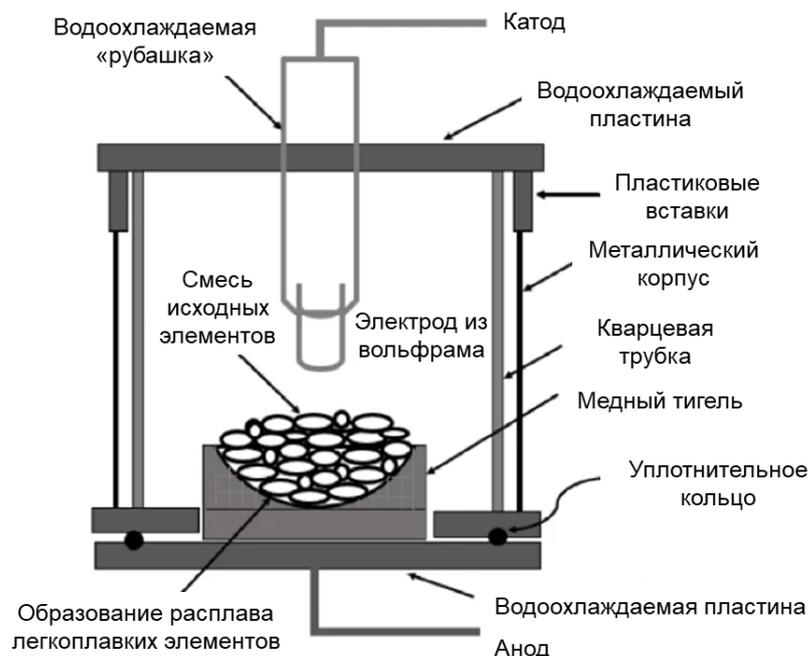


Рисунок 5 – Схематическое изображение процесса дуговой плавки [60]

Методом дуговой плавки были получены литые слитки нескольких представителей семейства МАВ-фаз: Fe_2AlB_2 [61–65], Mn_2AlB_2 и Cr_2AlB_2 [45,66], а также твердые растворы замещения на их основе [66,67]. Следует отметить, что во всех работах для обеспечения высокого содержания МАВ-фазы зашихтовку проводили с избытком алюминия 50 – 200 мол. %, что объясняется высокими потерями алюминия в процессе плавки [62]. После плавки образцы подвергались длительному (до 7 дней) гомогенизационному отжигу при температурах 800 – 900 °С в запаянных кварцевых трубках [61,62,66]. Кроме того, в полученных продуктах были идентифицированы примесные фазы на основе интерметаллидов системы Al–M, для удаления которых применялось химическое травление в растворе соляной кислоты [62].

Авторам работы [68] удалось получить игольчатые монокристаллы Fe_2AlB_2 шириной 100 мкм и длиной до 2 мм, что позволило изучить анизотропию свойств в зависимости от кристаллографических направлений. Также отмечается, что при обработке слитков соляной кислотой наблюдалось не только растворение примесных фаз, но и заметная убыль массы продукта, что может свидетельствовать о деградации МАВ-фазы и ее частичном топохимическом травлении. На рисунке 6 приведены изображения микроструктуры слитка после дуговой плавки и после химического выщелачивания в растворе HCl в течение 30 ч.

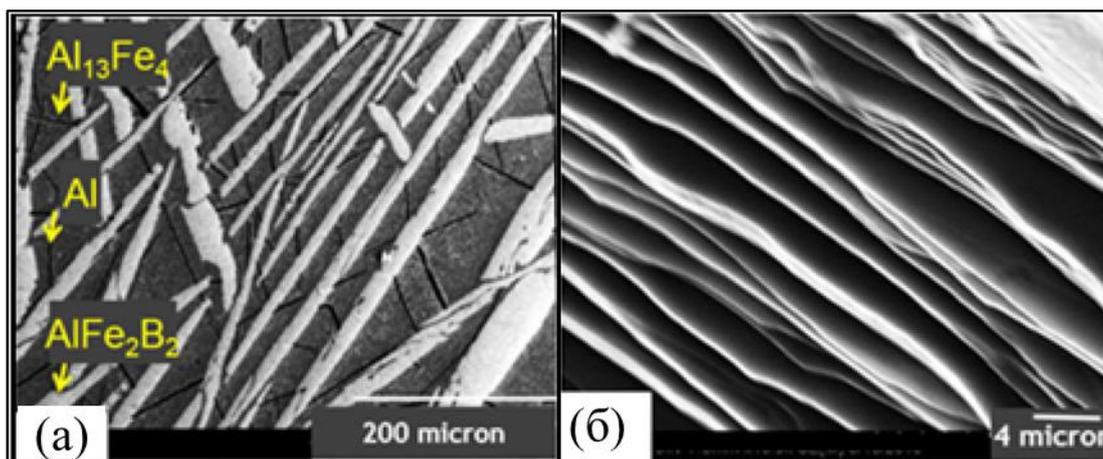


Рисунок 6 – Микроструктура слитка после дуговой плавки (а) и дефекты структуры МАВ-фазы Fe_2AlB_2 после травления в HCl [68]

Как видно из рисунка ба, структура продукта переплава состоит из вытянутых зерен МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , окруженных большим количеством примесных фаз на основе Al. После обработки соляной кислотой матричные фазы на основе Al растворяются в HCl, а в зернах Fe_2AlB_2 наблюдается формирование слоистой структуры, вызванной селективным растворением слабосцепленных с боридными блоками FeB слоев Al и образованием каркаса, состоящего из пластинок субмикронной толщины (рис. 6б).

Таким образом, получение материалов на основе МАВ-фаз методом дуговой плавки представляется экономически неэффективным и сложно масштабируемым из-за применения высокого избытка Al для компенсации его испарения при высоких температурах и последующей химической обработки в агрессивных средах для удаления примесных фаз, приводящей к деградации МАВ-фаз.

1.4.2 Синтез из расплава

Монокристаллы большинства представителей МАВ-фаз впервые были получены путем медленного охлаждения расплавов системы метал-алюминий-бор [27,62,69–75]. Сущность метода заключается в плавлении навесок реакционной смеси элементных порошков и 2-3-кратного мольного избытка алюминия, обеспечивающего образование значительного количества жидкой фазы, ускоряющей реакцию диффузии реагентов, при температурах свыше 1500 °C. Для удаления избытка алюминия и подавления образования примесных фаз полученные слитки, аналогично материалам, полученным

методом дуговой плавки, подвергаются дополнительной химической обработке в агрессивных средах.

Длительные изотермические выдержки (до 15 ч) при максимальной температуре в сочетании с последующим медленным (до 24 ч) охлаждением расплава способствует получению вытянутых кристаллов игловидной формы размером до $0,3 \times 7,0 \times 9,3 \text{ мм}^3$ [70]. Полученные кристаллы, представленные на Рисунок 7, представляли собой толстые пластинки с преимущественным направлением роста параллельно оси *c*. Авторами работы также отмечалось негативное влияние кислот на структуру МАВ-фазы, приводящее к ее деградации.

Альтернативным методом синтеза может служить получение МАВ-фаз из расплава металлического галлия [61,62]. Преимуществами данной технологии по сравнению с методом синтеза из расплава Al заключается в снижении температуры изотермической выдержки до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и применении химических методов очистки в растворе I_2 в N,N'-диметилформамиде, которые не приводят к разрушению атомно-слоистой структуры МАВ-фазы. Следует отметить, что значения параметров кристаллической решетки Fe_2AlB_2 , полученной в работе [62], несколько отличаются от значений предыдущих исследований [76,77], что может быть связано с замещением атомов Al на Ga, однако исследования этих отклонений не проводились.

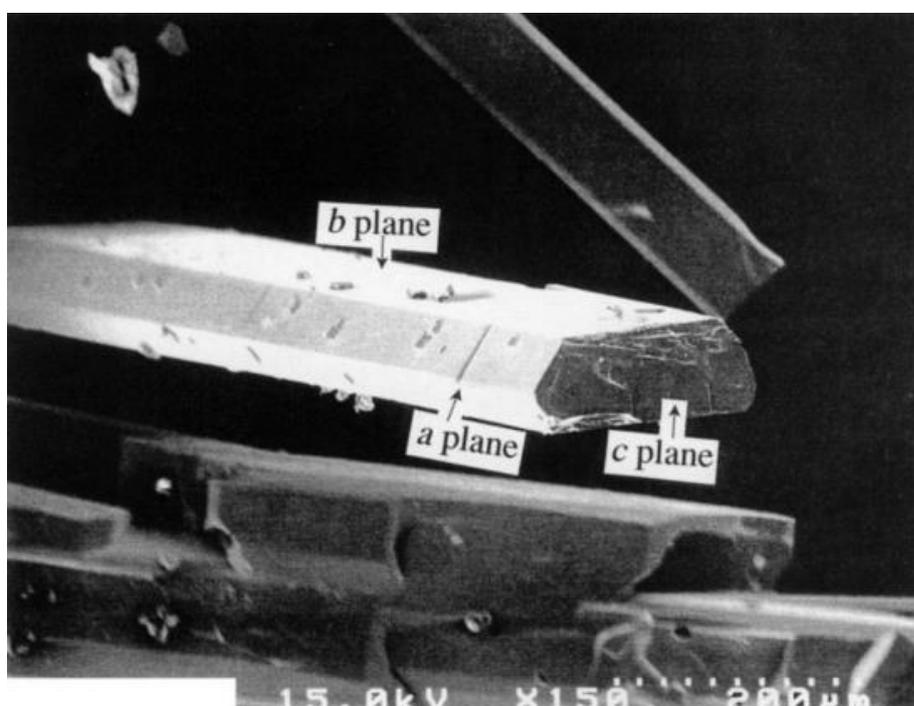


Рисунок 7 – Монокристаллы MoAlB , полученные из расплава алюминия [70]

Существенными недостатками получения МАВ-фаз из галлиевого расплава являются продолжительность изотермической выдержки при 900 °С, которая составляет 170 ч, и использование центрифугирования при 600 °С для отделения основной части Ga-расплава от продуктов синтеза, что в значительной степени усложняет процесс получения МАВ-фазы и делает технологию экономически нецелесообразной для промышленного масштабирования.

В последние годы проводились исследования, направленные на получение МАВ-фаз синтезом в расплавленной соли (на английском *molten salt shielded synthesis*) [78–81]. Особенностью данного метода является использование меньшего количества по сравнению с предыдущими методами избытка Al (до 50 мол. %) и применения в качестве источника жидкой фазы инертных по отношению к компонентам солей NaCl или KBr, хорошо растворимых в воде, что значительно упрощает постобработку продуктов после синтеза. В работе [79] сообщается о получении полидисперсных зерен MoAlB при 6-часовой выдержке при 1000 °С в среде Ar, а в работе [78] было продемонстрировано, что применение расплава соли обеспечивает эффективную защиту от окисления и позволяет получить МАВ-фазу Fe₂AlB₂ без применения защитной атмосферы во время выдержки расплава при 1000 °С в течение 12 ч.

Основным недостатком описанных ранее методов являются значительные энергетические затраты, обусловленные длительными изотермическими выдержками при высоких температурах, и необходимость химической постобработки. Эти факторы не только увеличивают энергозатраты и усложняют технологию, но и снижают экономическую целесообразность и масштабируемость рассмотренных способов получения МАВ-фаз.

1.4.3 Магнетронное распыление

В настоящее время единственными описанными способами нанесения покрытий на основе МАВ- является метод магнетронного распыления в режиме постоянного тока [82,83] и в режиме высокочастотного импульсного распыления [84]. Для нанесения покрытий используют систему магнетронного распыления с несколькими мишенями-катодами. Так, авторы работы [83] нанесли покрытие MoAlB толщиной 1,1 мкм с применением системы с тремя мишенями-катодами: MoB₂, Al и Mo и последующим вакуумным отжигом. На рисунке 8а представлено покрытие после нанесения,

характеризующееся аморфной структурой. Кристаллическая структура покрытия проявлялась после 1 ч отжига при 600 °С (рис. 8б) и состояла из столбчатых кластеров зерен округлой морфологии размером до 50 нм.

К недостаткам магнетронного распыления можно отнести применение системы с несколькими мишенями-катодами и необходимость дополнительных изотермических отжигов при температурах 600-800 °С с целью снятия остаточных напряжений и получения кристаллической структуры покрытия, что приводит к усложнению технологического процесса.

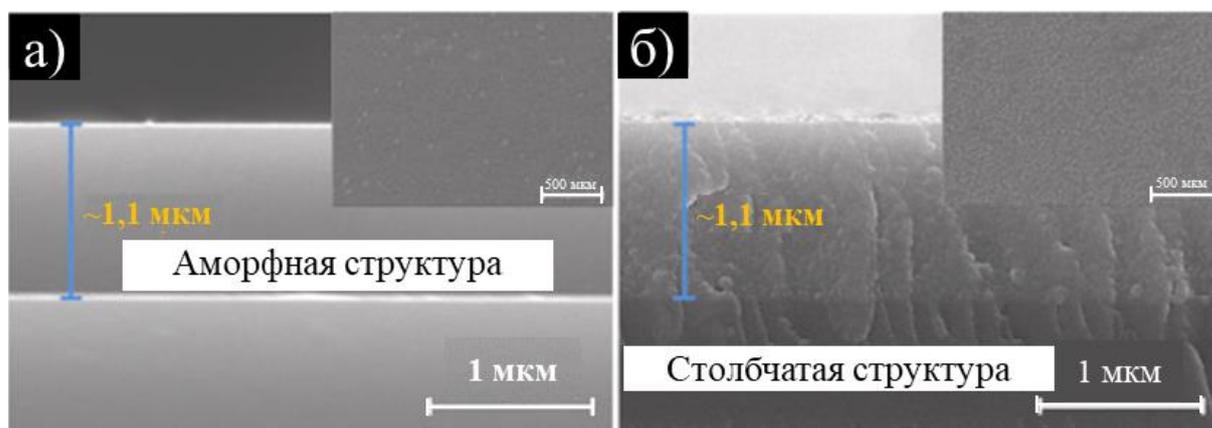


Рисунок 8 – Структура магнетронного покрытия MoAlB, полученного после распыления(а) и после отжига при 600 °С(б)

1.4.4 Горячее прессование

Горячее прессование (ГП) — один из наиболее распространённых методов получения плотных керамических материалов и композитов на основе нитридов, карбидов или боридов, характеризующихся низкой остаточной пористостью и мелкозернистой микроструктурой [85,86]. Схема процесса ГП приведена на рисунке 9.

При горячем прессовании к порошковому телу, находящемуся в графитовой пресс-форме и нагреваемому внешним источником тепла, прикладывается одноосевая нагрузка. Метод обеспечивает одновременное действие высоких температур и осевого давления при сравнительно низких скоростях деформации, что способствует интенсивной диффузии и реакционному спеканию без чрезмерного роста зёрен.

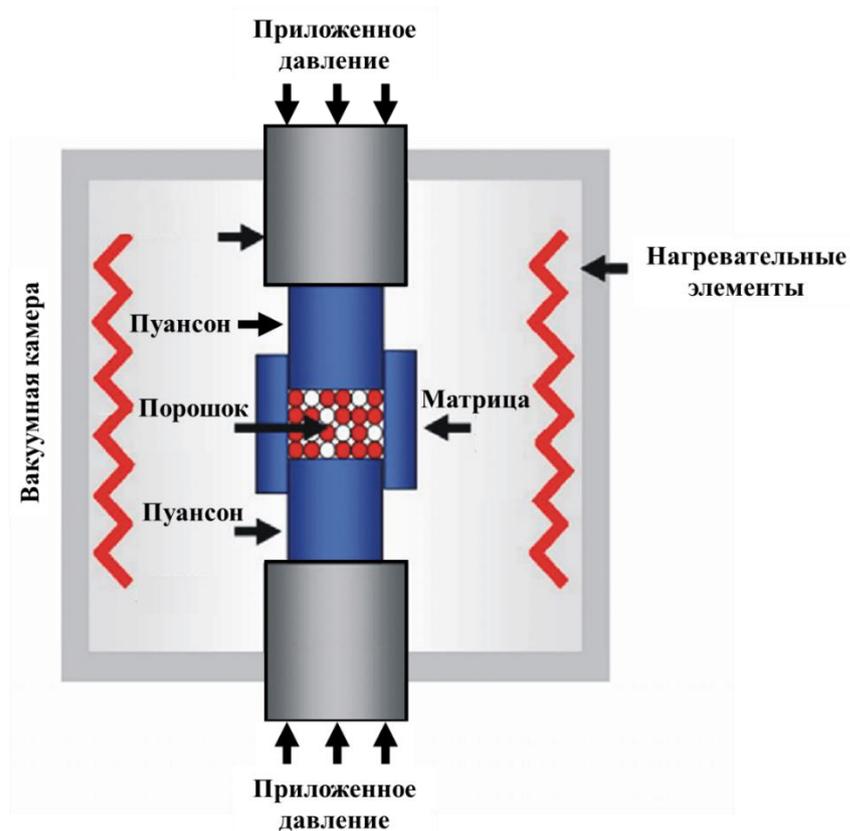


Рисунок 9 – Схема горячего прессования

Температура и давление являются двумя ключевыми варьируемыми параметрами метода ГП, определяющими кинетику реакций, степень уплотнения и размер структурных составляющих. Увеличение температуры интенсифицирует диффузионный массоперенос, однако её избыточный рост приводит к укрупнению зёрен и формированию нежелательных вторичных фаз. Приложенное давление ускоряет процесс уплотнения за счёт зернограничного проскальзывания и высокотемпературной ползучести, благодаря чему формируется более плотная структура без существенного увеличения размеров зёрен [87,88]. По сравнению с методами «Al-флюса» и дуговой плавки горячее прессование является более производительным и, как правило, требует более низких рабочих температур, что снижает энергозатраты и обеспечивает более высокий уровень механических свойств компактной керамики вследствие образования мелкозернистой микроструктуры.

В настоящее время горячее прессование рассматривается как один из основных масштабируемых методов получения объёмной керамики на основе семейства МАВ-фаз. На практике для синтеза МАВ-фаз широко применяют режим реакционного горячего прессования (reactive hot pressing, RHP), при котором образование целевой фазы

происходит непосредственно в процессе ГП из исходной порошковой смеси. В качестве реагентов используют как элементные порошки (Mo, Fe, Al, B) [89–91], так и предварительно полученные монобориды с добавкой Al [53,92–95]. Вне зависимости от состава исходных реагентов, для получения компактной керамики на основе MoAlB и Fe₂AlB₂ давление консолидации составляет 30–50 МПа, время выдержки может достигать 5 ч, а температура варьируется в диапазонах 1100–1200 °С и 1200–1400 °С соответственно [31,95]. Нежелательным фактором реакционного горячего прессования может являться образование промежуточных и примесных фаз в конечном материале. В исследовании [96] изучен механизм реакционного спекания системы FeB–Al, и было установлено, что Fe₂AlB₂ формируется не прямой интеркаляцией Al в кристаллическую решётку FeB, как отмечалось ранее для некоторых МАВ-фаз [97], а путём взаимодействия β-FeB с промежуточными интерметаллидными фазами Fe–Al, образующимися в начальный момент взаимодействия исходных порошков.

Основными недостатками процесса реакционного ГП при получении МАВ-фаз являются необходимость применения дорогостоящего оборудования и длительные изотермические выдержки, требуемые для завершения реакционной диффузии между исходными порошками. Также образующийся расплав Al осложняет технологический процесс, так как может быть вытеснен из полости матрицы при уплотнении, что не только приводит к нарушению стехиометрии конечного продукта, но и может повредить инструментальную оснастку.

1.4.5 Реакционное спекание

Одним из широко применяемых методов получения дисперсных порошков на основе МАВ-фаз MoAlB и Fe₂AlB₂ является реакционное спекание. Сущность метода заключается в изотермической выдержке заранее спрессованных брикетов реакционной смеси в печах с защитной атмосферой (вакуум или Ar), в результате чего между компонентами протекает реакционная диффузия. С целью компенсации потерь Al при спекании из-за его частичного испарения при высоких температурах в реакционную смесь алюминий вводят с избытком от 10 до 50 мол. % от стехиометрически необходимого количества (СНК). По завершении процесса пористые брикеты подвергают механическому размолу для получения дисперсных порошков.

В качестве прекурсоров при реакционном спекании могут применяться как элементные порошки, так и смеси боридов с алюминием. В случае использования элементных порошков, как правило, проводят двухстадийную термическую обработку [98–100]. Так, в работе [99] спекание проводили в два этапа: сначала при 850 °С в течение 2 ч, а затем при 1000 °С в течение 12 ч в атмосфере аргона. Полученные порошки содержали до 94 % МАВ-фазы Fe_2AlB_2 и примеси Al_2O_3 (3,1 %) и FeAl_6 (2,9 %). Авторы предполагают, что образование последней связано с многостадийным процессом формирования Fe_2AlB_2 через промежуточные интерметаллиды Al–Fe.

При получении дисперсных порошков на основе МАВ-фаз реакционное спекание моноборидов (MoB или FeB) с порошком Al проводят в аргоновой среде в течение 15 ч [38,74,93,95,101,102]. Температуры спекания для получения MoAlB и Fe_2AlB_2 , как правило, составляют 1300–1400 °С [74,95,101] и 1050–1200 °С [38,74,95] соответственно. В некоторых исследованиях отмечается, что для удаления непрореагировавшего алюминия и интерметаллидных фаз продукты спекания могут обрабатываться соляной кислотой [38,102,103]. По данным работ [38,103], основными примесными фазами в продуктах спекания являются Al_2O_3 (до 15 %) и монобориды (до 3 %).

Несмотря на длительное время спекания, применение предварительно синтезированных порошков МАВ-фаз позволяет существенно сократить продолжительность изотермической выдержки при дальнейшей консолидации и упрощает технологический процесс по сравнению с реакционным ГП, исключая появление жидкой фазы и её возможное выдавливание за пределы оснастки во время прессования. По данным работ [95,104], продолжительность изотермической выдержки при ГП может быть снижена до 30 мин при использовании в качестве прекурсора заранее синтезированных порошков МАВ-фаз. Также порошки, синтезированные методом реакционного спекания, могут быть использованы для получения двумерных MBene [99].

1.4.6 Метод СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из эффективных методов синтеза керамик, интерметаллических соединений, а также разнообразных композитов и функционально-градиентных материалов [105,106]. Отличительной особенностью метода СВС является использование в качестве движущей силы процесса энергии экзотермического химического взаимодействия исходных

реагентов. Выделяющегося в ходе реакции тепла достаточно для прогрева и инициации реакции в соседней области, что обеспечивает самоподдерживающееся распространение фронта горения по всему объему реакционной смеси.

Процесс СВС может быть реализован в двух режимах: послойного и объемного горения; схема реализации процесса приведена на рисунке 10.

В первом случае для начала процесса СВС используют тепловой импульс, полученный локальным нагревом участка реакционной смеси с помощью резистивного нагрева вольфрамовой нити или сфокусированного лазерного пучка (рис. 10а). Из образовавшегося очага происходит распространение самоподдерживающейся химической реакции в виде волны, также называемой фронтом горения. Температура во фронте горения, в зависимости от природы реагентов и условий синтеза, способна достигать 2000–4000 К, что может приводить к плавлению не только исходных реагентов, но и продуктов синтеза.

Во втором случае производят равномерный нагрев шихтового материала с помощью внешних источников – печей (муфельных, индукционных и т.д.) – до температуры иницирования СВС-реакции (рис. 10б). При объемном горении реакция СВС инициируется практически одновременно по всему объему порошковой заготовки без образования выраженного фронта горения. За высокую скорость протекания СВС в данном режиме также иногда применяют термин «тепловой взрыв».

Основными преимуществами СВС являются:

- высокая производительность процесса за счет быстроты протекания химических реакций;
- низкое энергопотребление вследствие использования тепловой энергии взаимодействия исходных веществ для поддержания горения;
- простота применяемых аппаратов для проведения синтеза и возможность промышленного масштабирования процесса;
- экологичность процесса;
- высокая степень чистоты продуктов синтеза благодаря эффекту «самоочистки», при котором адсорбированные газы и легкоплавкие примеси испаряются или удаляются при прохождении фронта горения;
- высокие показатели энергоэффективности и экономической рентабельности.

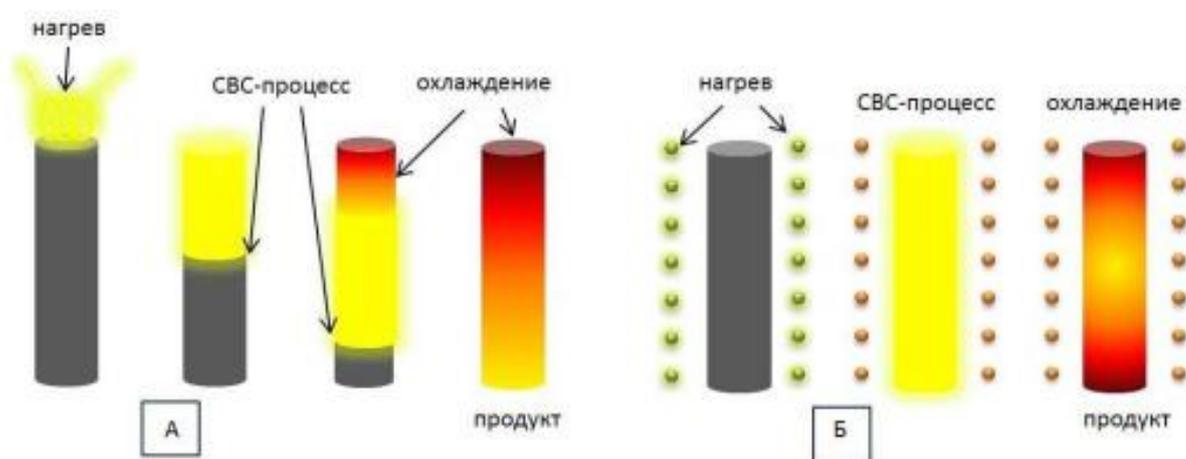


Рисунок 10 – Типы СВС процессов: послойное (а) и объемное горение (б)

В последнее время метод СВС активно применяется для получения материалов на основе МАВ-фаз [54,107–112]. Наибольшее распространение получил метод объемного горения. При использовании в качестве реакционной шихты смеси элементных порошков (Mo или Fe, Al и V) в среде Ar были синтезированы материалы с содержанием МАВ-фазы до 90 % [108], а при использовании восстановительной атмосферы (H_2) содержание МАВ-фазы в продуктах синтеза может быть увеличено до 95 % [113]. Применение в качестве исходных реагентов оксидов металлов и бора [111,114] может снизить экономические затраты на получение керамик на основе МАВ-фаз, однако высокое содержание оксида Al_2O_3 в продуктах синтеза (до 15 %) снижает привлекательность данной технологии.

Ключевым аспектом в изучении СВС является исследование макрокинетических параметров и структурно-фазовых превращений, происходящих в процессе горения. В работе [54] Merz с соавторами подробно исследовали процесс *in-situ* формирования МАВ-фазы $MoAlV$ методом нейтронной дифракции в процессе объемного горения. Было установлено, что на стадийность формирования фаз существенное влияние оказывает скорость нагрева реакционных брикетов: при нагреве в вакуумной печи формирование происходит многостадийно через образование промежуточных интерметаллидов Mo–Al различной стехиометрии и моноборида β -MoV и их последующего взаимодействия. В индукционной печи со скоростью нагрева $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в первые моменты СВС происходит образование орторомбического β -MoV, а после его изоморфного превращения в тетрагональный α -MoV формируется МАВ-фаза $MoAlV$ путем интеркалирования моноборида α -MoV алюминием. В исследовании также указано, что перед проведением синтеза реакционные смеси подвергались высокоэнергетической механической

обработке (ВЭМО), однако влияние данного параметра на процесс формирования не изучалось. Этот пробел существенен, поскольку широко известно, что предварительная механическая обработка реакционной смеси оказывает сильное влияние на макрокинетические параметры горения, механизмы формирования и фазовый состав продуктов синтеза.

Получение МАВ-фаз методом СВС в режиме послойного горения представляется перспективным направлением, способным повысить энергоэффективность и производительность процесса по сравнению с синтезом в режиме объемного горения. В работах [108,109] СВС-порошок на основе MoAlB , полученный в режиме послойного горения, характеризовался высоким содержанием МАВ-фазы (до 90 %) и мелкозернистой структурой. Однако в приведенных работах процессы и механизмы, протекающие в волне горения СВС, освещены недостаточно подробно и требуют более детального изучения.

Анализ литературных источников не выявил работ, посвященных получению керамик на основе Fe_2AlB_2 методом СВС в режиме послойного горения. Вероятной причиной этого может быть низкая экзотермичность порошковой смеси Fe–Al–B, температура горения которой недостаточна для протекания СВС-реакций. Одним из способов интенсификации процесса горения может являться механическая активация реакционной смеси. В ходе ВЭМО происходит интенсивное измельчение и перемешивание компонентов, а также накопление структурных дефектов вследствие механической деформации кристаллических решеток. Накопленная избыточная энергия существенно повышает реакционную способность смеси и способствует поддержанию стабильного процесса СВС [115].

Полученные СВС-порошки могут применяться в качестве прекурсоров как для дальнейшей консолидации, например, методом ГП или искрового плазменного спекания, так и для получения двумерных материалов на основе MBene .

Перспективным высокопроизводительным методом получения компактной керамики в одну стадию технологического цикла является силовое СВС-компактирование. Сущность способа заключается в объединении процессов СВС и прессования, когда к еще не остывшим продуктам синтеза кратковременно прикладывается внешнее давление, за счет чего происходит их уплотнение без существенного роста зерен. Данный метод позволяет получать функциональные керамические материалы с низким содержанием остаточной пористости и в значительной степени сократить продолжительность технологического процесса по сравнению с

методами порошковой металлургии (спекание, ГП и т.д.) [106]. Технология силового СВС-компактирования была успешно апробирована для получения высокоплотной керамики с высоким содержанием атомно-слоистых МАХ-фаз [116], что может служить основанием для потенциального применения данной технологии для синтеза компактной керамики на основе МАВ-фаз.

1.5 Свойства атомно-слоистых МАВ-фаз

Особенности межатомных связей и наличие нескольких конфигураций кристаллической решётки МАВ-фаз обуславливают высокий интерес научного сообщества к изучению и моделированию их функциональных свойств. Несмотря на активный поиск новых МАВ-фаз и рост числа представителей этого семейства, наиболее перспективными для практического применения остаются соединения MoAlB и Fe_2AlB_2 . Именно исследование их характеристик дало импульс «повторному» открытию и углублённому изучению всего класса МАВ-фаз.

Ключевым перспективным методом одностадийного получения консолидированных материалов является силовое СВС-компактирование. Его суть — комбинация СВС-синтеза и прессования: кратковременное приложение внешнего давления к нагретым продуктам реакции позволяет получать материалы с высоким выходом целевой фазы и низкой остаточной пористостью. Успешное применение данной технологии для синтеза плотной керамики на основе атомно-слоистых МАХ-фаз [116] делает её чрезвычайно перспективной и для получения компактных материалов на основе структурно-аналогичных МАВ-фаз.

1.5.1 Механические свойства

Наличие атомно-слоистой структуры и неоднородность химической связи МАВ-фаз оказывает существенное влияние на механические свойства керамики. Так, наличие в кристаллической решетке связи M-Al приводит к снижению твердости по сравнению с бинарными аналогами [31], т.к. металлическая связь M-Al значительно слабее ковалентных B-B и ионных связей M-B . В исследовании [27] на монокристаллах МАВ-фаз была выявлена анизотропия микротвердости в зависимости от плоскостей измерения: наибольшие значения твердости были получены в плоскостях, перпендикулярных

зигзагообразным боридным цепочкам, а наименьшие – в плоскостях, перпендикулярных направлению тригональных граней призм M_6B .

Значения трещиностойкости (K_{1C}) для $MoAlB$ варьируются в диапазоне от 4,3 до 4,9 МПа·м^{0,5} [117,118], а для Fe_2AlB_2 – от 4,6 до 5,4 МПа·м^{0,5} [91,92]. Полученные значения трещиностойкости выше, чем у традиционных керамических материалов Al_2O_3 [119] и SiC [120].

В работе [93] зафиксирована разница в прочности на сжатие крупнозернистых образцов $MoAlB$ с размером составляющих от 5 до 30 мкм, полученных методом горячего прессования, в зависимости от направления приложения давления более чем на 25 % (в перпендикулярном и параллельном соответственно 1940 и 1420 МПа). Однако в работе [89] для керамики на основе Fe_2AlB_2 было установлено, что наличие мелкозернистой структуры позволяет снизить разницу между прочностью на сжатие с 2082 и 1992 МПа, измеренной на образцах, вырезанных вдоль и перпендикулярно оси приложения давления горячего прессования соответственно. Следует отметить, что для большинства МАВ-фаз предел прочности на сжатие выше, чем у МАХ-фаз (500–1000 МПа).

Анализ предела прочности на изгиб керамических образцов на основе МАВ-фаз выявил сильную корреляцию между размером зерен и измеренными значениями. Так, предел прочности на изгиб для $MoAlB$ увеличился с 307 МПа до 456 МПа при уменьшении среднего размера зерна с 15 до 7 мкм [117,118]. Аналогичная закономерность наблюдается для Fe_2AlB_2 , где при уменьшении размера зерна компактной керамики с 20 мкм до 7 мкм предел прочности на изгиб увеличился с 233 МПа до 340 МПа.

Таким образом, поиск путей получения и оптимизация параметров синтеза с целью изготовления компактных материалов на основе МАВ-фаз с мелкозернистой структурой является важной задачей, обеспечивающей высокие прочностные свойства керамических изделий.

1.5.2 Теплофизические свойства МАВ-фаз

Удельное электрическое сопротивление атомно-слоистых МАВ-фаз сопоставимо с их бинарными аналогами и находится в диапазоне значений переходных металлов. Значения электрического сопротивления $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 при комнатной температуре составляют 0,06–0,67 мкОм·м и 2,7–3,0 мкОм·м соответственно (рис. 11) [31]. В Fe_2AlB_2

вблизи 290 К выявлено изменение характера температурной зависимости удельного электрического сопротивления, что обусловлено магнитным переходом от ферромагнитного к парамагнитному состоянию, сказывающимся на скорости переноса электронов [95]. Следует отметить, что авторы работы [95] указывают на имеющуюся анизотропию проводимости MoAlB по сравнению с практически изотропным поведением Fe₂AlB₂, что может быть обусловлено различием в их кристаллическом строении.

По данным исследований [53,117] теплопроводность компактной керамики на основе МАВ-фазы MoAlB при комнатной температуре составляет ~29 Вт/(м×К) и снижается менее чем на 25 % при увеличении температуры до 1300 °С. При этом установлен преобладающий вклад электронов в теплопроводность, что аналогично поведению МАХ-фаз, содержащих тугоплавкие металлы [121]. Таким образом, при комнатной температуре MoAlB является хорошим проводником тепла, а значения его теплопроводности близки к таковым для низколегированных сталей.

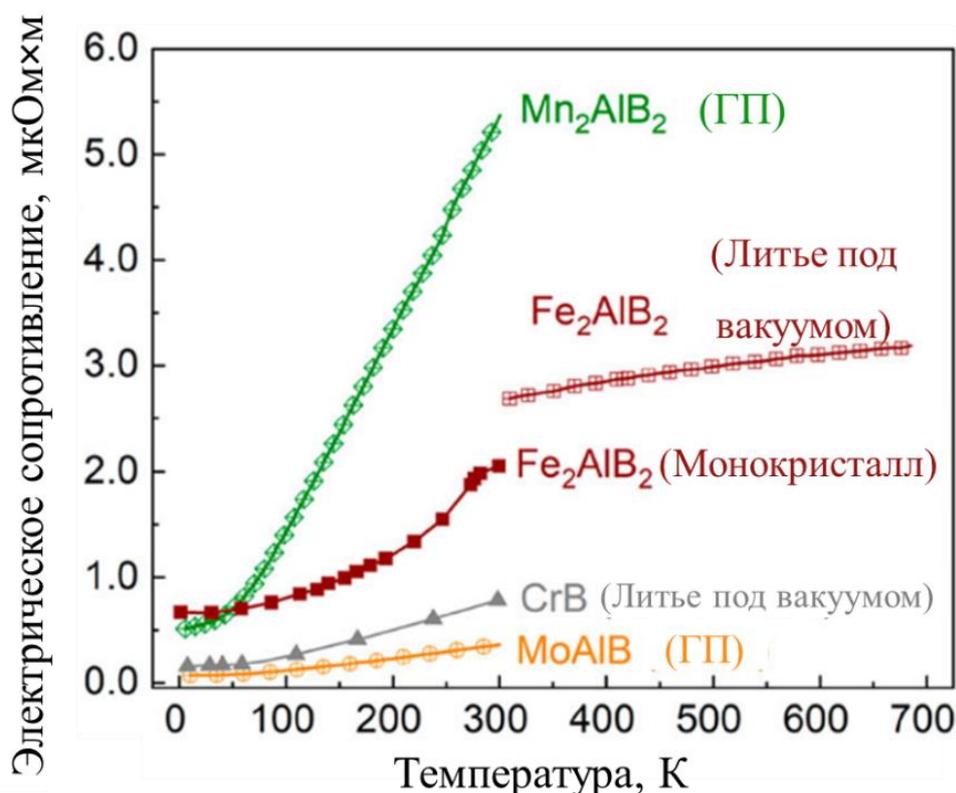


Рисунок 11 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления МАВ-фаз [31]

Для МАВ-фазы Fe₂AlB₂ была выявлена сильная анизотропия теплопроводности при комнатной температуре [122]. Значение теплопроводности вдоль

кристаллографической оси c ($6,8 \pm 0,3$ Вт/(м×К)) оказалось на 40 % выше, чем соответствующие значения вдоль направлений a и b . Ось c соответствует направлению, перпендикулярному цепочкам В–В в блоках Fe–В, поэтому неоднородность теплопроводности в разных кристаллографических направлениях может быть связана с особенностями кристаллического строения МАВ-фазы. Рассчитанная изотропная теплопроводность Fe_2AlB_2 составила 5,2 Вт/(м×К), что сопоставимо со значениями для большинства магнитокалорических материалов.

1.5.3 Трибологические свойства

Трибологические свойства МАВ-фазы в парах трения с Al_2O_3 , 100Cr6 и Inconel 716 были изучены в исследованиях [123,124] и было установлено, что наибольшее влияние оказывают материал контртела и условия испытаний, а анизотропия структуры практически не коррелирует с трибологическими свойствами. В паре трения с Al_2O_3 при комнатной температуре покрытие на основе МАВ-фазы $MoAlB$ [123] демонстрировало износ ниже предела обнаружения при нагрузках от 1 до 4 Н, при этом среднее значение коэффициента трения (КТ) возросло с 0,36 до 0,55 соответственно. При увеличении нагрузки до 10 Н наблюдался переход к более интенсивному абразивно-адгезионному механизму, увеличивая приведенный износ до $5,24 \times 10^{-4}$ м³/(Н×м) и КТ до 0,89, что авторы работы связывают с трибоокислением покрытия до MoO_3 и B_2O_3 . При исследовании трибологических свойств компактной керамики $MoAlB$ [104] при температурах до 800 °С наблюдается увеличение коэффициента трения до 0,93 при 600 °С, при этом наибольший износ $8,42 \times 10^{-4}$ м³/(Н×м) был зафиксирован при 200 °С, а дальнейшее увеличение температуры до 600 °С приводило к снижению приведенного износа до $3,84 \times 10^{-5}$ м³/(Н×м), что также объясняется формированием оксидов MoO_3 и B_2O_3 , препятствующих интенсивному износу.

В работе [124] сообщается, что композиты на основе алюминия с 15 % добавкой $MoAlB$ способствуют снижению коэффициента трения до 0,35 и приведенного износа до $0,47 \times 10^{-3}$ м³/(Н×м), что соответственно на 55 % и на 95,1 % ниже, чем у алюминиевого образца без добавок МАВ-фазы.

Совокупность механических, теплофизических и трибологических свойств МАВ-фазы $MoAlB$ делает ее привлекательным кандидатом для применения в качестве

покрытий, обладающих потенциалом для применения в парах трибосопряжения и в качестве защитных поверхностей в теплонагруженных узлах.

1.5.4 Стойкость к окислению

Одним из основных критериев, определяющих пригодность материала для эксплуатации при повышенных температурах, является его стабильность в окислительной атмосфере. В то время как большинство бинарных боридов переходных металлов демонстрируют низкую стойкость к окислению при температурах выше 1000 °С, что значительно ограничивает область их применения, керамика на основе МАВ-фаз представляется привлекательной для потенциального практического применения в высокотемпературных окислительных средах. Исследование жаростойкости является ключевым для оценки перспектив использования этой керамики в качестве высокотемпературных материалов.

В работе [70] проводились испытания на жаростойкость керамических порошков на основе МАВ-фазы MoAlB при температурах от 500 до 1200 °С. Было установлено, что процесс окисления начинается в диапазоне 550–725 °С с образованием летучих оксидов MoO_x и алюмоборатов $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и $\text{Al}_{15}(\text{BO}_3)\text{O}_6$, а формирование оксидной плёнки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах выше 740 °С.

В исследовании [94] было показано, что компактная керамика на основе МАВ-фазы MoAlB может эффективно сопротивляться окислению до 1300 °С (рис. 12), что значительно расширяет возможности её применения по сравнению с бинарным аналогом. При окислении в течение 100 ч при 1100 °С на поверхности керамики образовался оксидный слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 3 мкм. После воздействия в течение 200 ч при 1300 °С толщина оксидного слоя не превышала 22 мкм, а скорость его роста подчинялась параболическому закону. На вставке к рисунку 12 показано изображение поперечного сечения плотного окисленного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образовавшегося после 200 ч отжига при 1300 °С.

В работе [117] была исследована окислительная стойкость MoAlB в ходе 5 циклов нагрева до 1400 °С и 1600 °С с выдержкой по 10 ч на каждой температуре и последующим охлаждением до комнатной температуры. После пяти термоциклов на поверхности MoAlB образовывался плотный слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной 5 и 40 мкм соответственно. Отсутствие трещин в окисленном слое и на границе раздела «подложка–окалина» после циклических

испытаний авторы связывают со схожими коэффициентами термического расширения у Al_2O_3 и MoAlB ($8,5 \times 10^{-6}$ и $9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно). Полученные результаты указывают на возможность применения МАВ-фазы MoAlB в качестве высокотемпературного конструкционного материала [94].

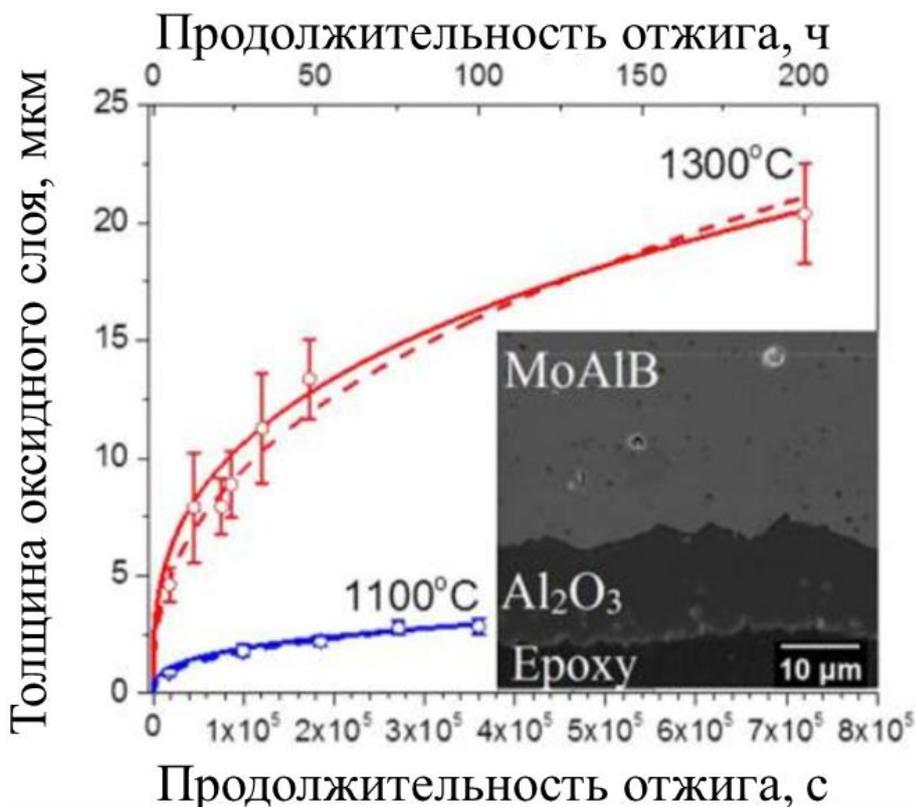


Рисунок 12 – Зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления для керамики на основе МАВ-фазы MoAlB [94]

В работах [125,126] проведено исследование абляционной стойкости керамики на основе MoAlB . Установлено, что данные материалы обладают кратковременной абляционной стойкостью в потоке плазмы до 2000 K благодаря быстрому формированию поверхностного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Длительное воздействие (60 с и более) или увеличение температуры свыше 2400 K приводит к деградации оксидного слоя, что обуславливает резкий рост скорости абляции.

Кроме того, высокотемпературное окисление, приводящее к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, способствует залечиванию термических и усталостных трещин на поверхности материала, продлевая срок службы изделия. В исследовании [127] продемонстрирован эффект уменьшения размера трещины за счёт её заполнения оксидом алюминия и восстановления прочностных свойств после 4 ч отжига на воздухе при 1200°C до исходного уровня.

1.5.5 Радиационная стойкость

Материалы на основе МАВ-фаз, такие как MoAlB и WAlB , рассматриваются в качестве перспективных кандидатов для применения в радиационных средах. В работе [128] исследовали эффекты облучения ионами углерода на MoAlB и Fe_2AlB_2 при температурах 150 °С и 300 °С. Было показано, что Fe_2AlB_2 обладает хорошей стойкостью к радиационно-индуцированной аморфизации, особенно при 300 °С, в то время как MoAlB полностью аморфизовался при обеих температурах. Однако кристаллическая структура MoAlB восстанавливалась после отжига в интервале 500–700 °С. По сравнению с МАХ-фазами Fe_2AlB_2 оказался менее радиационно-стойким. Важно отметить, что ни в Fe_2AlB_2 , ни в MoAlB не было обнаружено радиационно-индуцированного растрескивания, которое характерно для МАХ-фаз [129–131], что, вероятно, связано с их более низким анизотропным тепловым расширением.

В работе [132] проведено исследование нейтрон-защитных свойств MoAlB и твёрдых растворов $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{AlB}$, в ходе которого керамика, полученная методом ГП, облучалась ионами Si^+ при температурах от комнатной до 600 °С. При температурах облучения выше 450 °С MoAlB сохранял высокую степень кристалличности и проявлял гораздо более высокую эффективность защиты от нейтронов низких энергий (до 5 кэВ) по сравнению с WC и нержавеющей сталью марки SS316.

1.5.6 Магнитокалорические свойства

Магнитное поведение Fe_2AlB_2 интенсивно изучается в связи с его потенциалом в качестве магнитокалорического материала [62,68,133–135]. Именно открытие значительного магнитокалорического эффекта (МКЭ) в этом соединении при комнатной температуре послужило толчком к последующим исследованиям не только его магнитных свойств, но и свойств других изоструктурных МАВ-фаз.

В одной из первых работ [76], посвящённых изучению структуры железосодержащей МАВ-фазы, отмечалось, что монокристаллы Fe_2AlB_2 могли быть сильно парамагнитными или ферромагнитными при комнатной температуре. Более детальные исследования подтвердили, что Fe_2AlB_2 является ферромагнетиком с температурой Кюри ($T_{\text{Кюри}}$) ~ 320 К [77]. Проведенные исследования [61,134,136] позволили сделать вывод, что в Fe_2AlB_2 при $T_{\text{Кюри}}$ наблюдается фазовый переход второго

рода.

Как отмечалось выше, Fe_2AlB_2 демонстрирует значительный МКЭ при комнатной температуре, что означает его способность поглощать и выделять тепло при циклическом намагничивании и размагничивании в адиабатических условиях. Данный эффект может быть использован в магнитных холодильных устройствах, которые не содержат вредных для окружающей среды хлорфторуглеводородов. При этом теоретическая энергоэффективность таких систем может превосходить показатели современных компрессионных холодильников более чем на 50 % [137].

Изменение магнитной энтропии (ΔS_M) — широко используемый параметр для оценки эффективности магнитных холодильных устройств, который количественно характеризует тепло, поглощаемое или выделяемое при упорядочивании и разупорядочивании магнитных моментов. Оценивая ΔS_M для Fe_2AlB_2 и его твёрдых растворов, можно провести сравнение МКЭ с характеристиками других перспективных магнитокалорических материалов [138]. Как видно из рисунка 13, средние значения ΔS_M для материалов на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 превосходят показатели большинства хорошо изученных семейств магнитокалорических материалов и вполне сопоставимы с материалами на основе гадолиния и редкоземельных металлов (РЗМ). Хотя значения МКЭ для соединений типа $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ в среднем значительно выше, чем для Fe_2AlB_2 , известно, что первые подвержены значительному механическому износу и разрушению при циклической работе [138,139]. С другой стороны, высокая термостойкость Fe_2AlB_2 позволяет предположить, что он не столкнётся с аналогичной термомеханической нестабильностью в рабочих циклах.

Наиболее объективным критерием при сравнении материалов с МКЭ является прямое изменение адиабатической температуры (ΔT_{ad}) при изменении величины внешнего магнитного поля. По данным работ [62,63] ΔT_{ad} для керамики на основе Fe_2AlB_2 находится в диапазоне 1,0–2,2 К при изменении поля на 2 Тл и составляет ~1,8 К при 5 Тл. Полученные величины свидетельствуют о конкурентоспособном магнитокалорическом отклике данного материала и подтверждают его перспективность для применения в системах магнитного охлаждения.

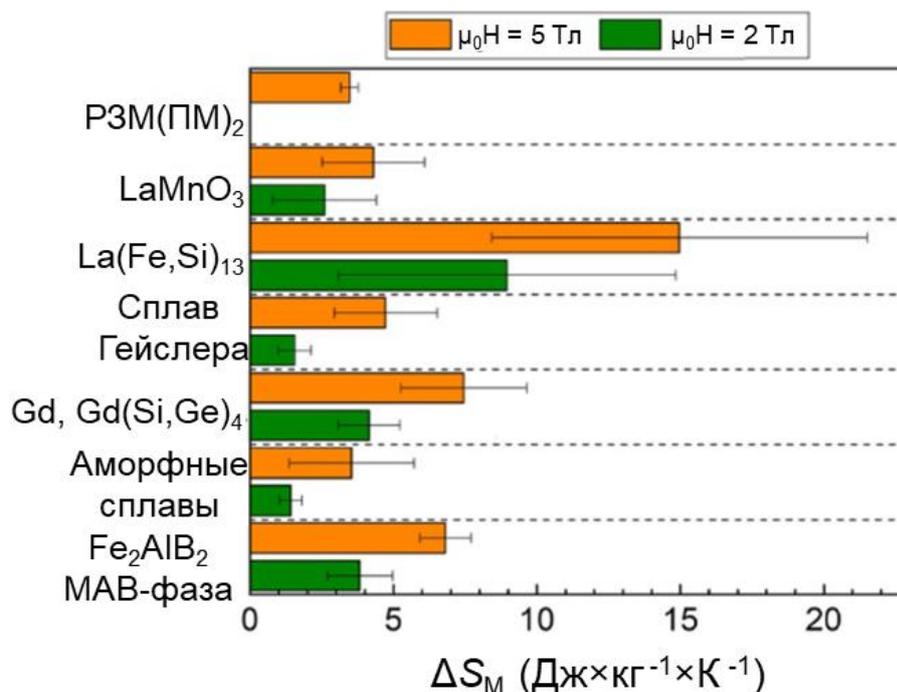


Рисунок 13 – Значения ΔS_M для ведущих классов материалов с МКЭ при $T_{\text{Кюри}}$ в диапазоне 250–350 К [31]

1.6 Перспективные области применения МАВ-фаз

Атомно-слоистые материалы на основе МАВ-фаз представляют значительный интерес как перспективный класс материалов для высокотемпературных, износостойких и функциональных применений. Особенность данного семейства заключается в сочетании свойств, характерных как для металлов (высокие тепло- и электропроводность, трещиностойкость), так и для керамик (умеренно высокая твёрдость, высокий модуль упругости и термическая стабильность). Наложение этих характеристик позволяет проводить механическую обработку материалов на основе МАВ-фаз, что расширяет потенциал их применения [121].

Керамика на основе MoAlB может рассматриваться в качестве конструкционного высокотемпературного материала благодаря сочетанию высокой теплопроводности и жаростойкости. Образующийся оксидный слой на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ способен эффективно защищать материал при длительном воздействии температур до 1600 °С, сохраняя целостность и высокую адгезию при термоциклировании [93,117,125,126].

Перспективным направлением использования МАВ-фазы MoAlB также является её применение в качестве функциональной добавки или твёрдой смазки для создания композиционных материалов. Авторы исследований [124,140] демонстрируют, что

введение MoAlB в металлические матрицы на основе Al и Ni приводит к повышению механических свойств и значительному снижению износа композитов. Отдельный интерес представляет возможность поверхностной модификации MoAlB. Так, лазерная обработка керамики на его основе позволяет создать устойчивый гидрофобный слой с краевым углом смачивания ($131^\circ \pm 6^\circ$) [141]. Керамика на основе MoAlB с модифицированным поверхностным слоем продемонстрировала низкую адгезию к частицам лунной пыли размером более 5 мкм, что в совокупности с низкой плотностью, высоким уровнем механических и трибологических свойств позволяет рассматривать MoAlB в качестве материала защитной обшивки для аппаратов, предназначенных для работы на поверхности Луны.

Кроме того, атомно-слоистые материалы на основе МАВ-фаз обладают свойствами, востребованными в ядерной энергетике. Высокие значения сечений захвата нейтронов и термическая стабильность делают их перспективными кандидатами для применения в конструкциях ядерных реакторов. Это подтверждается работами [132,142], в которых показаны высокие нейтронно-экранирующие характеристики и радиационная стойкость МАВ-фаз MoAlB. Сочетание механических и радиационно-стойких свойств керамики на основе MoAlB позволяет рассматривать её в качестве материала защиты в реакторах термоядерного синтеза.

Керамика на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , как сообщалось ранее, имеет потенциальное применение в качестве рабочего тела в установках магнитного охлаждения, являющихся более эффективными и экологичными по сравнению с существующими компрессионными холодильными устройствами [137,138]. Керамика на основе Fe_2AlB_2 обладает сопоставимым уровнем МКЭ и теплофизическими свойствами с другими перспективными магнитокалорическими материалами [63,133,134] и характеризуется более высокими значениями механических характеристик, способствующих повышению срока эксплуатации устройства. Также следует отметить, что в состав железосодержащей МАВ-фазы входят нетоксичные, распространённые в земной коре элементы с более низкой стоимостью по сравнению с РЗМ, что делает её экологичной и экономически выгодной альтернативой многим материалам с магнитокалорическим эффектом.

Порошки на основе МАВ-фаз могут быть перспективны для производства двумерных материалов на основе боридов – MBene, вследствие селективного выщелачивания Al из кристаллической решётки МАВ-фазы [56,57,143]. Подобные

материалы являются аналогами известных $MXene$ и обладают высоким потенциалом для применения в качестве катализаторов реакций восстановления водорода [144], азота [145], кислорода [146], CO_2 [147] и могут стать альтернативой существующим электрокатализаторам на основе платины [143]. Ещё одним перспективным направлением применения $MBene$ является хранение и транспортировка энергии. Так, в работе [148] продемонстрировано использование $MBene$ в качестве анодного и электрокаталитического материала для литий-серных батарей, а в исследовании [149] отмечается, что $MBene$ могут быть применены при создании суперконденсаторов, способных обеспечить новый эффективный метод хранения энергии с длительной циклической стабильностью и высокой удельной мощностью.

1.7 Заключение по литературному обзору

Анализ научно-технической литературы, посвящённой семейству МАВ-фаз, позволяет сделать вывод, что атомно-слоистые материалы на основе $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 являются перспективными кандидатами для применения в широком круге областей: защитные и износостойкие покрытия, высокотемпературные конструкционные материалы, рабочие тела в установках магнитного охлаждения, а также прекурсоры для получения двумерных материалов на основе $MBene$, обладающих высокой каталитической активностью. Широкий спектр свойств обусловлен наличием в кристаллической решётке связей с различной природой взаимодействия: сильной ковалентной $M-B$, $B-B$ и слабой металлической $M-Al$, что позволяет материалам на основе МАВ-фаз сочетать в себе как керамические, так и металлические свойства.

Для получения материалов на основе МАВ-фаз в основном применяют методы дуговой плавки, синтеза из расплавов, реакционного спекания порошков и горячего прессования, которые характеризуются высокой длительностью технологического процесса, большими энергетическими затратами и необходимостью химической постобработки для повышения чистоты конечного продукта. Альтернативным способом синтеза может стать высокопроизводительный и энергоэффективный метод СВС, позволяющий получать дисперсные порошки на основе $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 за короткое время и с минимальными энергетическими затратами. Перспективными методами получения компактных керамик на основе МАВ-фаз являются силовое СВС-

компактирование и комбинированная технология, сочетающая СВС и последующую консолидацию методом ГП.

Таким образом, целью данной работы является получение материалов на основе атомно-слоистых МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 методами СВС в режиме послойного и объемного горения и силового СВС-компактирования, а также комплексное исследование свойств полученной консолидированной керамики.

РАЗДЕЛ 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В качестве исходных компонентов для приготовления реакционных смесей применялись промышленно выпускаемые коммерческие порошки отечественных марок, наименование и характеристики которых приведены в таблице 2. Оптимизацию по маркам исходных порошков алюминия и железа проводили с целью увеличения содержания МАВ-фазы в продуктах синтеза.

Таблица 2 – Наименование марок и характеристики использованных порошков.

Компонент	Марка	Содержание основного элемента, %	Дисперсность порошка, мкм
Порошок молибдена	ПМ 99,95	99,95	2 – 10
Порошок железа	ВК-3	99,50	3 – 20
	ПЖВ	99,80	5 – 140
Порошок алюминия	ПА-4	98,00	20 – 200
	АСД-1	99,20	10 – 40
Порошок бора	Б-99 А	94,00	0,1 – 1,5

Перед приготовлением реакционных смесей все порошки просушивали в сушильном шкафу при температуре 90–110 °С в течение не менее 12 ч для удаления влаги.

Расчет смесей проводился исходя из стехиометрически необходимого количества для полной конверсии исходных компонентов в МАВ-фазу требуемого состава. В таблице 3 приведен расчет в массовых процентах СНК элементных порошков для получения МАВ-фаз $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 .

Таблица 3 – Расчет СНК массы навесок для получения МАВ-фаз.

МАВ-фаза	Массовая доля порошка в реакционной смеси, %			
	Mo	Fe	Al	B
$MoAlB$	71,75	–	20,17	8,08
Fe_2AlB_2	–	69,68	16,83	13,49

Взвешивание компонентов при приготовлении смесей проводили на лабораторных электронных весах марки ВЛТЭ-500 (Госметр, Россия) с дискретностью измерения 0,01 г.

При введении избытка алюминия массовый процент рассчитывался от СНК, приведенного в таблице 3.

2.2 Методики приготовления смесей

Для изучения влияния методов приготовления реакционных смесей на фазовый состав продуктов синтеза были исследованы 2 способа: перемешивание компонентов в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) и высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ).

2.2.1 Смешивание в шаровой вращающейся мельнице

Для приготовления реакционных смесей в шаровой вращающейся мельнице навески исходных порошков, рассчитанных на получение МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 , загружали в герметичные барабаны из нержавеющей стали объемом 2,5 л. Для интенсификации процесса перемешивания в барабаны добавляли стальные размольные тела в виде шаров диаметром от 10 до 20 мм, выдерживая массовое соотношение порошковой смеси к массе шаров как 1:5.

Смешивание реакционных смесей проводили на валковой мельнице МВФ-1 производства ООО «Техно-центр» (Россия). Скорость вращения ведущего вала мельницы выставляли таким образом, чтобы частота вращения барабана составляла 0,50–0,65 от критической скорости вращения, что обеспечивало режимы скольжения и перекатывания размольных тел внутри барабана и приводило к равномерному распределению исходных компонентов в порошковой массе. Продолжительность процесса смешивания составляла 5 ч.

По окончании перемешивания готовую реакционную смесь выгружали на сито с номинальным размером ячейки 2 мм для отделения порошковой массы от шаров. Готовую реакционную смесь перекладывали в пакеты из термопластика и вакуумировали для предотвращения возможного окисления и увеличения влажности порошковой смеси.

2.2.2 Высокоэнергетическая механическая обработка

Для получения реакционных смесей методом ВЭМО навески исходных

элементных порошков, взятых в соответствии с рассчитанным массовым соотношением, смешивали в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2SL» (ООО «Завод Химического Машиностроения», Россия) в герметичных барабанах из нержавеющей стали объемом 0,25 л с применением размольных тел в виде шаров диаметрами 6 и 10 мм из шарикоподшипниковой стали. Масса навески на один барабан составляла 20 г, а соотношение массы размольных тел к массе порошковой смеси выдерживали как 15:1.

Для предотвращения частичного окисления исходных компонентов порошковой смеси в процессе высокоэнергетического смешивания из герметичных барабанов через специальный газовый клапан производили откачку воздуха до разрежения 0,1 МПа, после чего барабаны заполняли аргоном марки ВЧ чистотой 99,998 % до избыточного давления 0,4 бар.

Смешивание в ПЦМ проводили при скорости вращения валика 694 мин^{-1} , что соответствовало перегрузке $\sim 100 \text{ г}$. Для предотвращения перегрева в процессе ВЭМО производили непрерывное охлаждение внешнего корпуса барабанов водопроводной водой.

По завершении процесса смешивания содержимое барабанов выгружали на сита для отделения порошков от размольных тел. Как и смеси, полученные в ШВМ, реакционные смеси после ВЭМО упаковывали в пакеты и вакуумировали.

2.3 Проведение термодинамических расчетов

Оценку фазовой стабильности в трехкомпонентных системах Mo–Al–B и Fe–Al–B проводили с применением баз данных квантово-механических вычислений AFLOW [150] и Materials Project [151], позволяющих проводить расчеты из первых принципов (*ab initio*) при 0 К и в температурном интервале от 300 до 1800 К соответственно. Температурную стабильность образующихся фаз оценивали по величине соответствующей области на диаграммах химических потенциалов.

Расчет равновесного состава фаз, адиабатической температуры горения ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$), теплоёмкости продуктов синтеза при протекании процесса горения реакционных смесей, рассчитанных на образование МАВ-фаз составов MoAlB и Fe₂AlB₂, проводили с помощью программного обеспечения «THERMO», разработанного в ИСМАН (Россия) [152].

2.4 Методики проведения экспериментов

Для исследования влияния способов получения материалов на основе МАВ-фаз методами СВС были проведены синтезы по трем схемам: послойное горение, режим объемного горения порошкового брикета и силовое СВС-компактирование, направленное на получение компактных керамических материалов за одну технологическую операцию.

2.4.1 СВС реакционных смесей в режиме послойного горения

Перед проведением процесса СВС реакционные смеси формовали в пористые брикеты методом одностороннего прессования в металлических пресс-формах с внутренним диаметром (\varnothing) отверстия матрицы 20 мм при давлении 1,0 МПа. Масса одного брикета составляла 20 г, рассчитанная относительная плотность составляла 52–60 %.

Процесс синтеза осуществляли в вертикальном реакторе постоянного давления СВС-3 (ИСМАН, Черноголовка) с погружной платформой для установки образцов (рис. 14а). Для проведения синтеза порошковый брикет устанавливали на графитовой подставке, а к верхнему торцу подводилась спираль, изготовленная из вольфрамовой проволоки и подключенная к токоподводам. Собранныю конструкцию на платформе помещали в реактор (рис. 14б), и производили последовательную откачку воздуха до разрежения 0,1 бар с последующим заполнением Ar марки ВЧ до избыточного давления 0,3 бар. Процесс СВС инициировали тепловым импульсом, возникающим при резистивном нагреве вольфрамовой проволоки после подачи на нее электрического тока. Контроль горения осуществляли через смотровое окно, продукты синтеза охлаждались в реакторе в среде аргона до комнатной температуры.

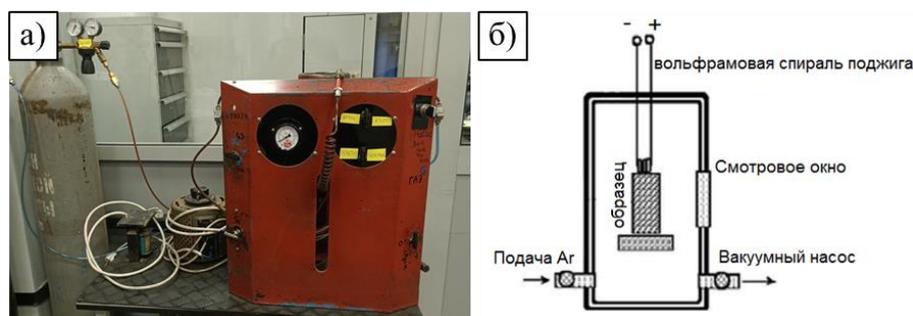


Рисунок 14 – Лабораторный СВС-реактор постоянного давления (а) и схема внутренней сборки (б)

2.4.2 Синтез в режиме объемного горения

Для проведения процесса СВС в режиме объемного горения реакционные смеси прессовали в брикеты массой 20 г, диаметром 20 мм и относительной плотностью 55–60 %. Полученные прессовки помещали в кварцевый тигель с возможностью объемного нагрева, после чего тигель помещали в реактор постоянного давления (рис. 15), внутреннее пространство которого заполняли Ar.

Нагрев образца осуществлялся со скоростью 300 °С/мин. Температуру начала объемного горения и изменение температуры образца определяли с помощью вольфрам-рениевой термопары, находящейся в контакте с боковой поверхностью порошкового брикета. После объемного горения нагревательный элемент отключался, а образец остывал в камере реактора до комнатной температуры в среде Ar.



Рисунок 15 – Лабораторный реактор для проведения СВС в режиме объемного горения

2.4.3 Силовое СВС-компактирование

Для проведения процесса силового СВС-компактирования реакционные смеси элементарных порошков формовали в брикеты при помощи холодного одностороннего прессования в металлических пресс-формах с внутренним диаметром матрицы 48 или

78 мм. Давление прессования составляло 30 кгс/см^2 , что обеспечивало относительную плотность брикета 55–60 %.

Для увеличения теплового импульса и равномерного прогрева порошковой прессовки применяли одно- и двухстороннюю схему приложения брикетов из поджигающей смеси элементарных порошков Ti-B-C, обладающей высокой температурой и скоростью горения. Для предотвращения взаимодействия поджигающей смеси с исследуемым образцом между брикетами помещали лист толщиной 0,2 мм из терморасширенного графита с перфорацией для отвода выделяющихся в процессе горения газов. С целью повышения плотности керамических материалов проводилась оптимизация параметров массового соотношения поджигающей смеси к реакционной, конфигурации сборки и размерного фактора образца.

Синтез проводили в реакционной пресс-форме, схема которой представлена на рисунке 16, на гидравлическом прессе ДА-1532Б («Гидропресс», Россия). Для всестороннего обжата керамического материала в процессе консолидации внутреннее пространство пресс-формы заполняли просушенным песком дисперсностью от 40 до 63 мкм, который также служил теплоизолирующей газопроницаемой средой, обеспечивающей отведение образующихся адсорбированных газов в процессе горения.

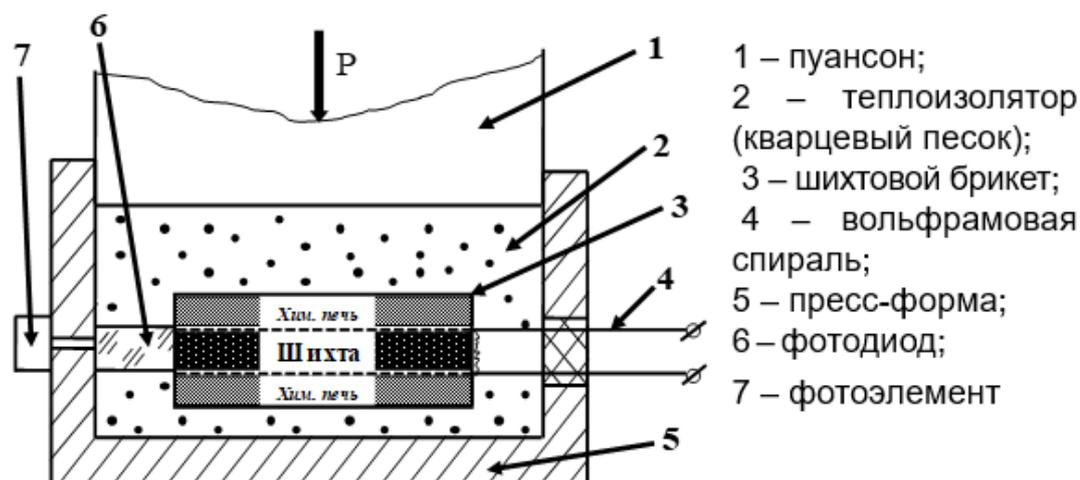


Рисунок 16 – Схема сборки пресс-формы для силового СВС- компактирования

Процесс СВС инициировали подачей электрического импульса на вольфрамовую спираль, находящуюся в контакте с боковой поверхностью брикета реакционной смеси. Окончание процесса горения регистрировали с помощью светочувствительного фотодиода, расположенного в реакционной пресс-форме с противоположной стороны от

инициирующей вольфрамовой спирали. После окончания горения к горячим продуктам синтеза прикладывали давление консолидирования равное 70 кгс/см^2 и выдерживали под давлением некоторое время. С целью получения компактной керамики с наименьшей остаточной пористостью проводили оптимизацию временных параметров процесса: задержки приложения давления после окончания горения и продолжительности изобарической выдержки при консолидации. После снятия давления производили разборку пресс-формы. Охлаждение продуктов синтеза $\varnothing 48 \text{ мм}$ производили в песке на воздухе, а $\varnothing 78 \text{ мм}$ – в электропечи марки ВЭ-3-16 (НПП «ВакЭТО», Москва) от $800 \text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры для снижения скорости охлаждения и предотвращения их растрескивания.

Обработку торцевых плоскостей остывших образцов проводили на плоскошлифовальном станке с использованием алмазного диска зернистостью 160/125 мкм. Шлифование проводили до достижения 9-10 класса чистоты поверхности.

2.5 Определение удельной теплоты сгорания реакционных смесей

Экспериментальные измерения количества теплоты, выделяющегося при протекании процесса СВС в реакционных смесях, проводили с использованием быстродействующего калориметра сжигания «БКС-2х» (ЗАО "РТИ, технологии, приборы, материалы", Россия), зарегистрированного в реестре средств измерений «АРШИН»: государственный номер № 32451-06. Принцип действия основан на регистрации во времени резистивным мостом электрического сигнала, пропорционального тепловому потоку, исходящего от разогретой процессом СВС калориметрической бомбы [153].

В качестве экспериментальных образцов использовали пористые цилиндрические брикеты реакционных смесей диаметром 10 мм и относительной плотностью 55 – 60 %, полученные холодным прессованием в металлических пресс-формах. Полученные брикеты помещали в алундовые тигли, которые располагали в токопроводящей ячейке. Для инициирования процесса горения в контакте с верхней торцевой поверхностью брикета устанавливали вольфрамовую спираль, подсоединенную к токоподводам. Для предотвращения окисления образцов в процессе измерений внутренний объем бомбы предварительно заполняли Ag. Собранную калориметрическую бомбу нагревали в специальной печи, входящей в состав блока управления, до температуры $35\text{-}37 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут и затем перемещали в измерительную камеру, в которой после

установления стационарного режима охлаждения производилась подача электрического импульса на вольфрамовую проволоку, инициируя процесс горения.

В процессе измерения проводилось построение зависимости напряжения от продолжительности измерения, а результаты количества тепловыделения рассчитывались интегрированием полученной кривой с помощью внутреннего программного обеспечения.

2.6 Исследование макрокинетических параметров горения

Зависимости максимальной температуры (T_T) и скорости распространения фронта (U_T) при протекании СВС от начальной температуры (T_0) инициации процесса горения изучали на лабораторном реакторе горизонтального типа (рис. 17) по методике, описанной в работах [154,155].

Исследования проводили на порошковых брикетах $\varnothing 10$ мм и h , равной 15–20 мм, и относительной плотностью 55–57 %, полученных методом двустороннего холодного прессования в металлической разборной пресс-форме.



Рисунок 17 – Лабораторный реактор горизонтального типа для исследования макрокинетических параметров горения

Измерение температуры проводили микротермопарным методом с использованием вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20, погруженной вглубь образца через

предварительно просверленное отверстие $\varnothing 2$ мм в нижнем торце брикета на глубину 5 мм.

Измерения проводили в лабораторном реакторе горизонтального типа, в одной из торцевых стенок которого было сделано окно для фиксации процесса горения (рис. 17). Для проведения измерений реакционные смеси предварительно запрессовывали в пористые цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и высотой 1,5 см с относительной плотностью 50-60 %. С целью обеспечения одновременного инициирования процесса СВС между верхним торцом порошкового брикета и инициирующей спиралью устанавливали брикет из высокоэкзотермичной смеси элементарных порошков состава Ti-2В, масса которой составляла 0,5 г. Для исследования температурной зависимости T_r от T_0 конструкцию помещали в тигель, на внутренней поверхности которого располагалась спираль, подключенная к источнику питания и обеспечивающая равномерный прогрев образца со скоростью 300 °С/мин.

Перед проведением измерений производили продувку внутреннего объема реактора аргоном, после реактор заполняли Ar до давления 1,5 бар. Инициацию процесса горения производили кратковременной подачей электрического тока на спираль, при этом производилась запись показаний термопары с дискретностью измерения 0,004 с и погрешностью ± 25 К. Для измерения скорости распространения фронта горения производили видеосъемку процесса СВС через смотровое окно реактора производилась с помощью скоростной видеокамеры «Panasonic WVBL600».

Полученные зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ могут быть использованы для расчета кажущейся эффективной энергии активации процесса СВС ($E_{эфф}$). Сопоставление полученного значения $E_{эфф}$ с энергией активации элементарного процесса позволяет установить лимитирующую стадию скорости реакции и скорость тепловыделения [106,156].

Для определения эффективной энергии активации процесса широко применяется формула (1):

$$U_r \approx C \times \exp[-E_{эфф} / (2 \times R \times T_r)], \quad (1)$$
$$C \approx (2 \times Q \times \lambda \times k_0 \times R / E_{эфф})^{0,5} \times c_p^{-1}$$

В связи со слабой зависимостью функции C от температуры по сравнению с экспоненциальной зависимостью, в ограниченном температурном интервале ее можно считать константой.

При логарифмировании (1) получается уравнение (2):

$$\ln(U_T / T_T) = \text{const} - E_{\text{эфф}} / (2 \times R \times T_T), \quad (2)$$

Зависимость $\ln(U_T / T_T)$ от $1/T_T$ является линейной, причем первая производная данной зависимости равна $E_{\text{эфф}} / (2 \times R)$. Таким образом, эффективную энергию активации определяли по формуле (3):

$$E_{\text{эфф}} = 2 \times R \times \text{tg}(\alpha), \quad (3)$$

где: R – универсальная газовая постоянная

Значение $\text{tg}(\alpha)$ определяется графически по углу наклона кривых, исходя из результатов спрямления зависимостей $\ln(U_T/T_T)$ от $1/T_T$ в логарифмических координатах [106,154].

2.7 Подготовка металлографических шлифов

Для подготовки микрошлифов исследуемые образцы порошковых материалов и компактных образцов запрессовывали в токопроводящую смолу методом горячей запрессовки на автоматическом прессе «CitoPress-1» (Struers, Дания).

Металлографические шлифы порошков, СВС-продуктов и спеченных керамик, запрессованные в токопроводящую смолу, шлифовали и полировали по стандартной методике [157] на машине «Rotopol-21» (Struers) с применением наждачной бумаги Struers шероховатостью 120, 220, 500, 800, 1200 и 2500 меш. Финишную доводку шлифов осуществляли с помощью алмазных суспензий с крупностью зерна 9; 6; 3; 1 мкм, а также оксидной суспензии OP-S на основе частиц диоксида кремния с размером частиц 10 нм. Качество шлифа контролировали на оптическом микроскопе AXIO Imager A1 (Zeiss) при увеличениях от $\times 100$ до $\times 1000$.

2.8 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Исследования микроструктуры образцов и морфологии порошков проводили на растровом электронном микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technologies Corporation,

Япония), оснащенный дополнительным комплексом NORAN System 7 X-ray Microanalysis System (Thermo Scientific, США) (рис. 18) для определения химического состава структурных составляющих методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) путем измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения, испускаемого при неупругом взаимодействии электронов первичного пучка с электронами на атомных орбиталях элемента.

Съемку проводили с использованием режимов детектирования как вторичных, так и обратноотраженных электронов, при увеличениях от $\times 100$ до $\times 5000$ в зависимости от размеров структурных составляющих.



Рисунок 18 – Растровый электронный микроскоп Hitachi S-3400N

2.9 Просвечивающая электронная микроскопия

Тонкую кристаллическую структуру керамических образцов изучали на атомном уровне методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракции электронного луча на электронном микроскопе JEM-2100 компании Jeol, Япония (рис. 19). Изображения тонкой структуры получали в светлопольном режиме путем выделения объективной апертурой прямого пучка электронов, прошедшего через исследуемый образец – тонкую фольгу толщиной < 100 нм в анализируемой области. Проекция кристаллической структуры образца, сформированная прошедшим через образец и провзаимодействовавшим с ним пучком электронов, регистрируется на

флуоресцентном экране. Съемку изображений структуры осуществляли с помощью торцевой CCD камеры Quemesa компании Olympus Soft Imaging Solutions GmbH (Германия) с разрешением 11 МП. Микроскоп оснащен кремний-дрейфовым SDD детектором X-Max80 T компании Oxford Instruments (Великобритания) для энергодисперсионного микроанализа.

Измерение элементного состава структурно-фазовых составляющих и изучение тонкой структуры сплавов при нормальных условиях проводили в держателе фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder (Gatan, Inc., USA).



Рисунок 19 – Аналитический электронный микроскоп Jeol JEM 2100

Анализ ПЭМ ВР изображений осуществляли в программе RADIUS 2.0 (EMSIS GmbH, Германия) методами быстрой Фурье-трансформации для получения информации о кристаллической структуре материала и обратной Фурье-трансформации для анализа линейных дефектов кристаллического строения исследуемого материала.

Тонкие фольги для ПЭМ изготавливали методом ионного травления на прецизионной установке двухлучевого ионного травления PIPS II System компании Gatan, Inc. (USA). Фольги травили одновременно с двух сторон под углами $\pm 4^\circ$ при ускоряющем

напряжении 5,5 кВ и скорости вращения образца 6 об·мин⁻¹. Давление рабочего газа (аргон) составляло 0,2 МПа, расход газа регулировался автоматически в зависимости от задаваемого значения энергии ионного пучка и при 5,5 кВ составлял около 0,1 см³/ч. Рабочее давление в камере – 8×10^{-5} Па. Заготовка под фольгу представляет собой диск диаметром 3 мм и толщиной 50 мкм, которая изготавливается путем механического утонения на шлифовальной бумаге крупностью 800 меш с использованием Disc Grinder model 623 и Disc Punch model 659 производства компании Gatan, Inc.

2.10 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Качественный и количественный фазовый состав ВЭМО-смесей, СВС-порошков и образцов компактной керамики, полученной методами силового СВС-компактирования и горячего прессования, а также экспериментальных образцов после высокотемпературного окисления исследовали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) на дифрактометре марки ДРОН-4 (АО «НПП «БУРЕВЕСТИК», Россия) с применением монокроматического излучения Cu-K α с длиной волны 1,5418 Å для образцов на основе МАВ-фазы MoAlB и Co-K α с длиной волны 1,79021 Å для образцов на базе Fe₂AlB₂. Съемку рентгенограмм проводили в интервале углов Брэгга $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$ с шагом 0,1° и временем экспозиции на одну точку 4 с.

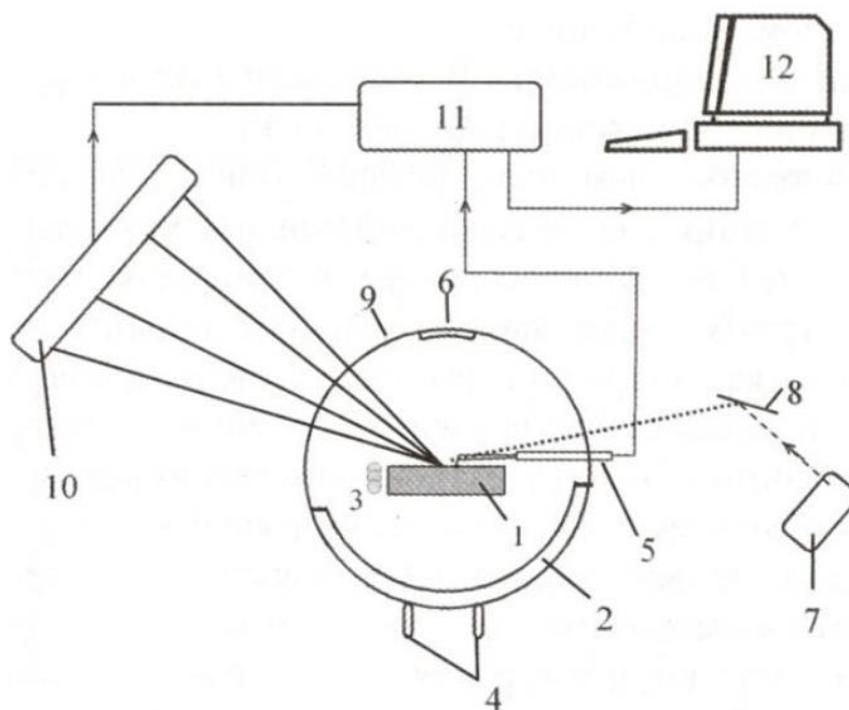
Обработка результатов проводилась в автоматическом режиме с использованием картотеки ICDD (International Centre for Diffraction Data) и специального пакета программ. Относительная ошибка определения объемных долей фаз составляла 5–10 %, периоды решетки измерялись с относительной ошибкой равной 0,0010–0,0015.

2.11 Динамическая дифрактография

Для определения стадийности фазовых превращений в процессе СВС использовался метод динамического рентгенофазового анализа на дифрактометре рентгеновского излучения. Данный метод позволяет в режиме реального времени исследовать процессы фазообразования на всех этапах горения, начиная с прогрева исходной прессовки и заканчивая охлаждением продукта, с разрешением по времени от нескольких секунд до десятых долей секунды (рис. 20) [158]. Сущность метода заключается в регистрации в широком угловом диапазоне дифракционной картины от

кристаллических фаз образца за время, сопоставимое со временем протекания фазовых превращений, проходящих в волне горения.

В настоящей работе источником рентгеновских лучей служила стандартная рентгеновская трубка мощностью 2,5 кВт. Исследование проводилось на медном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) для МАВ-фазы MoAlB и кобальтовом излучении ($\lambda = 1,79021$) для МАВ-фазы Fe_2AlB_2 с использованием графитового монохроматора. Применялось горизонтальное сканирование отражений в геометрии Зеемана–Болина, в которой фокусирующий первичный пучок направлен на боковую поверхность образца (рис. 20). Образец помещался в реакционную камеру, имеющую окна для прохода рентгеновских лучей и установленную на гониометре. Для исследования фазообразования при объемном горении образец дополнительно помещался в стакан из нитрида бора, на внутренней поверхности которого располагались нагревательные элементы.



1 – образец, 2 – реакционная камера, 3 – спираль поджига, 4 – вход и выход газа (He),
5 – термопара, 6 – кварцевое окно, 7 – источник излучения (рентгеновская трубка),
8 – монохроматор, 9 – бериллиевое окно, 10 – линейный детектор, 11 – интерфейсный блок,
12 – компьютер

Рисунок 20 – Схема экспериментальной установки по динамической рентгенографии

Для инициирования процесса СВС в режиме послойного горения на торцевую часть образца локально передавали тепловой импульс от резистивнонагретой вольфрамовой спирали, а при объемном горении – осуществляли равномерный нагрев образца до температуры воспламенения при скорости нагрева печи 300 °С/мин. Для обоих режимов горение проводили в среде гелия (He) при давлении 1,5 – 2 атм. Коллимированный пучок направлялся на центр образца под углом ~ 20° и освещал площадку сечением 2×10 мм². Для покадровой съемки рентгенограмм использовался линейный однокоординатный позиционно-чувствительный детектор ЛКД-41. Экспозиция кадров в зависимости от исследуемой системы варьировалась от 0,25 до 1 с. Угловой интервал регистрации дифракционной картины составлял 25° – 65° (1024 канала детектора) в шкале 2θ, что обеспечивало фиксацию сильных дифракционных линий исходных и образующихся фаз. В зависимости от исследуемой системы проводилась предварительная юстировка и эталонирование детектора по известному угловому положению линий исходного Мо или Fe.

2.12 Закалка фронта горения в медном клине

Изучение динамики структурных превращений в волне горения проводили методом закалки фронта горения в массивном медном клине [106,154]. Идея данного метода состоит в том, чтобы погасить волну горения и быстро охладить образец, «заморозив» при этом все зоны волны горения с присущей им микроструктурой, химическим и фазовым составом реагентов, промежуточных и конечных продуктов горения. Для получения образца с закаленным фронтом горения реакционную смесь прессовали внутри медного клина до относительной плотности 55 – 60 %. Затем со стороны основания образца инициировали процесс горения при помощи вольфрамовой спирали. При перемещении фронта горения в направлении вершины клина происходило постепенное увеличение тепловых потерь, которые в определенный момент (при уменьшении сечения образца) превысили критический уровень, что и привело к затуханию волны горения.

Регулировать уровень теплотерь и скорость охлаждения образца можно путем изменения угла раствора клина или варьированием плотности клиновидного образца из реакционной смеси. При таком подходе время и скорость закалки образца может варьироваться от десятых долей секунды и несколько тысяч °С/с.

Для изучения эволюции структуры в процессе горения из образцов с закаленным фронтом изготавливали металлографические шлифы. Исследование микроструктур и химического состава структурных составляющих характерных зон закаленного фронта горения проводили методами растровой электронной, просвечивающей микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии по методикам, описанным выше в данном разделе.

2.13 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для измерения температуры плавления использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии, который основан на определении теплоты, необходимой для изменения температуры тела, через тепловой поток (Φ) по уравнению (4):

(4)

где Φ – тепловой поток, мВт;

– скорость нагрева, °С/мин;

m – масса образца, г.

Тепловой поток измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC 3 (Mettler Toledo, Швейцария), который представлен на рисунке 21. Для этого в одну алюминиевую ячейку массой 50 мг помещали от 130 до 150 мг образца, а другую оставляли пустой, как показано на рисунке 21. Для определения численного значения Φ экспериментально измеряли зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и пустой ячейкой ($\Delta T = T_2 - T_1$) от времени. Эксперименты проводили в среде аргона, при этом скорость нагрева составляла 20 °С/мин.

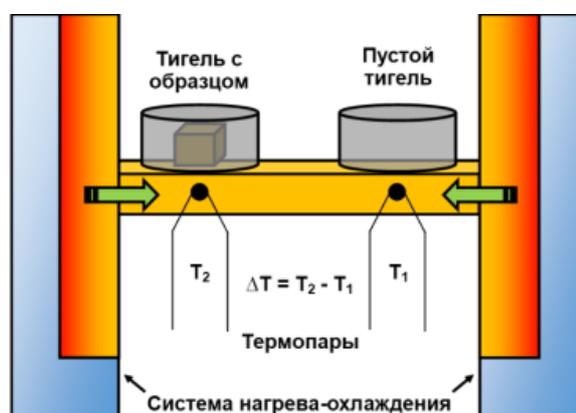


Рисунок 21 – Схема дифференциального сканирующего калориметра

2.14 Определение гранулометрического состава порошков

Исследование гранулометрического состава исходных и синтезируемых порошков осуществляли на анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Fritsch GmbH, Германия) (рис. 22а), зарегистрированного в реестре средств измерений «АРШИН»: государственный номер № 56405-14, методом лазерной дифракции монохроматического когерентного света в соответствии с ГОСТ Р 57923-2017 [159] и ISO 13320:2020 [160].

Сущность метода заключается в угловом отклонении лазерного луча частицами, рассеянными в потоке жидкости или на воздухе, и регистрации интенсивности дифракционных линий, полученных в результате интерференции возникающих волновых фронтов света от краев измеряемых частиц. В установке применяется оптическая система с инверсной конструкцией (рис. 22б), при которой параллельный монохроматический когерентный луч света, создаваемый двумя полупроводниковыми лазерами: зеленого цвета (с длиной волны 532 нм и мощностью 7 мВт), предназначенный для измерения частиц от 0,1 до 43 мкм, и инфракрасного (с длиной волны 850 нм и мощностью 9 мВт) – для частиц от 15 до 2000 мкм, сначала поочередно проходят через линзу Фурье и измерительную ячейку, что обеспечивает фокусировку рассеянного света на высокочувствительных светодиодных детекторах и позволяет определять размер частиц в диапазоне от 0,1 до 2000 мкм.



Рисунок 22 – Внешний вид установки лазерного анализатора размера частиц ANALYSETTE 22 MicroTec plus (а) и схема перемещения ячейки во время измерения (б)

Для обеспечения равномерного распределения частиц и разбиения слабосцепленных агломератов исследуемая проба предварительно обрабатывалась в блоке жидкостного диспергирования в дистиллированной воде с применением ультразвуковой (УЗ) обработки. Масса пробы определялась по снижению светопрозрачности полученной суспензии, определяемой внутренним программным обеспечением установки. Для предотвращения оседания крупных частиц и агломерации дисперсных частиц между измерениями проводилась УЗ-обработка излучателем мощностью 35 Вт в течение 15 с и циркуляция суспензии центробежным насосом мощностью 100 Вт.

Распределение частиц по размерам анализируемого порошка рассчитывалось математически встроенным программным обеспечением исходя из измеренных угловых распределений интенсивности рассеянного света в соответствии с теорией дифракции Фраунгофера, применяющей теорию эквивалентных сфер, т.е. размер частицы равен диаметру сферы, равной по объему измеряемой частице, по формулам (5) и (6):

(5)

(6)

где p – параметр дифракции ($\lambda/d \sin \theta$)
 d – размер частицы
 λ – длина волны электромагнитного излучения
 θ – угол рассеяния $^\circ$
 I, I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света, соответственно
 $f(p)$ – функция распределения частиц по параметру дифракции
 $J_1(p, \theta)$ – функция Бесселя первого порядка

Для каждой пробы проводили не менее 5 измерений, а результатом измерений гранулометрического состава являлись данные распределения размеров частиц и их процентного содержания в анализируемой пробе в виде таблиц и графиков интегральных и дифференциальных кривых.

2.15 Горячее прессование

Консолидацию гетерофазных СВС-порошков осуществляли методом горячего прессования (ГП) на установке DSP515 SA (Dr.Fritsch Sondermaschinen GmbH,

Германия) (рис. 23) в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 50 мм. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении около 50–100 Па. Внутреннюю поверхность матрицы пресс-формы обкладывали графитовой бумагой, а поверхность графитовых пуансонов смазывали суспензией на основе h-BN, что предотвращало их взаимодействие с гетерофазным СВС-порошком при высокотемпературных изотермических выдержках. Для каждого состава гетерофазного СВС-порошка была проведена оптимизация режимов ГП в интервале температур 1200–1400 °С, давлений 30 МПа и времен выдержек 10 мин. Критерием оптимальности выбранного режима являлось минимально возможное значение остаточной пористости ($P_{ост}$) консолидированных образцов при отсутствии трещин и других дефектов.



Рисунок 23 – Пресс для горячего прессования Direct Hot Pressing - DSP-515 SA, Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия

Нагрев со скоростью 50 °С/мин и приложение давления осуществлялись по следующей схеме:

- до температуры 700 °С давление составляло 20 МПа;
- в интервале температур от 700 до 800 °С давление постепенно увеличивали с 20 до 30 МПа;
- увеличение температуры с 800 °С до 1100-1400 °С (в зависимости от состава МАВ-фазы) при давлении 30 МПа.

После окончания изобаротермической выдержки давление снижали до 20 МПа и полученный консолидированный образец охлаждали до комнатной температуры внутри матрицы графитовой пресс-формы. Затем рабочую камеру заполняли воздухом и производили выпрессовку полученного компактного образца.

Для получения образцов необходимой геометрической формы для проведения различных исследований использовали двухкоординатный электроэрозионный проволочно-вырезной станок марки АРТА 200-2. При этом резка осуществлялась в рабочей ванне, заполненной водой, с использованием калиброванной латунной проволоки диаметром 0,25 мм. Экспериментальные образцы для проведения структурных и фазовых исследований, а также измерения некоторых физических свойств вырезались из центральной части синтезированных заготовок.

2.16 Определение плотности и пористости компактных образцов

Пористость и плотность компактных керамик на основе МАВ-фаз определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах фирмы AND (Япония) модель AD-1653 с точностью 0,0001 г. Сущность метода заключается в измерении массы образцов вначале на воздухе и после закрытия пор олеофобным веществом (вазелином) на воздухе и в воде. Плотность образца, не пропитанного маслом, вычисляют по формуле (7):

(7)

где m – начальная масса образца, г;

m_a – масса образца с закрытыми порами на воздухе, г;

m_b – масса образца с закрытыми порами в воде, г;

ρ_b – плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

Истинную плотность компактных образцов измеряли с помощью гелиевого пикнометра марки Micromeritics «AccuPyc 1340» (Австрия). Измерение объема проводилось в специальной калиброванной камере, наполненной гелием. В процессе анализа газ проникал в мельчайшие поры образца, который вытеснял объем газа, равный объему только истинно твердой фазы. При введении массы образца прибор вычислял его плотность.

Пористость образцов вычисляли по формуле (8):

где $\rho_{\text{пикн}}$ – пикнометрическая плотность исследуемой керамики, г/см³.

2.17 Определение теплофизических свойств

Измерение удельной теплоемкости компактной керамики на основе МАВ-фаз проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе «Netzsch DSC 204 F1» (Германия). Образцы в виде дисков диаметром 12,7 мм и толщиной 1,5 мм нагревали до 300 °С со скоростью 5 °С/мин после чего проводили охлаждение с той же скоростью. Для калибровки и расчета теплоемкости по трехточечному методу сравнивались измерения пустого тигля, тигля с эталонным образцом сапфира и тигля с исследуемым образцом. Обработка данных и расчет значений C_p проводили с использованием программного обеспечения «Proteus Analysis 6».

Измерение температуропроводности (а) выполнено на анализаторе мгновенного теплового потока «Netzsch LFA 447» (Германия) (рис. 24а) в соответствии со стандартами ГОСТ 8.140 и ГОСТ 8.141 при комнатной температуре (25 °С).

Сущность метода заключается в том, что фронтальная поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом, полученное тепло распространяется и нагревает тыльную поверхность образца (рис. 24б). Изменение температуры тыльной поверхности образца регистрируется с помощью инфракрасного детектора. Регистрируемые данные представляют собой график зависимости температуры от времени.

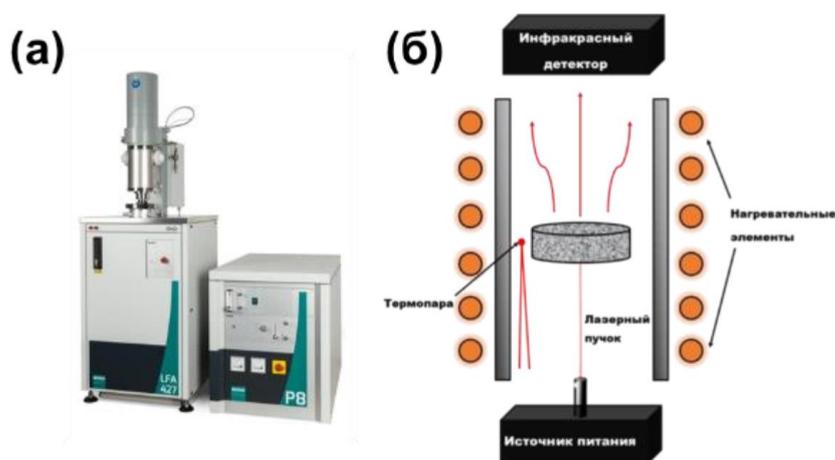


Рисунок 24 – (а) Установка для измерения температуро- и теплопроводности NETZSCH LFA 457 и (б) схема метода лазерной вспышки

Расчет температуропроводности и теплопроводности осуществляли по следующим формулам (9) и (10):

(9)

(10)

где a – температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$;

d – толщина образца, м ;

$t_{1/2}$ – значение времени, взятое от половины ΔT_{max} , с ;

λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}\times\text{К})$;

T – температура, К ;

c_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\times\text{К})$;

ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

2.18 Определение механических свойств

Твердость и модуль упругости отдельных фазовых составляющих определяли методом измерительного индентирования по ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) с использованием нанотвердомера Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария).

Технические характеристики прибора:

- нагрузка от 0,1 мН до 300 мН;
- глубина проникновения индентора от 30 нм до 500 мкм;
- погрешность вертикального позиционирования индентора 0,3 нм;
- шаг горизонтального позиционирования индентора 250 нм.

Внешний вид прибора представлен на рисунке 25.

Прибор оснащен оптическим микроскопом, позволяющим выбирать область для индентирования с точностью позиционирования менее 1 мкм.

Метод измерительного индентирования реализуется следующим образом: индентор под действием нагрузки F вдавливаются в поверхность образца с постоянной скоростью и при достижении максимальной нагрузки испытания, производят выдержку под нагрузкой заданной продолжительностью. В процессе испытания непрерывно регистрируются зависимости нагрузки и глубины внедрения, на основе которых строится соответствующая диаграмма.

При использовании малых нагрузок, которые составляют несколько мН, метод получил название наноиндентирования. В таком случае измерение твердости будет корректным, если толщина образца (покрытия) в 10 раз больше глубины внедрения. Для проведения измерений в работе применялся индентор в виде трехгранной пирамиды Берковича.



Рисунок 25 – Внешний вид нанотвердомера Nano-Hardness Tester

Твердость индентирования H_{IT} является характеристикой сопротивления постоянной деформации или разрушения образца, и определяется по формуле (11):

(11)

где F_{max} – максимальная приложенная нагрузка;

A_p – площадь поперечного сечения контактной поверхности

Для широкого спектра материалов твердость H_{IT} можно коррелировать с твердостью по Виккерсу HV. Однако полученное значение не является точной заменой твердости по Виккерсу HV.

Для пересчета твердости, полученный при использовании наконечника Берковича, в HV можно использовать соотношения по следующим формулам (12) и (13):

(12)

(13)

Значение модуля упругости E_T сопоставимо с модулем упругости материала (модуль продольной упругости) и вычисляется по формуле (14):

(14)

где ν_s – коэффициент Пуассона материала испытываемого образца;

ν_i – коэффициент Пуассона материала наконечника;

E_i – модуль упругости наконечника;

E_T – приведенный модуль упругости в области индентирования;

C – податливость в месте контакта.

Твердость синтезированных образцов измеряли методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 с помощью цифрового твердомера марки HVS-50. В данном стандартном методе измерения твердости материалов на поверхность оказывается давление в течение заданного промежутка времени при помощи алмазной пирамидки с квадратным основанием – индентора (угол при вершине 136°). Алмаз продавлиывает поверхность материала при нагрузках в интервале 1–50 кгс. Диагонали полученного отпечатка измеряются под микроскопом, и значение твердости по Виккерсу рассчитывается по формуле (15):

$$HV = 1,854 \times (F / d^2) \quad (15)$$

где HV – число твердости по Виккерсу, кгс/мм²;

F – нагрузка на пирамиду, кгс;

d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка, мм

Полученное число твердости отображается непосредственно на экране твердомера. Таким образом, данная формула приводится только в качестве теоретической информации. Для каждого образца проводилось по 10 измерений.

Измерения прочности на изгиб проводили на универсальной машине для механических испытаний LF-100KN (Walter+Bai AG, Швейцария) (рис. 26). Данная установка предназначена для проведения механических испытаний на растяжение, сжатие и изгиб образцов. Максимальная нагрузка 100 кН. Обработка результатов, а также процесс

испытаний осуществлялись цифровой системой управления Digiwin 2000-EDC120 с базовым модулем DION-Basic.



Рисунок 26 – Внешний вид универсальной машины для механических испытаний LF-100KN

Для определения прочности на изгиб и сжатие использовали образцы прямоугольного сечения размером $3 \times 4 \times 25$ мм и цилиндрические $\varnothing 6$ мм и высотой 9 мм соответственно, полученные после электроэрозионной резки компактных керамических заготовок на основе МАВ-фаз. Испытания проводились при скорости нагружения 0,5 мм/мин.

Для определения критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}), являющегося силовой характеристикой трещиностойкости, применяли метод трехточечного изгиба балки с предварительным односторонним центральным надрезом (англ. single edge notch bend, SENB) в соответствии со стандартом ISO 15732:2003 [161]. Образцы размером $3 \times 4 \times 25$ мм с центральным надрезом (a) ~ 2 мм получали методом электроэрозионной резки с применением латунной проволоки из компактной заготовки, после чего поверхности образцов зачищали на шлифовальной бумаге зернистостью 800 меш.

Испытания проводили на универсальной испытательной машине AG-X 20 kN (Shimadzu, Япония) (рис. 47) при величине пролета между опорными валками 20 мм и скорости перемещения траверсы 0,05 мм/мин.



Рисунок 27 – Внешний вид универсальной испытательной машины AG-X 20 kN

Величину K_{IC} определяли по анализу диаграммы нагрузка – перемещение траверсы и фактической глубины надреза, определяемой по излому на растровом электронном микроскопе. Полученные данные использовали для расчета по формулам (16) и (17):

(16)

(17)

- где
- коэффициент интенсивности напряжений, $\text{МПа} \times \text{м}^{0.5}$;
 - максимальная нагрузка, предшествующая разрушению, Н;
 - B – толщина образца, мм;
 - W – ширина образца, мм;
 - Y – параметрическая функция, зависящая от глубины надреза;
 - глубина предварительного надреза, причем $0,45 <$

2.20. Определение электрического сопротивления и коэффициента Зеебека

Удельное электрическое сопротивление (ρ) и коэффициент Зеебека (S) измеряли одновременно в радиальном направлении стержней размерами $15 \times 1 \times 3$ мм

четырёхзондовым и дифференциальным методами с использованием системы лабораторной установке российского производства компании ООО «КРИОТЭЛ» (Россия), представленной на рисунке 28.

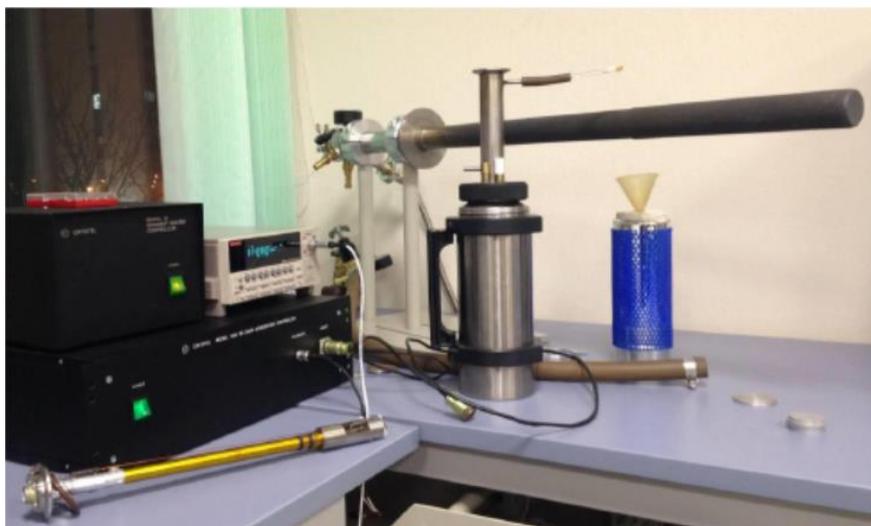


Рисунок 28 – Установка для измерения удельного сопротивления и коэффициента Зеебека

Подготовленный образец устанавливался между лапками держателя. При помощи компьютерной программы задавался перепад температур вдоль образца, который обеспечивался при помощи нагревателей. Перепад температур составлял 1–2 °С. К одной из граней образца подводилась термопара до соприкосновения спаев с поверхностью. Система «Образец – Термопара» помещалась в специальный металлический кожух, к которому подведена отдельная термопара для контроля температуры нагрева системы. Металлический кожух с образцом задвигался в вакуумную камеру и помещался в нагревательную печь. После этого задавалась температура нагрева образца 50 °С. Когда датчик температуры показывал, что заданная температура достигнута, нагреватели начинали создавать минимальный перепад вдоль образца. При установлении минимальной ΔT автоматически происходило измерение термо-ЭДС и электросопротивления три раза. При повышении температуры образца на каждые 50 °С происходило измерение физических величин до достижения максимума 450 °С. Окончательный результат записывался в мкВ/К. Точность определения составляла $\pm 7 \%$.

2.21 Определение окислительной стойкости при повышенной температуре

Кинетику окисления компактных ГП-образцов из гетерофазных СВС-порошков проводили с использованием электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-МЗ. Образцы представляли собой пластины размером 10×10×5 мм, грани которых предварительно были отполированы на установке «Rotopol-21» фирмы Struers и подвергнуты ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Образцы помещали в алундовые тигли, которые, для идентичности условий эксперимента, устанавливались в печи на одну платформу. Исследования проводили при температуре 1000-1200 °С. Продолжительность эксперимента составляла 30 часов. Степень окисления образцов оценивали гравиметрическим методом по привесу на аналитических весах фирмы AND марки GR-202 с точностью 10^{-4} г. Взвешивание образцов проводили в течение первого часа окисления через каждые 15 мин, затем через каждый час в последующие 4 ч испытаний, и далее через каждые 5 ч. Для этого по истечении заданного промежутка времени тигли с образцами извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры.

РАЗДЕЛ 3. ОСОБЕННОСТИ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СВС МАВ-ФАЗЫ MoAlB

3.1 Проведение термодинамических расчетов в системе Mo-Al-B

3.1.1 Построение фазовой диаграммы в системе Mo-Al-B и расчет стабильности фаз

Фазовая диаграмма тройной системы Mo-Al-B, построенная по базе данных AFLOW, приведена на рисунке 29а. Цветом показана энергия образования соответствующих фаз из элементов – синие области соответствуют фазам с наиболее отрицательной энергией образования. В системе предсказано образование одной тройной фазы – MoAlB, а также ряда простых боридов (MoB, MoB₂, AlB₂) и интерметаллидов (Al₁₂Mo, Al₅Mo, Al₃Mo, Al₈Mo₃, AlMo₃). Видно, что фаза MoAlB находится в следующих трехфазных равновесиях: Al₅Mo–Al₃Mo–MoAlB, Al₅Mo–AlB₂–MoAlB, Al₃Mo–Al₈Mo₃–MoAlB, Al₈Mo₃–MoAlB–MoB, AlB₂–MoAlB–MoB₂ и MoAlB–MoB₂–MoB [162].

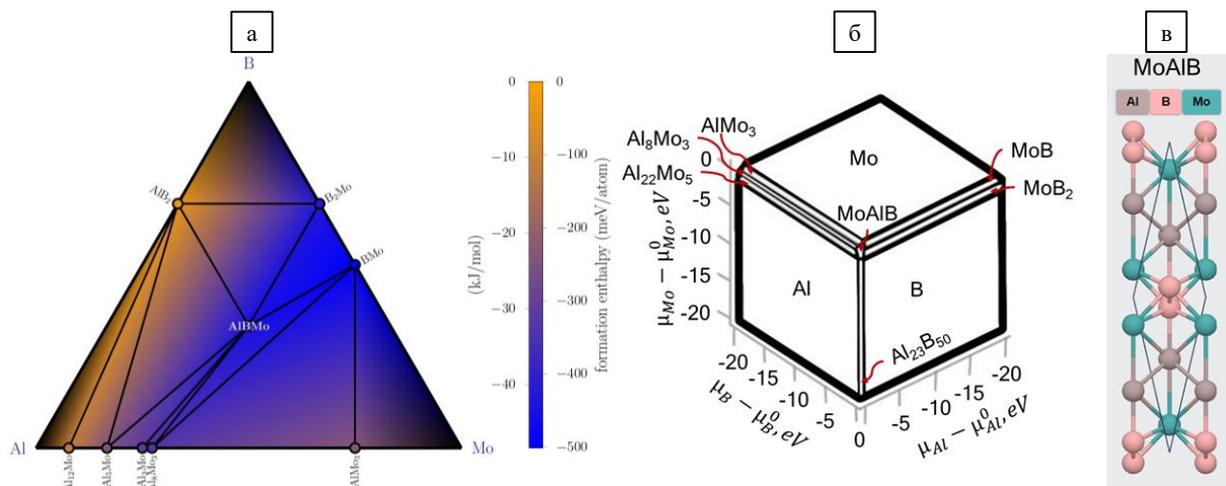


Рисунок 29 – Фазовая диаграмма системы Mo-Al-B по данным AFLOW при температуре 0 К (а); фазовая диаграмма системы Mo-Al-B по данным Materials Project при температуре 300 К, где μ – химический потенциал элемента (б); кристаллическая структура соединения MoAlB (в)

Фазовая диаграмма, построенная по базе данных Materials Project, приведена на рисунке 29б. На диаграмме отмечены области стабильности отдельных фаз – ширина интервала потенциалов отдельных элементов соответствует вариациям концентрации и

фугитивности элементов. При 300 К в системе предсказано образование единственной тройной фазы – MoAlB. Данные Materials Project показывают, что помимо MoAlB, в системе при комнатной температуре также присутствует ряд стабильных интерметаллидов (AlMo₃, Al₈Mo₃, Al₂₂Mo₅) и боридов (MoB, MoB₂, Al₂₃B₅₀). Следует отметить, что в отличие от данных AFLOW, данные Materials Project показывают, что наиболее стабильным боридом является Al₂₃B₅₀, а не AlB₂ (он предсказан метастабильным во всем интервале температур).

Кристаллическая структура тройного соединения MoAlB, построенная по базе данных Materials Project, показана на рисунке 29в. Энергия образования фазы составляет - 0,450 эВ/атом. Фаза является стабильной в интервале температур от 0 до 1800 К, обладает узкой областью гомогенности и орторомбической сингонией. Трехмерная структура имеет следующие параметры решетки: $a = 3,17189 \text{ \AA}$, $b = 13,825 \text{ \AA}$ и $c = 3,0650 \text{ \AA}$; объем элементарной ячейки – $134,404 \text{ \AA}^3$. Данная фаза является топологическим изолятором, т.е. по объему является изолятором, но поверхность поддерживает поток электронов и проводит электричество. Результаты квантово-механических расчетов показали, что монокристалл фазы MoAlB обладает модулем сдвига 137 ГПа, объемным модулем упругости 336 ГПа и коэффициентом Пуассона 0,23 [162].

3.1.2 Расчет адиабатической температуры горения в процессе СВС при синтезе МАВ-фазы MoAlB

С помощью программного обеспечения «Thermo», разработанного в ИСМАН, проведен термодинамический анализ адиабатической температуры горения и равновесного состава фаз в волне горения в системе Mo-Al-B. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Расчетная зависимость $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ от избытка Al в системе Mo-Al-B.

Избыток Al, %	Расчетная формула соединения	$T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, °C
0	MoAlB	1682
5	MoAl _{1,26} B	1438
10	MoAl _{1,55} B	1347

По результатам вычислений было установлено, что равновесный состав всех

продуктов синтеза состоял из твердой фазы моноборида молибдена и расплава Al. При увеличении содержания Al наблюдается возрастание доли расплава алюминия, что приводит к увеличению теплопотерь и снижает расчетную $T_{\Gamma}^{ад}$.

3.2 Влияние способа приготовления реакционной смеси и избытка алюминия на состав продуктов синтеза

Анализ микроструктур и дифрактограмм реакционных смесей Mo-Al-B, смешанных в ШВМ и ПЦМ, показывает, что интенсивная механическая обработка оказывает существенное влияние на структуру материала (рис. 30). Смесь, полученная в ШВМ, обеспечила перемешивание исходных реагентов, практически не изменяя их форму и размеры (рис. 30б). Она представлена крупными частицами алюминия со средним размером $50 \div 100$ мкм, мелкими округлыми частицами молибдена размером до 10 мкм и высокодисперсными агломерированными частицами бора.

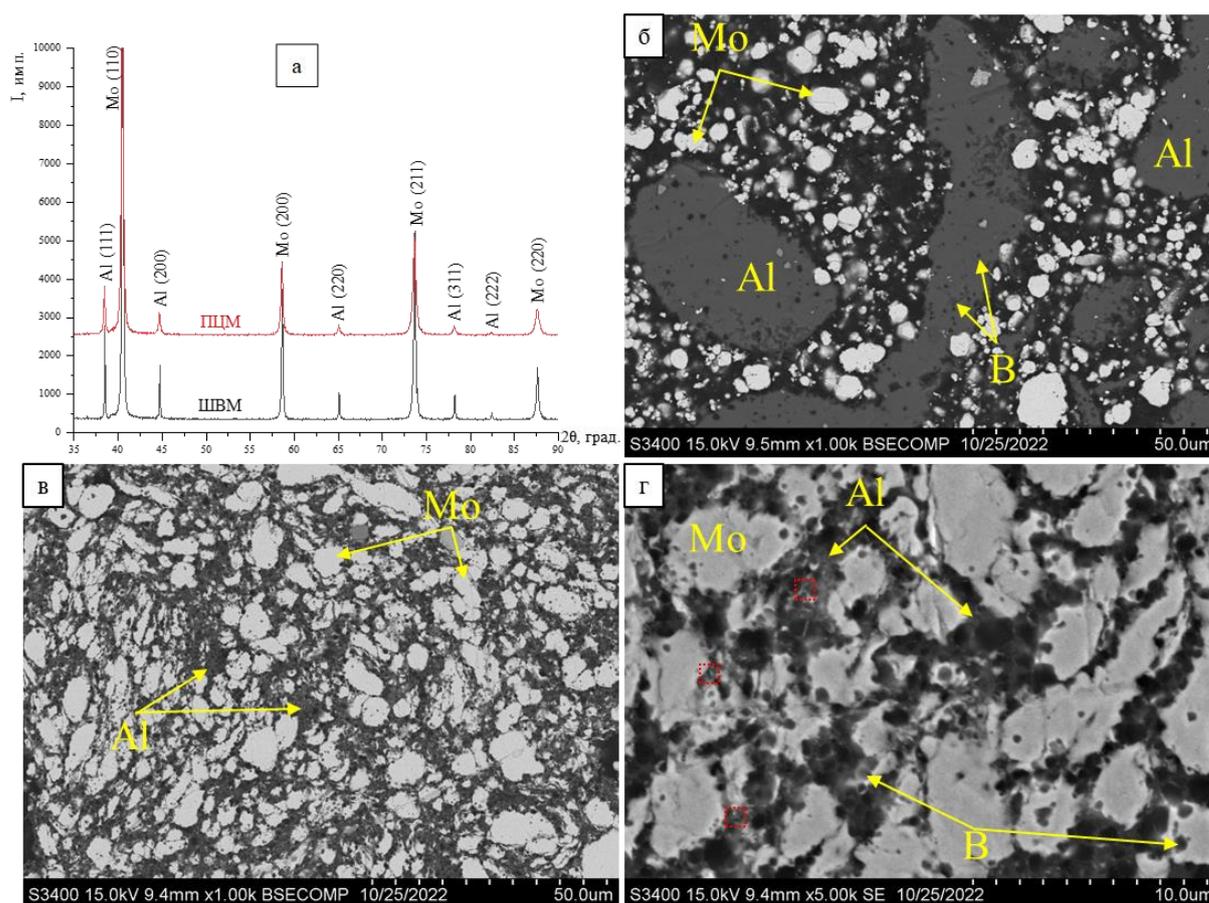


Рисунок 30 – Дифрактограммы (а) и микроструктура реакционных смесей после обработки в ШВМ (б) и ПЦМ (в, г)

Высокоэнергетическая механическая обработка в ПЦМ приводит к изменению размеров и морфологии частиц реагентов (рис. 30в,г). Частицы Al подвергаются интенсивному измельчению, а частицы Mo, напротив, укрупняются. В данных режимах ВЭМО происходит деагломерация частиц бора и их равномерное распределение по поверхности и объему металлических частиц. С помощью РФА показано, что при подготовке реакционных смесей фазовый состав не меняется, продукты механохимического синтеза не образуются (рис. 30а). Следует также отметить, что после механической обработки в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) в течение 5 минут происходит формирование областей размером до 500-700 нм (отмечены красными вставками на рис. 30г), в которых все компоненты реакционной смеси находятся в плотном контакте и характеризуются высокой удельной поверхностью границ зерен. Такие локальные области в механически активированных смесях способны снижать потенциальный энергетический барьер инициации твердофазного взаимодействия и могут рассматриваться как кластеры, иницирующие экзотермические реакции при низких температурах [163]. Таким образом, данные области могут рассматриваться в качестве реакционных ячеек, иницирующих процесс СВС.

Результаты фазового анализа продуктов синтеза, полученных при реализации процесса СВС в режиме послыоного горения реакционных смесей, приготовленных с использованием различных порошков Al и способов смешивания, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Фазовый состав продуктов синтеза.

№	Марка порошка Al	Способ приготовления смеси	Доля фазы, %		
			MoAlB (oC12/1)	MoB (t16/2)	MoB (oC8/2)
1	АСД-1	ВЭМО 5 мин	86,2	13,8	-
2	АСД-1	ШВМ	83,6	-	12,9
3	ПА-4	ВЭМО 5 мин	84,1	10,3	5,6
4	ПА-4	ШВМ	84,2	-	15,8

Установлено, что в системе Mo-Al-B марка исходных порошков практически не влияет на фазовый состав продуктов синтеза. Основным соединением во всех образцах является орторомбическая МАВ-фаза MoAlB, при этом промежуточными соединениями являются бориды молибдена MoB различных модификаций. Интересно отметить, что при

приготовлении смесей при помощи ВЭМО в продуктах основную долю примесной фазы составляет высокотемпературная ромбическая модификация β -MoV, что может объясняться уменьшением ширины зоны горения и возможным увеличением скорости реакций вследствие получения более однородной порошковой смеси исходных компонентов при ВЭМО.

Результаты микроструктурных исследований продуктов синтеза, снятых с поверхности излома СВС-брикетов, приведены на рисунке 31. Основным отличием является количество образующегося дисперсного оксида Al. Использование более мелкого порошка Al марки АСД-1 по сравнению с крупным ПА-4 приводит к образованию большего количества примесной фазы Al_2O_3 (рис. 31а,в). Применение ВЭМО в течение 5 минут приводит к образованию гексагонального оксида α - Al_2O_3 в виде самостоятельной промежуточной фазы в количестве около 5 % (рис. 31в,г), что объясняется взаимодействием алюминия с примесным и адсорбированным кислородом, расположенного на поверхности реакционных частиц.

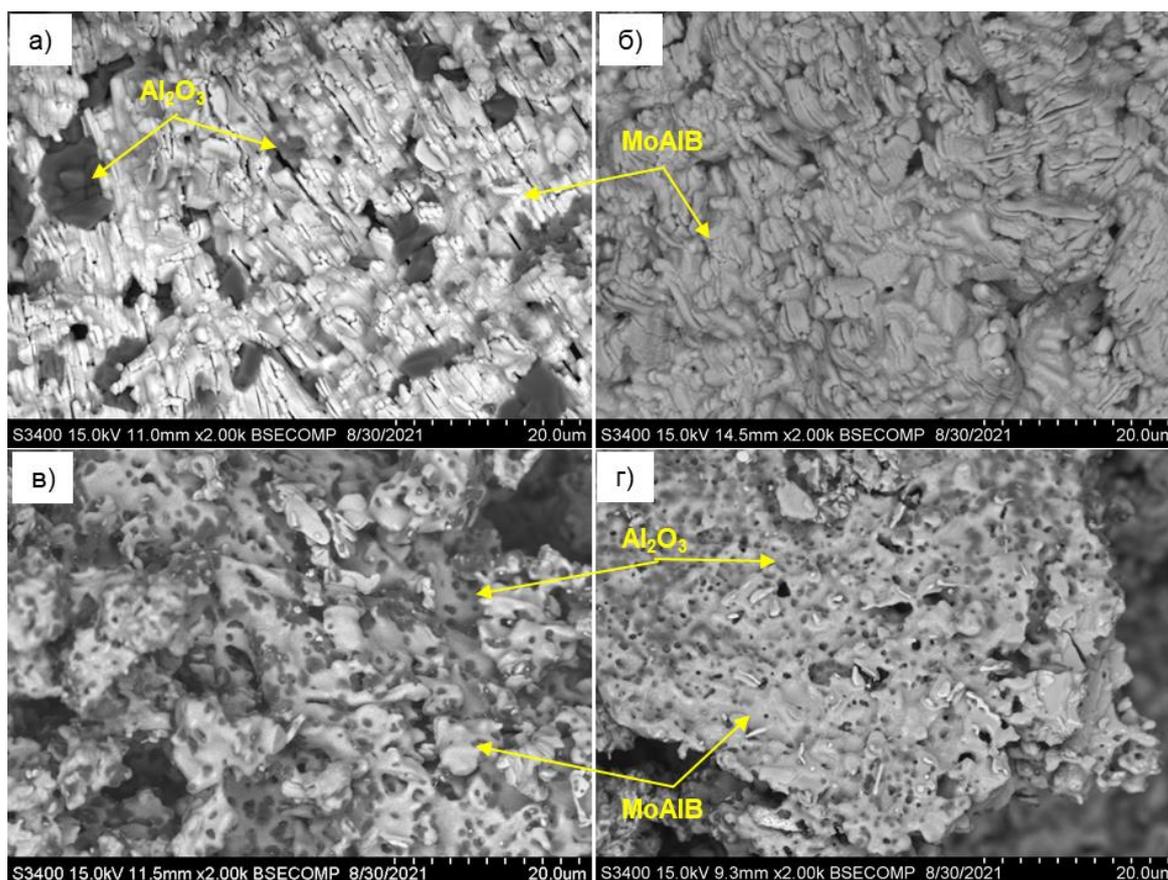


Рисунок 31 – Продукты синтеза, полученные из смесей с применением порошков АСД-1 (а, в) и ПА-4 (б, г) в ШВМ (а, б) и при ВЭМО 5 мин (в, г)

Таким образом, продукты синтеза, полученные из реакционной смеси, содержащей Al марки ПА-4 и приготовленной в ШВМ, обладают наибольшим содержанием МАВ-фазы MoAlB и наименьшей долей оксида алюминия, поэтому дальнейшие исследования проводили на смесях, полученных в ШВМ с применением порошка алюминия марки ПА-4.

С целью увеличения содержания МАВ-фазы были проведены эксперименты по введению избытка Al в реакционную смесь исходных порошков, необходимого для компенсации доли алюминия, затраченной вследствие частичного окисления и возможным испарением во фронте горения. Фазовый состав продуктов синтеза, полученных при введении различного количества избытка алюминия в шихтовую смесь, представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Фазовый состав продуктов синтеза, полученных при различном избытке Al.

№	Избыток Al, %	Расчетная формула	Содержание фаз, %				
			MoAlB (oC12/1)	MoB (tI16/2)	MoB (oC8/2)	Mo ₂ B ₅ (hR7/2)	Mo ₃ Al ₈ (mC22/1)
1	2,55	MoAl _{1,12} B	92,9	3,7	2,4	1,0	–
2	4,00	MoAl _{1,20} B	97,9	2,1	–	–	–
3	4,50	MoAl _{1,23} B	97,7	2,3	–	–	–
4	5,00	MoAl _{1,26} B	97,2	1,7		–	1,1

Добавление в реакционную смесь избытка Al выше стехиометрического во всех исследуемых образцах приводило к увеличению содержания МАВ-фазы в продуктах синтеза до 97 %. При введении избытка алюминия более 4,5 % в продуктах синтеза формируются легкоплавкие интерметаллиды состава Mo_xAl_y, которые негативно отражаются на механических свойствах и консолидации СВС-порошка.

В связи с этим избыток 4,5 % был выбран в качестве оптимального и применялся при дальнейшем исследовании.

3.3 Исследование влияния метода синтеза на процесс горения при получении МАВ-фазы MoAlB

3.3.1 Изучение макрокинетических параметров горения при получении МАВ-фазы MoAlB в режиме послойного горения

Экспериментальные зависимости T_{Γ} и U_{Γ} от начальной температуры T_0 для исследуемой смеси представлены на рисунке 32а. Зависимости $T_{\Gamma}(T_0)$ и $U_{\Gamma}(T_0)$ имеют линейный характер: значения параметров возрастают с ростом T_0 . Это свидетельствует о том, что при $T_0 = 25 \div 450$ °С стадийность химических реакций образования не меняется. Увеличение T_0 выше ~ 650 °С приводит к самовоспламенению смеси и переходу режима горения с послойного к объемному [162]. При этом измеренное значение T_{Γ} сопоставимо с температурой горения (1729 К), полученной в работе [113] при синтезе MoAlB в режиме объемного горения.

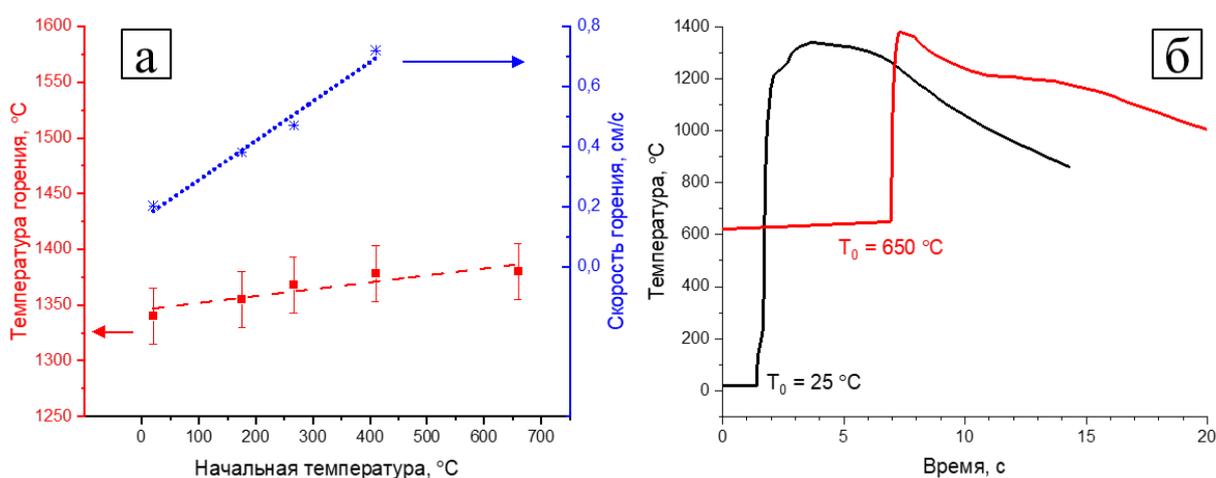


Рисунок 32 – Экспериментальные зависимости T_{Γ} и U_{Γ} от начальной температуры T_0 (а) и температурные профили волны горения смеси при $T_0 = 293$ К и 783 К (б)

Экспериментально измеренное количество тепла, выделяющееся в ходе протекания процесса СВС в режиме послойного горения в реакционной смеси Mo-Al-B с избытком 4,5 % от стехиометрии, составило 1160 Дж/г.

Видно, что в волне горения данной трехкомпонентной смеси может плавиться только алюминий ($T_{Al}^{пл} = 660$ °С). Поэтому движущей силой процесса горения в системе Mo-Al-B является плавление алюминия, его капиллярное растекание по поверхности частиц молибдена и бора и последующее взаимодействие через расплав. При этом увеличение начальной температуры T_0 слабо влияет на T_{Γ} . Полученные значения находятся в пределах погрешности измерения микротермопарным методом. Такое

поведение обычно связывают с процессами, которые протекают с поглощением тепла и образованием большого количества расплава.

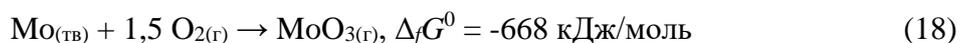
На рисунке 32б приведены термограммы, снятые при различных T_0 . Температурные профили имеют типичный характер: резкий подъем температуры от T_0 до T_r , а затем в зоне догорания ее значение плавно снижается. Следует отметить, что температурные профили характеризуются сравнительно широкой зоной горения. Максимум скорости тепловыделения соответствует температурам, существенно меньшим T_r , а максимальная температура в волне горения поддерживается в течение 1-2 с [162].

По данным рисунка 32а проведены расчеты эффективной энергии активации процесса горения в интервале температуры $T_0 = 25\div 450$ °С. Исходя из линейного приближения, $E_{эфф}$ составила 152 кДж/моль, что свидетельствует о прямом растворении молибдена в расплаве ($E_{актив} = 88,4$ кДж/моль [164]) алюминия без образования слоя промежуточных продуктов, блокирующего реакцию диффузии молибдена и алюминия.

3.3.2 Исследование эволюции структуры и стадийности фазообразования в волне горения в системе Mo-Al-B

Для установления последовательности образования фаз в волне горения проводили исследование методом динамической рентгеновской дифрактографии (ДР). На рисунке 33 показаны отдельные сечения при синтезе исследуемого состава, представляющие собой единичные рентгенограммы с экспозицией 0,25 секунд, снятые в характерные моменты времени. Отсчет ведется от условной нулевой точки ($\tau = 0,0$ с), за которую принят последний кадр перед началом фазовых трансформаций (рис. 33а). Спустя 0,25 с, анализируемый участок образца входит в зону прогрева (рис. 33б), что приводит к уменьшению интенсивности основной линии Mo (110).

Через 1,0 с интенсивность линии Mo снижается от 243 до 180 ед., а интенсивности линий алюминия (111) и (200) остаются неизменными (рис. 33в-д). Уменьшение пика Mo при отсутствии линий новых соединений может быть связано с газификацией молибдена через реакцию образования летучего субокисла MoO_3 при взаимодействии с примесным кислородом с протеканием на поверхности молибдена реакции (18):



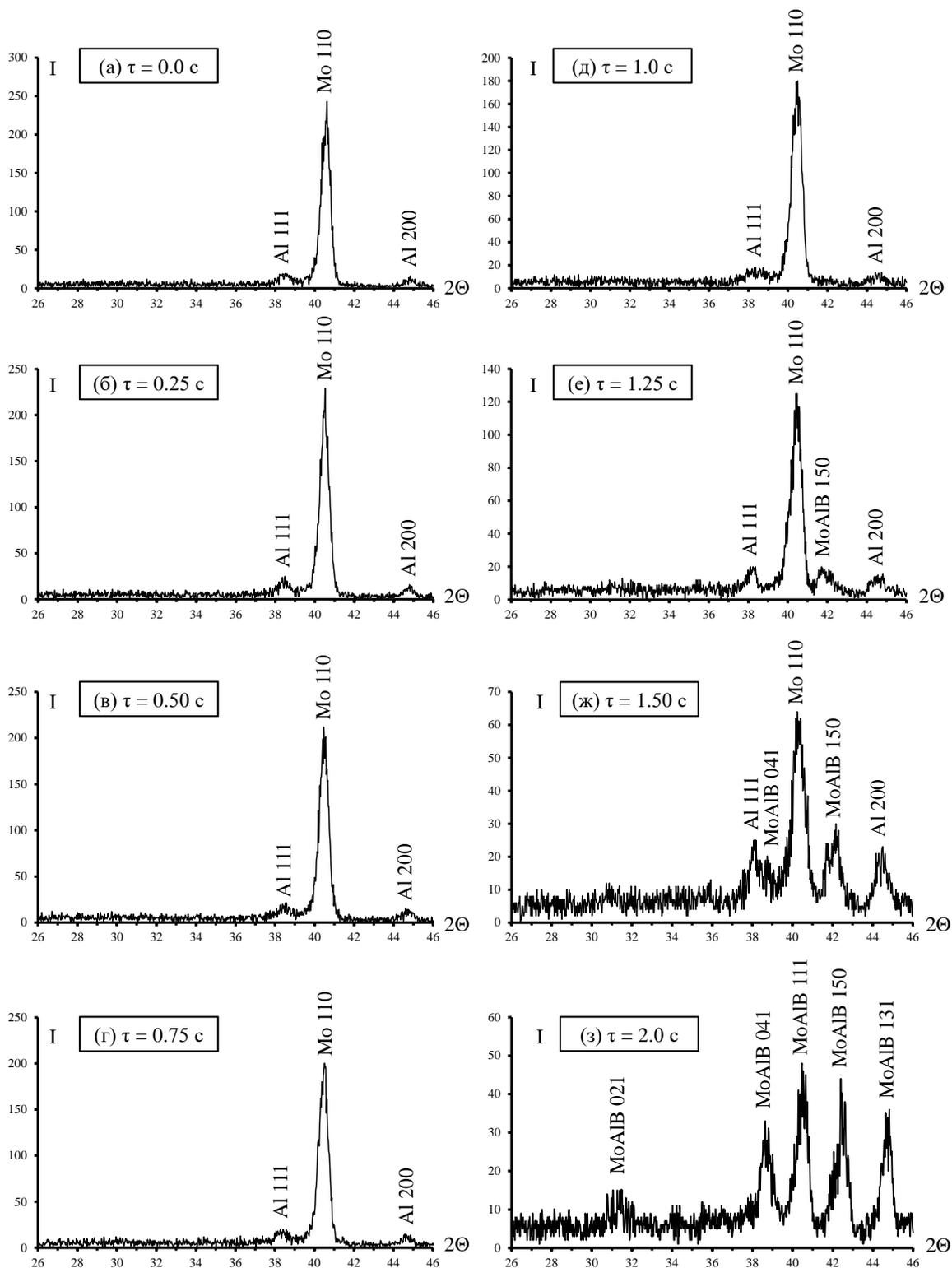


Рисунок 33 – Результаты динамического рентгеноструктурного исследования стадийности образования фаз в волне горения смеси Mo-Al-B

Химический анализ содержания кислорода показал, что в порошке молибдена его содержание составляет 1,08 %. Возможность образования MoO_3 показана в работах при

синтезе чистого MoB [165,166].

Спустя 1,25 с после начала анализа до исследуемой области доходит фронт горения (рис. 33е) и на дифрактограмме появляется первая линия МАВ-фазы MoAlB (150). Далее через 0,25 с интенсивность линии Mo уменьшается более чем в 2 раза, и появляется линия MoAlB (041) (рис. 33ж). Спустя 2 с после начала анализа на рентгенограмме не остается следов исходных реагентов (рис. 33з). В зоне конечных продуктов все образовавшиеся пики MoAlB смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (бóльших углов) по мере остывания образца.

Полученные методом ДР данные свидетельствуют о том, что МАВ фаза MoAlB кристаллизуется из расплава без образования промежуточных соединений [162]. Данная стадийность превращений отличается от фазообразования при синтезе МАХ-фаз. Так, например, в работах [167,168] показано, что в волне горения систем Ti-Al-C и Ti-Si-C доминирующей является реакция образования TiC, обеспечивающая основное тепловыделение. Первичные кристаллы карбида титана за фронтом горения растворяются в расплаве Ti-Al или Ti-Si, а затем происходит их перекристаллизация с образованием тройных соединений Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и Ti₃SiC₂ в зависимости от состава реакционной смеси.

На рисунке 34 приведены дифрактограммы продуктов горения. Видно, что конечный продукт содержит 97 вес. % фазы MoAlB и небольшое количество боридов низкотемпературной тетрагональной модификации α-MoB и фазы Mo₂B₅ с гексагональной кристаллической решеткой.

Основной структурной составляющей керамики являются пластинчатые зерна МАВ-фазы состава MoAlB толщиной 0,4 мкм и длиной ~ 2–10 мкм. При детальном исследовании излома микрорентгеноспектральным анализом обнаружены зёрна Al₂O₃, расположенные в межзеренных порах. Поскольку в исследуемой системе алюминий имеет наибольшее сродство к кислороду, то в процессе синтеза происходит восстановление оксидных компонентов с образованием Al₂O₃. Отсутствие оксидной фазы на дифрактограмме, по-видимому, связано как с ее малым количеством, так и наложением рефлексов фаз MoAlB и Al₂O₃ [162].

Эксперименты по закалке волны горения с последующим СЭМ анализом характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили уточнить динамику структурных превращений в процессе синтеза MoAlB. Микроструктуры ОФГ, снятые на различных участках закаленного фронта, приведены на рисунке 35.

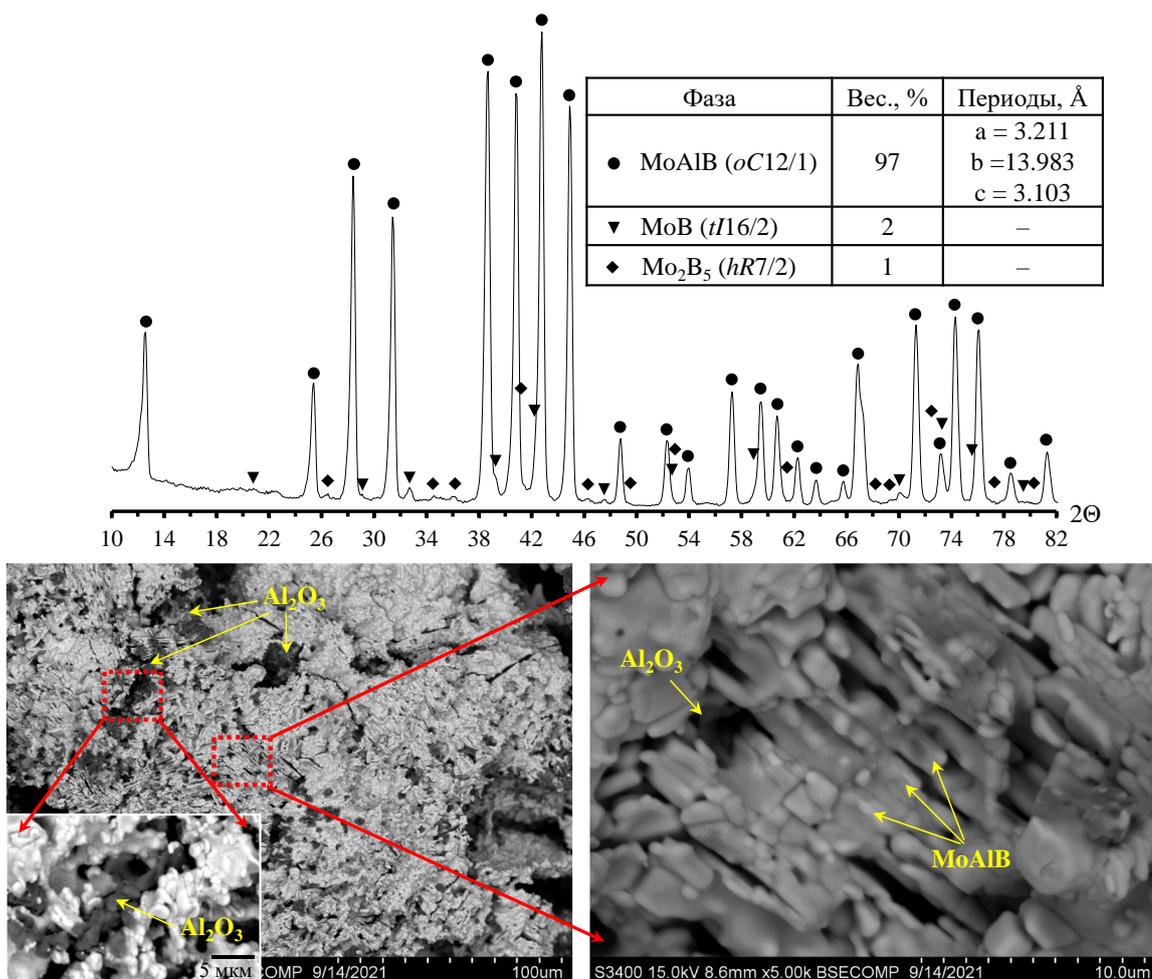


Рисунок 34 – Дифрактограмма и микроструктура продуктов горения смеси Mo-Al-B

На общем плане ОФГ обозначена линия фронта горения (рис. 35а). Слева от этой линии находится зона с еще непрореагировавшими реагентами. Реакционная смесь (рис. 35б) состоит из светлых частиц Mo округлой формы, сравнительно крупных темно-серых частиц Al и высокодисперсных частиц B, находящихся на поверхности алюминия и в темно-серой заливке шлифа из токопроводящей смолы.

В зоне прогрева (до начала плавления Al) на поверхности частиц Mo обнаружены игольчатые и нитевидные кристаллы (усы) (рис. 35в-д). Исходя из карт распределения элементов (Mo, Al, O) и данных спектрального анализа, данные кристаллы соответствуют фазе MoO_x (рис. 35д). Для уточнения состава и структуры нитевидных кристаллов данный участок образца из зоны прогрева был исследован методом ПЭМ, в том числе при высоком разрешении (ВР) (рис. 36). Из анализа электронной дифракции и ЭДС следует, что образовавшиеся нитевидные кристаллы соответствуют фазе MoO₂ с моноклинной сингонией и примитивной решеткой [162].

По результатам ПЭМ ВР установлено, что кристаллы не имеют субзерен, отсутствуют точечные и линейные дефекты решетки (рис. 36г). Это может быть следствием протекания на поверхности частиц Мо восстановления летучего триоксида молибдена до низшего оксида по реакции (19):

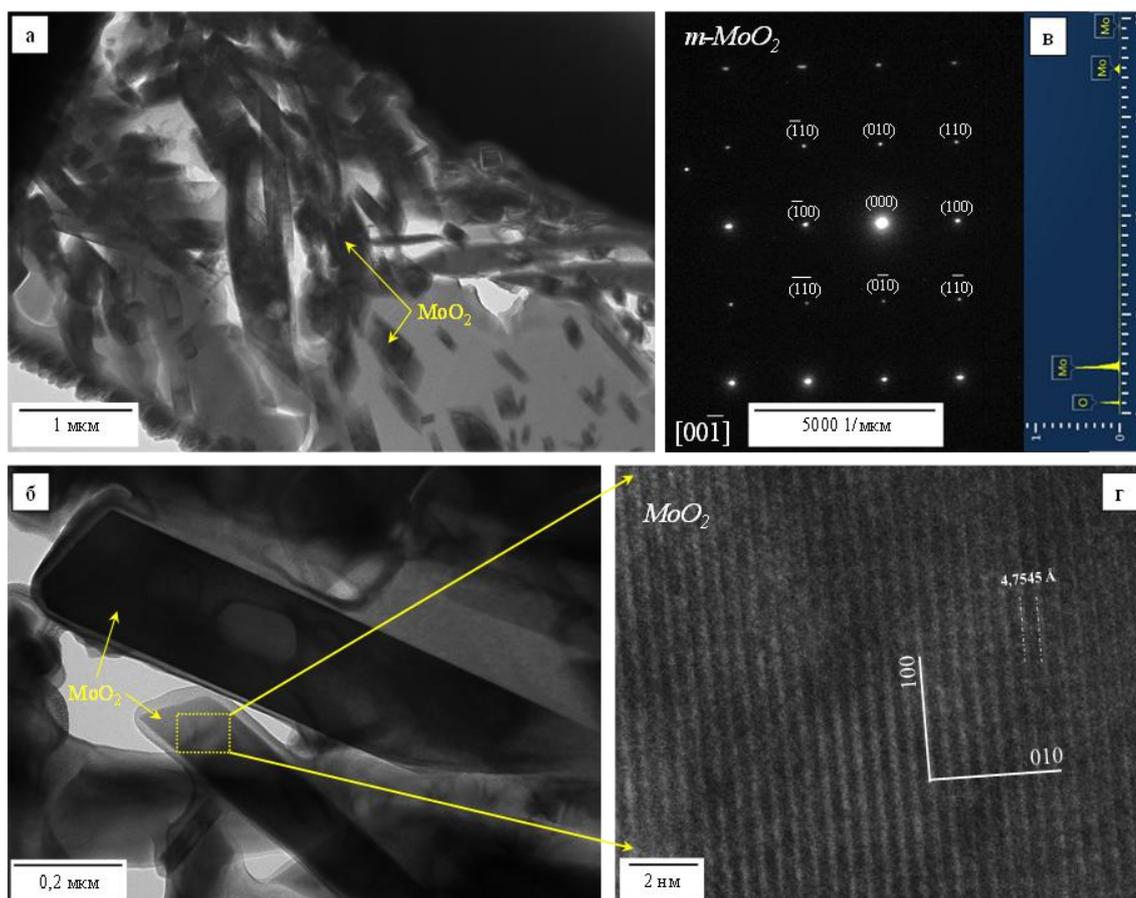
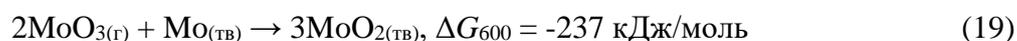
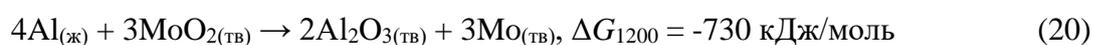


Рисунок 36 – Особенности структуры нитевидных кристаллов на поверхности частиц молибдена в зоне прогрева: а, б – ПЭМ изображение кристаллов MoO_2 ; в – дифракция и ЭДС с кристалла MoO_2 ; г – ПЭМ ВР изображение кристалла MoO_2

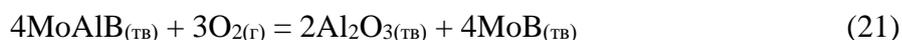
Образование усов MoO_2 коррелирует с падением интенсивности отражения молибдена на спектрах, снятых методом ДР. Усы MoO_2 в зоне прогрева образуются из газовой фазы в результате хемосорбции и восстановления MoO_3 . После расплавления алюминия происходит алюмотермическое восстановление молибдена по реакции (20):



В зоне горения (рис. 35е) происходит образование алюминиевого расплава и капиллярная пропитка порошковой смеси Мо и В. На общем виде микроструктуры ОФГ видно, что крупные черные пустоты в зоне догорания сопоставимы с размером частиц исходного порошка Al (рис. 35а). После плавления Al происходит растворение бора в расплаве и растекание расплава по поверхности тугоплавких частиц молибдена. Оценочно, характерное время (τ_B) растворения частицы бора в алюминиевом расплаве $\tau_B \sim (r_B^2/D_{B \rightarrow Al})$ при среднем размере частиц $r_B = 0,2$ мкм и коэффициенте диффузии бора в расплаве алюминия $D_{B \rightarrow Al} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ см²/с составляет $\tau_B \sim 3 \cdot 10^{-7}$ с, что на 4 порядка меньше характерного времени (τ_{Mo}) растворения частицы молибдена $r_{Mo} = 4,3$ мкм в расплаве алюминия. При коэффициенте диффузии $D_{Mo \rightarrow Al} = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с значение $\tau_{Mo} \sim r_{Mo}^2/D_{Mo \rightarrow Al} = 9,2 \times 10^{-3}$ с. Это означает, что фактически молибден растворяется в расплаве Al, насыщенном бором и последующей кристаллизацией из расплава MoAlB [162].

На остановленном фронте в зоне горения (рис. 35ж) можно наблюдать закристаллизовавшуюся область борсодержащего металлического расплава Al–Mo–В и зёрна Al₂O₃. На рисунке 37 приведены результаты ПЭМ исследований ламели, изготовленной из участка ОФГ в зоне горения (место указано на рисунке 35е). На поверхности частиц Мо имеется многофазная область толщиной ~ 3 мкм, состоящая из борсодержащей матрицы Al–Mo–В, в которой можно наблюдать нуклеацию зерен MoAlB с характерным размером ~ 25 -50 нм. Снятая с данной области ОФГ дифракция имеет кольцевой характер, что указывает на захват проходящим пучком электронов большого количества хаотично ориентированных нанокристаллитов разных фаз. По мере удаления от Мо появляется двухфазная область из интерметаллида Al₈Mo₃, идентифицированного по электронной дифракции и ЭДС, и зерен MoAlB [162].

При переходе от зоны горения к зоне дореагирования размер зерен MoAlB возрастает до 2-3 мкм (рис. 35з,и), а в зоне конечных продуктов внутри зерен MoAlB можно наблюдать светлые выделения размером до 1 мкм, обогащённые по молибдену (рис. 35к,л). Согласно фазовой диаграмме Mo–Al–В [46], выделения представляют собой моноборид MoB. Причиной их образования является недостаток свободного алюминия для связывания примесного кислорода, и состав продуктов смещается в двухфазную область MoAlB+MoB. Наиболее вероятным механизмом образования дисперсных выделений MoB является окисление фазы MoAlB в зоне догорания по реакции (21):



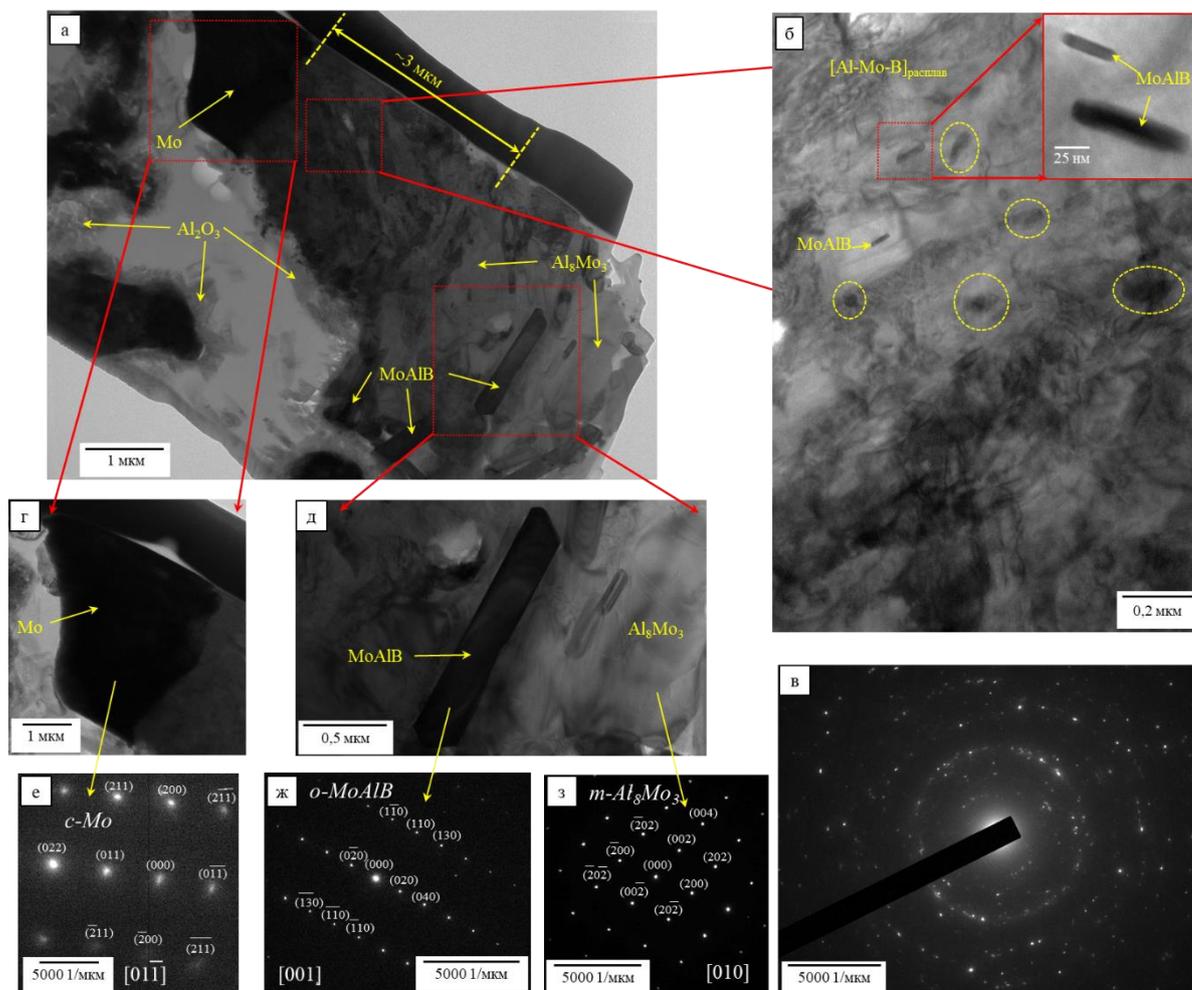


Рисунок 37 – Результаты ПЭМ исследований структуры ОФГ образца в зоне горения: ПЭМ изображение микроструктуры, формирующейся в зоне горения на поверхности частицы молибдена (а); ПЭМ изображение и дифракция поликристаллической области вблизи зерна Мо (б, в); ПЭМ изображение зерна Мо (г); ПЭМ изображение зерна МоАlВ в матрице Al_8Mo_3 (д); дифракция с зерна Мо (е); дифракция с зерна МоАlВ (ж); дифракция с зерна Al_8Mo_3 (з)

Данное предположение подтверждается преимущественным расположением Al_2O_3 по границам, а не внутри зерен МоАlВ. Результаты микроструктурных исследований ОФГ образца в зоне конечного продукта хорошо согласуется с данными РФА (рис. 34).

Таким образом, при послойном горении смеси Мо-Аl-В первичными фазами являются MoO_2 и Al_2O_3 , а МоАlВ выделяется из алюминиевого расплава, насыщенного бором и молибденом. Согласно вышеприведенным наблюдениям, механизм и стадийность структурообразования фазы МоАlВ можно представить в виде феноменологической схемы, приведенной на рисунке 38 [162].

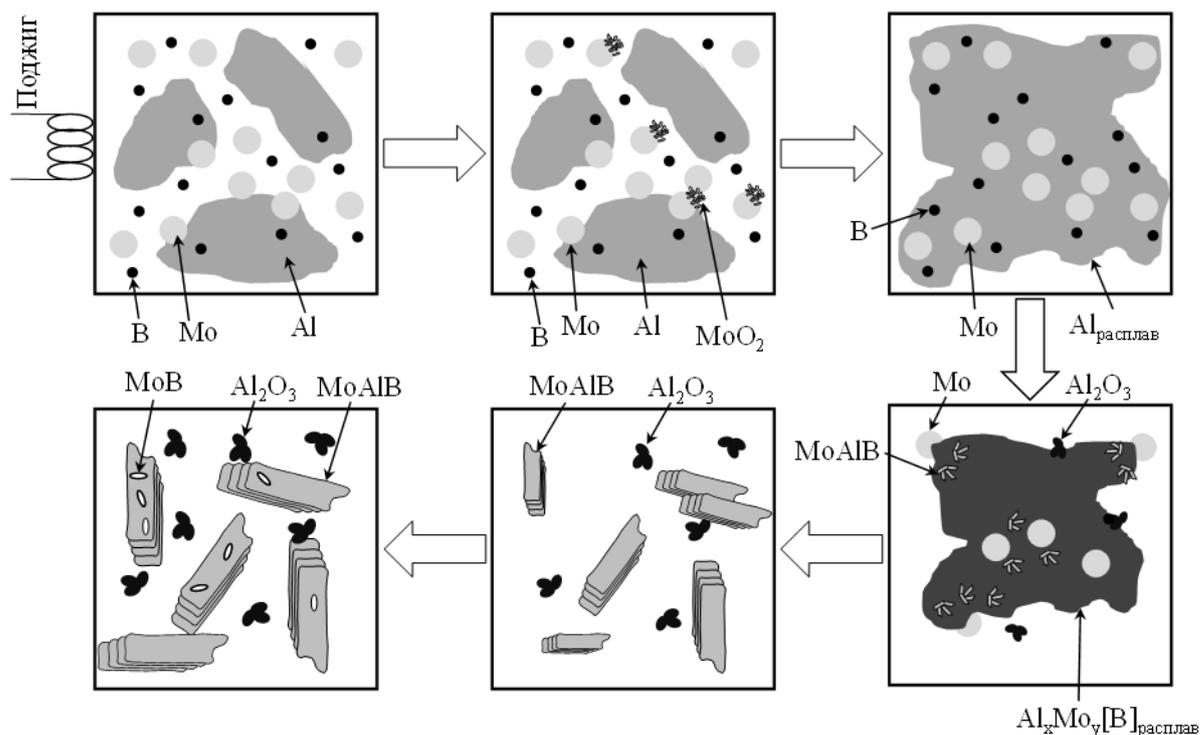


Рисунок 38 – Схематическое изображение стадийности структурно-фазовых превращений в волне горения смеси Мо-Аl-В

3.3.3 Изучение макрокинетических параметров горения при получении МАВ-фазы МоАlВ в режиме объемного горения

Для изучения процесса горения при получении МАВ-фазы МоАlВ в режиме объемного горения реакционные смеси были приготовлены по двум технологиям: в шаровой вращающейся мельнице и в ПЦМ при продолжительности ВЭМО 5 минут (рис. 30). В качестве алюминиевого компонента в смеси применяли порошок марки ПА-4.

Термограммы объемного горения смесей Мо-Аl-В, смешанных в ШВМ и ПЦМ, приведены на рисунке 39. Температурные профили имеют типичный характер: плавный подъем температуры со скоростью ~ 150 °С/мин до температуры самовоспламенения, далее происходит резкий подъем температуры до конечной T_f за счет протекания экзотермических реакций и затем плавное снижение температуры в зоне догорания. Для ШВМ смеси температура самовоспламенения (T_c) близка к температуре плавления алюминия 660 °С, при этом максимальная температура горения составляет 1234 °С. Наличие второго небольшого пика тепловыделения для ШВМ смеси в зоне остывания косвенно свидетельствует о возможной стадийности фазообразования в процессе СВС.

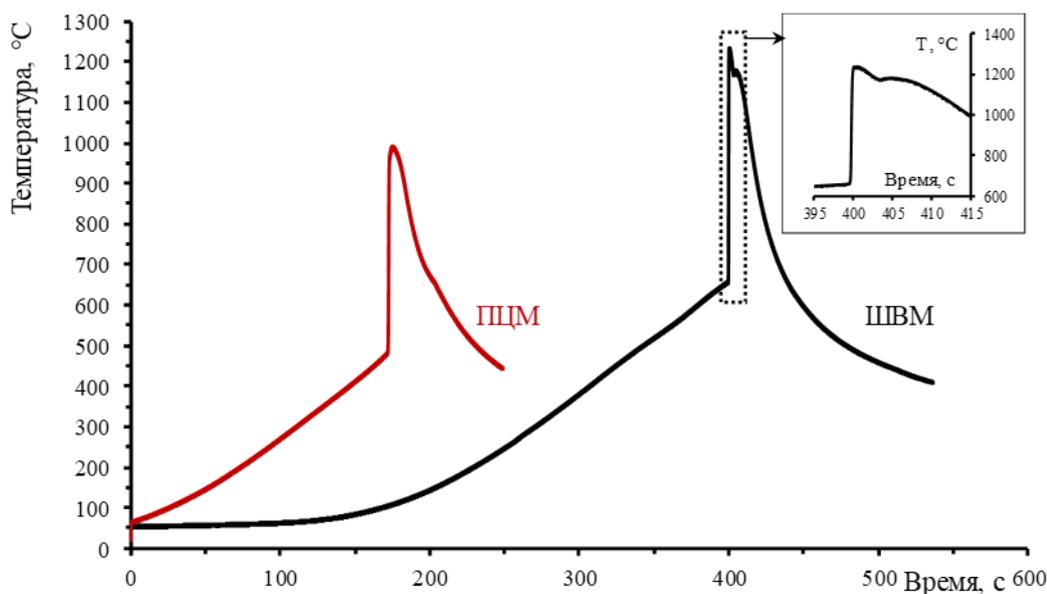


Рисунок 39 – Термограммы объемного горения MoAlB из смесей, приготовленных в ШВМ и ПЦМ

Для смеси, приготовленной в ПЦМ, температура начала реакции, оцениваемая по излому термограммы, составила $T_c = 490$ °С, что ниже, чем при синтезе ШВМ смеси, нагреваемой с аналогичной скоростью (рис. 39). Принципиальное отличие характера взаимодействия после проведения МА в ПЦМ обусловлено рядом взаимосвязанных факторов - дефектностью структуры исходных реагентов и уменьшением масштаба гетерогенности смеси. Происходит реакция между компонентами, которые находятся в неравновесном состоянии, материалу передается дополнительная энергия путем увеличения дефектности его структуры, обеспечивающая повышенную диффузионную активность. Согласно [169] именно существование неравновесных дефектов обуславливает реализацию твердофазного механизма горения механически активированных смесей. Температура начала реакции, таким образом, оказывается ниже, чем при синтезе неактивированной смеси, нагреваемой с такой же скоростью. Максимальная температура горения также оказалась более низкой по сравнению с ШВМ смесью и составила 992 °С. При этом на термограмме отсутствуют дополнительные пики тепловыделения. Похожий результат по снижению температуры начала реакции после МА при объемном горении был получен в системах Fe-Al, Mg-B [170,171].

Исходя из измеренных значений температур горения для ШВМ и ПЦМ смесей, можно сделать вывод, что в волне горения данной смеси может плавиться только алюминий. Поэтому движущей силой процесса горения в системе Mo-Al-B являются

плавление алюминия, его капиллярное растекание по поверхности частиц молибдена и бора и последующее взаимодействие через расплав.

Начало процесса горения МА-смеси при $T_0 = 490$ °С, что на 130 °С ниже температуры плавления алюминия, может свидетельствовать об интенсификации газофазных реакций в результате ВЭМО и увеличения количества адсорбированного кислорода. При этом образование борида MoB возможно по механизму газофазного массопереноса летучих оксидов MoO₃ и B₂O₂ к частицам В и Мо соответственно [165,166,172].

3.3.4 Изучение структуро- и фазообразования при получении МАВ-фазы MoAlB в режиме объемного горения

Дифракционная картина фазообразования в процессе объемного горения смесей Mo-Al-B представлена на рисунке 40. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двухмерного поля в координатах угол – время, а интенсивность линии определяется цветовой гаммой поля. Анализ дифракционного поля показал, что в обоих случаях фазообразование протекает в несколько стадий. В процессе синтеза происходит резкое снижение интенсивности дифракционных линий исходных элементов и смещение их положения в сторону меньших углов, что обусловлено тепловым расширением кристаллической решетки. После исчезновения линий исходных компонентов появляются рефлексы от основной фазы MoAlB, а также промежуточных фаз α -MoB и Mo₃Al₈.

На рисунке 41 приведена 3D-проекция последовательной серии дифрактограмм при объемном горении смеси Mo-Al-B, приготовленной в ШВМ. Изменение интенсивности рентгеновских линий в процессе объемного горения MoAlB позволяет фиксировать временные параметры появления или исчезновения фаз. Временной диапазон рисунка 41 составляет 15 сек, при этом начало фазовых превращений ведется от времени $\tau = 0$ с (на рисунке 40а соответствует времени 24,0 с). Для сравнительного анализа на рисунке 41 приведена дифрактограмма исходной смеси Mo-Al-B после обработки в ШВМ. Интенсивность рентгеновских линий перестает изменяться при $\tau > 8$ с, т.е. все фазовые превращения протекают в течение 8 с от начала первых фазовых изменений. Для более детального анализа стадийности фазообразования на рисунке 42 приведены отдельные дифрактограммы во временном интервале 0-8 с, в угловом диапазоне $2\theta = 30^\circ - 50^\circ$. Цвета линий на рисунках 41 и 42 соответствуют друг другу.

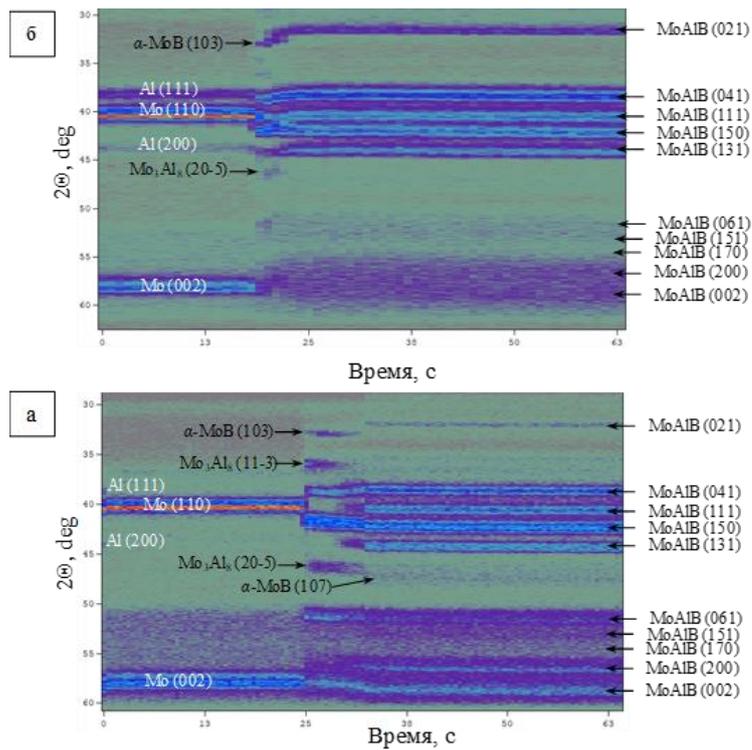


Рисунок 40 – Дифракционная картина фазообразования MoAlB в режиме объемного горения из смеси, приготовленной в ШВМ (а) и ПЦМ (б)

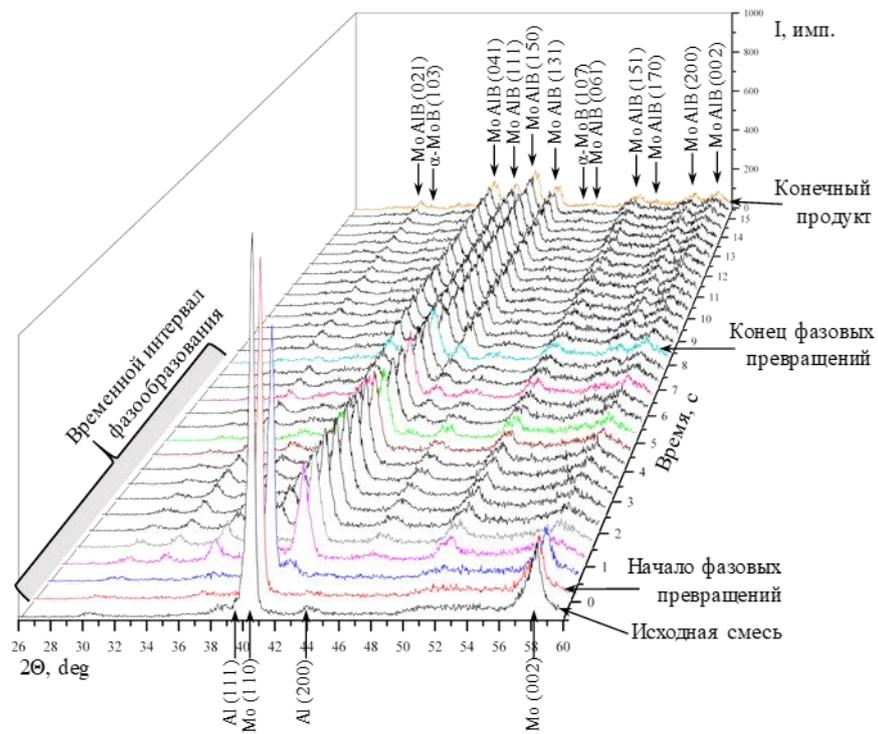


Рисунок 41 – Последовательность дифрактограмм фазообразования при объемном горении смеси Mo-Al-B, приготовленной в ШВМ

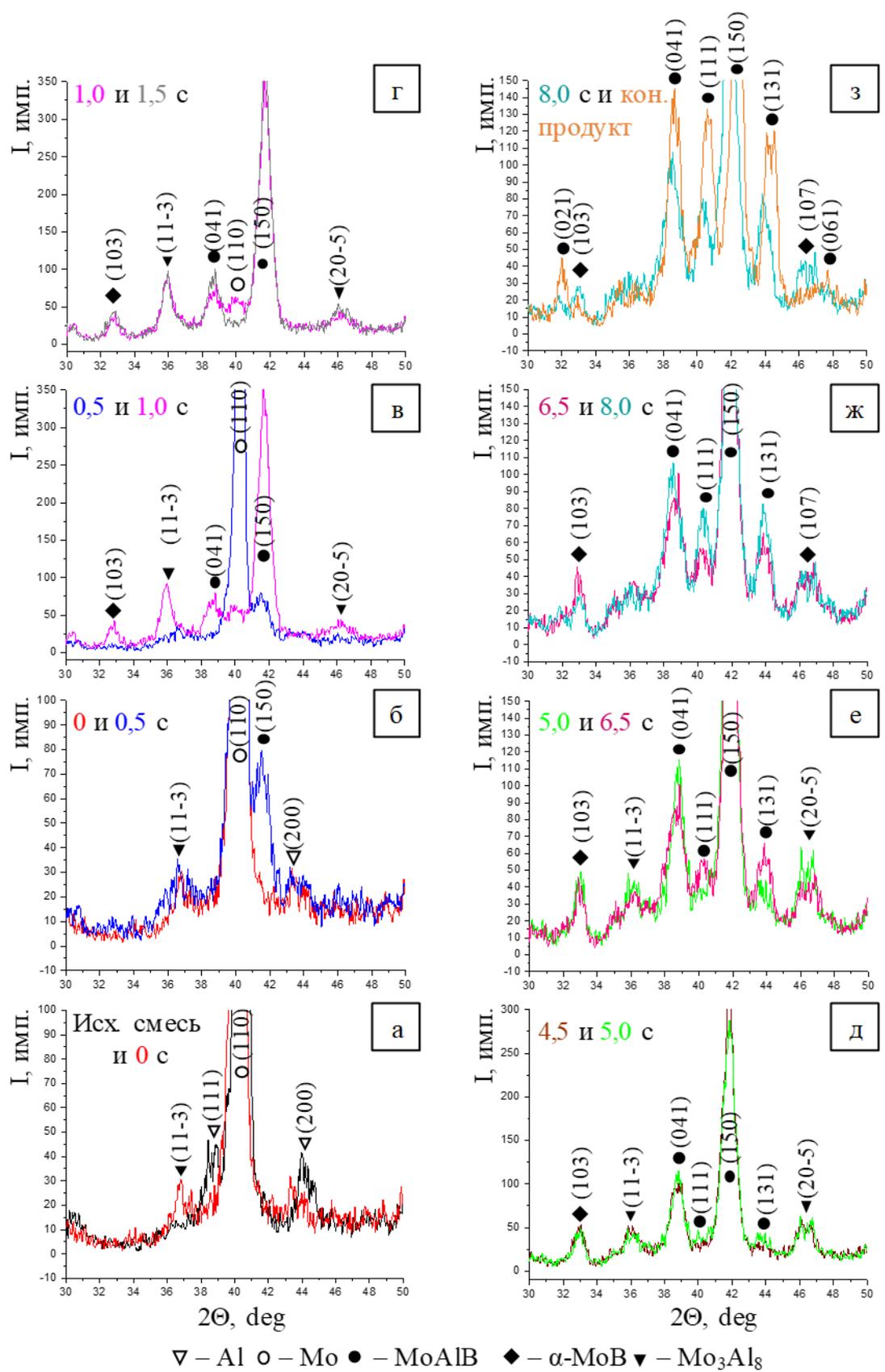
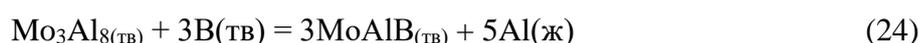


Рисунок 42 – Выборочная последовательность дифрактограмм при нагреве ШВМ смеси

Первыми изменениями в момент инициации объемного горения по сравнению с исходной ШВМ-смесью (рис. 42а) является снижение интенсивности линии Mo (110) с 1400 до 1200 имп. и линий Al (111) и (200), а также появление на дифрактограмме пика интерметаллида Mo_3Al_8 (11). Спустя 0,5 с (рис. 42б) линия Mo (110) продолжает уменьшаться (с 1200 до 900 имп.), появляется первый рефлекс МАВ-фазы MoAlB (150). Интенсивность пика Mo_3Al_8 (11) практически не изменяется, при этом на дифрактограмме еще присутствует рефлекс исходного Al (200). В течение следующей 1,0 с (рис. 42в,г) происходит резкое снижение интенсивности линии Mo (110) до уровня фона (с 900 до 30 имп.), рост интенсивности пика интерметаллида Mo_3Al_8 (11) и появление рефлекса (20), рост интенсивности пика МАВ-фазы MoAlB (150) и появление рефлекса (041), а также образование моноборида молибдена $\alpha\text{-MoB}$ (103). Далее в течение последующих 3,0 с никаких изменений фазового состава не происходит.

Спустя 5,0 с после начала фазовых превращений (рис. 42д) на дифрактограмме появляются рефлексы МАВ-фазы MoAlB (111) и (131). Далее, спустя 1,5 с, (рис. 42е) происходит рост интенсивности линий MoAlB и снижение интенсивности линий интерметаллида Mo_3Al_8 . Уменьшение концентрации промежуточной фазы Mo_3Al_8 свидетельствует об участии в реакции образования конечного продукта по следующим возможным твердофазным реакциям (22), (23) и (24) [107,173]:



В случае протекания реакции (24) Al будет взаимодействовать с промежуточным MoB с образованием МАВ-фазы по реакции (25):



Спустя еще 1,5 с (рис. 42ж), пики интерметаллида Mo_3Al_8 полностью исчезают и на дифрактограмме появляется рефлекс фазы борида $\alpha\text{-MoB}$ (107). К 8,0 с процесс фазообразования завершается (рис. 42з). По мере остывания образца дополнительно появляются линии MoAlB (021) и (061), и все пики смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (бóльших углов).

Подводя итоги, можно выделить следующие стадии фазообразования MoAlB при объемном горении смеси, приготовленной в ШВМ:

- - плавление Al и образование интерметаллида Mo₃Al₈;
- - появление фазы MoAlB, чему соответствует наиболее интенсивный рефлекс (150);
- - образование примесной фазы α-MoB после Mo₃Al₈ и MoAlB;
- - пики Al после начала взаимодействия присутствуют в интервале 0,5-1,0 с, а линии молибдена остаются на протяжении 1,5 с;
- - все фазовые превращения протекают в течение 8 с, причем промежуточный этап составляет около 3 с, при котором не происходит никаких изменений.

На рисунке 43 приведена 3D-проекция последовательной серии дифрактограмм смеси, приготовленной в ПЦМ. Аналогично рисунку 41, начало фазовых превращений ведется от времени $\tau = 0$ с (на рисунке 40б это соответствует времени 19,0 с). Для проведения сравнительного анализа на рисунке 43 приведена дифрактограмма исходной смеси Mo-Al-B после обработки в ПЦМ. В этом случае интенсивность рентгеновских линий перестает изменяться при $\tau > 3,5$ с. На рисунке 44 приведены отдельные дифрактограммы во временном интервале 0-3,5 с, при угловом диапазоне $2\theta=30^\circ-50^\circ$. Цвет дифрактограмм на рисунках 43 и 44 соответствуют друг другу.

В случае объемного горения образца, приготовленного из ПЦМ смеси, процесс фазообразования начинается раньше и протекает заметно быстрее. Аналогично ШВМ смеси первые изменения связаны со снижением интенсивности линий исходных компонентов - Mo (110) с 2000 до 1900 имп. и Al (111), (200) (рис. 43а). При этом образования промежуточных соединений не установлено. Спустя 0,5 с появляется первый рефлекс МАВ-фазы MoAlB (150), линия Mo (110) уменьшается до 1730 имп., при этом интенсивность линий Al практически не изменяется (рис. 43б), что косвенно свидетельствует о первичном твердофазном механизме формирования MoAlB в системе после ВЭМО без образования промежуточных соединений.

Далее к концу первой секунды (рис. 43в) на дифрактограмме можно идентифицировать линии МАВ-фазы MoAlB (021), (041), (150), (131), линии интерметаллида Mo₃Al₈ (11), (20), пик моноборида молибдена MoB (103), а также рефлекс на угле $34,6^\circ$ предположительно от фазы оксида алюминия α-Al₂O₃ (104). Также к данному моменту в системе еще присутствует оставшийся непрореагировавший Mo, интенсивность которого составляет 710 имп.

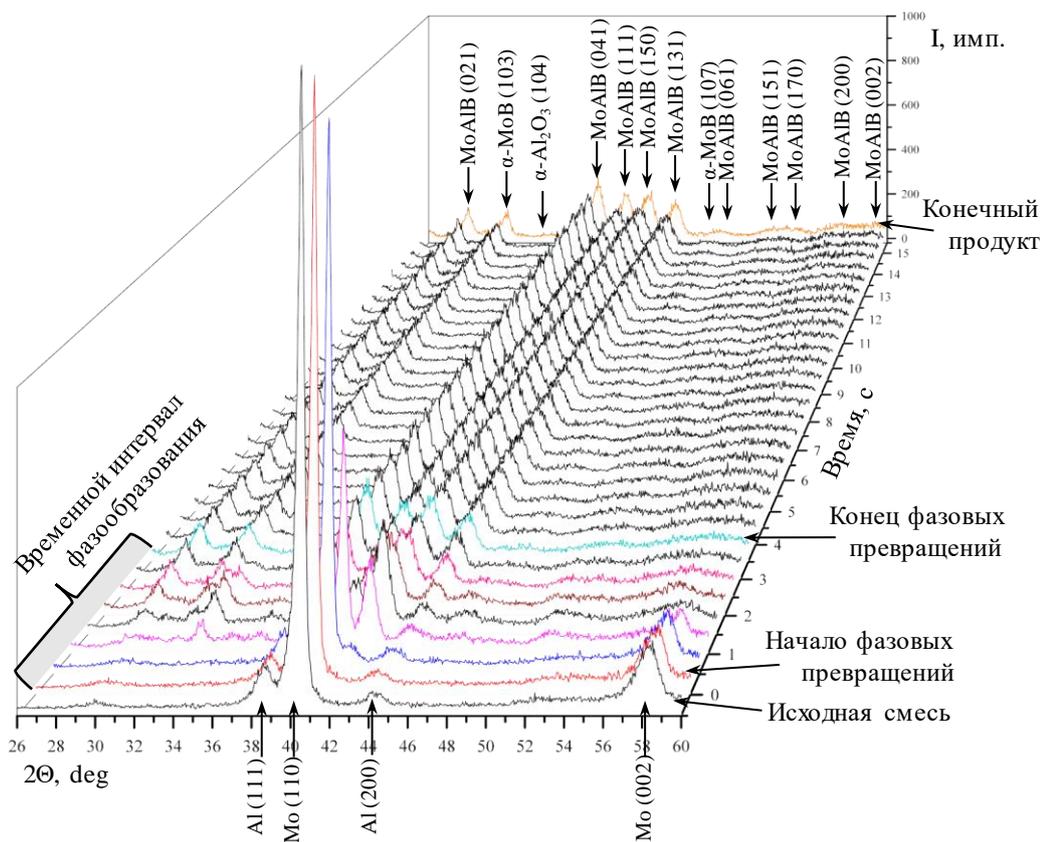


Рисунок 43 – Последовательность дифрактограмм фазообразования при объемном горении смеси Mo-Al-B, приготовленной в ПЦМ

В течение следующей 1,0 с (рис. 43г) происходит резкое снижение интенсивности пика Mo (110) до 200 имп., рост практически всех линий MoAlB и борида MoB, при этом рефлексы интерметаллида Mo_3Al_8 (11), (20) исчезают, что свидетельствует о его участии в формировании MoAlB по реакциям (22) – (24).

Спустя 3,5 с после начала фазовых превращений (рис. 43д), процесс фазообразования завершается, линии борида MoB и рефлекс оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$ (104) становятся практически неразличимы с фоном. На дифрактограмме остаются только пики МАВ-фазы MoAlB (021), (041), (111), (150) и (131). Так же, как и в случае ШВМ смеси, по мере остывания образца все пики конечных продуктов смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (рис. 43е).

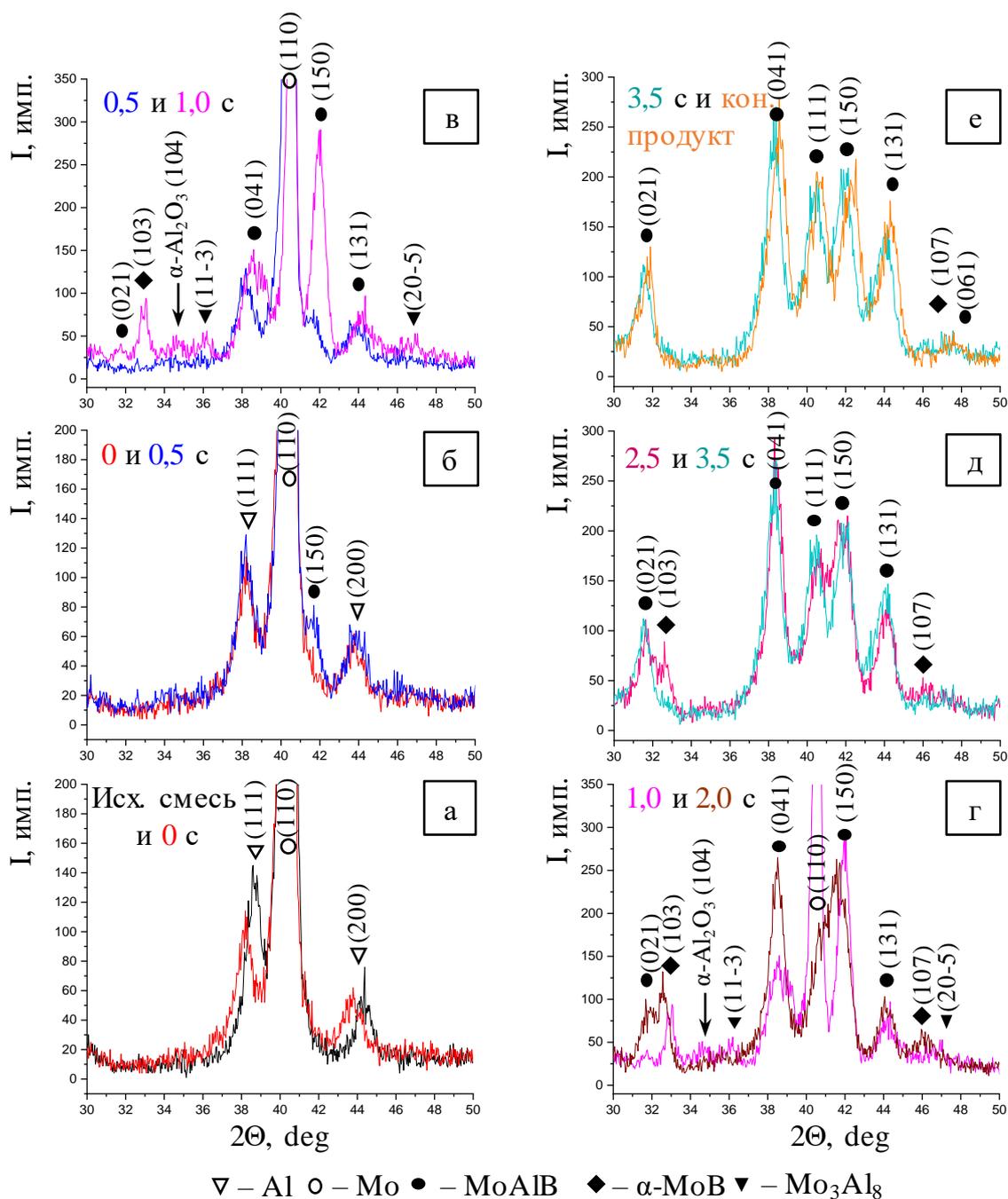


Рисунок 44 – Выборочная последовательность дифрактограмм при нагреве ПЦМ смеси в системе Mo–Al–B

Подводя итоги, можно выделить следующие стадии фазообразования MoAlB из смеси, приготовленной в ПЦМ:

- газофазный массоперенос летучих оксидов MoO₃ и V₂O₅ к частицам B и Mo, хемосорбция и твердофазная реакция образования первичной фазы MoAlB, чему соответствует наиболее интенсивный рефлекс (150);

- формирование всех основных линий МАВ-фазы протекает за 2,5 с;
- одновременное образование примесных фаз MoB и Mo₃Al₈, при этом интерметаллид исчезает в процессе дореагирования;
- пики Al после начала взаимодействия присутствуют в интервале 0,5-1,0 с, а линии молибдена остаются на протяжении 2,0 с;
- все фазовые превращения происходят за 3,5 с.

В таблице 7 и на рисунке 45 приведены результаты РФА продуктов синтеза из ШВМ и ПЦМ смесей. Установлено, что способ приготовления реакционной смеси практически не влияет фазовый состав конечных СВС продуктов.

Таблица 7 – Фазовый состав синтезированных образцов.

Фаза	MoAlB			α -MoB	β -MoB	α -Al ₂ O ₃
Пространственная группа	Cmcm			I4 ₁ /amd	Cmcm	R-3c
Сингония	Орторомбическая			Тетрагональная	Орторомбическая	Гексагональная
Параметры фазы	ω , %	Параметры элементарной ячейки, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³	Доля, %	Доля, %	Доля, %
Образец из ШВМ смеси	95	a = 3,210 b = 13,976 c = 3,102	139,16	3	2	Следы
Образец из ПЦМ смеси	96	a = 3,211 b = 13,978 c = 3,102	139,23	3	-	1

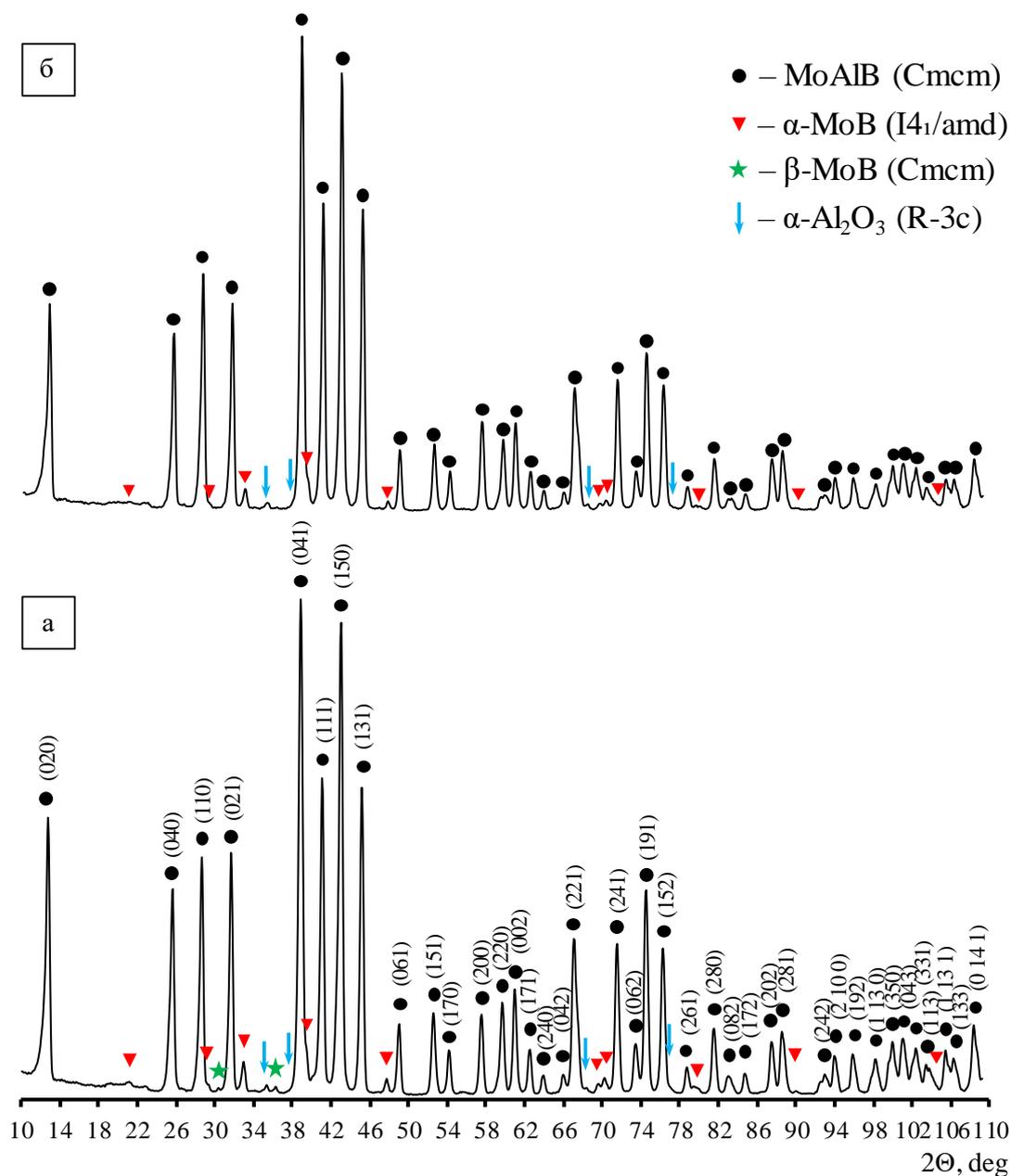


Рисунок 45 – Дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при объемном горении реакционных смесей, приготовленных в ШВМ (а) и при ВЭМО (б)

Основной фазой (95-96 %) является MoAlB с орторомбической решеткой. Параметры элементарной ячейки МАВ-фазы практически не отличаются. Также в продуктах синтеза содержится около 3 % низкотемпературной тетрагональной модификации α -MoB образование которой было зафиксировано методом ДР. Для образца из ШВМ шихты дополнительно зафиксировано наличие 2 % высокотемпературной орторомбической модификации β -MoB. Кроме того, в образцах можно идентифицировать слабые рефлексы для α -Al₂O₃. Сложность точного определения оксида алюминия связано

как с его малым количеством, так и с наложением рефлексов фаз MoAlB и Al_2O_3 .

На рисунке 46 представлена морфология продуктов синтеза, полученных из ШВМ и ПЦМ реакционных смесей. Основной структурной составляющей керамики являются пластинчатые зерна МАВ-фазы состава MoAlB толщиной 0,4 мкм и длиной $\sim 2\div 10$ мкм. При этом образец, полученный из ПЦМ смеси, имеет более мелкозернистую структуру. Темные агломерированные зерна размером до 1 мкм, расположенные в межзеренных порах, являются фазой Al_2O_3 [174].

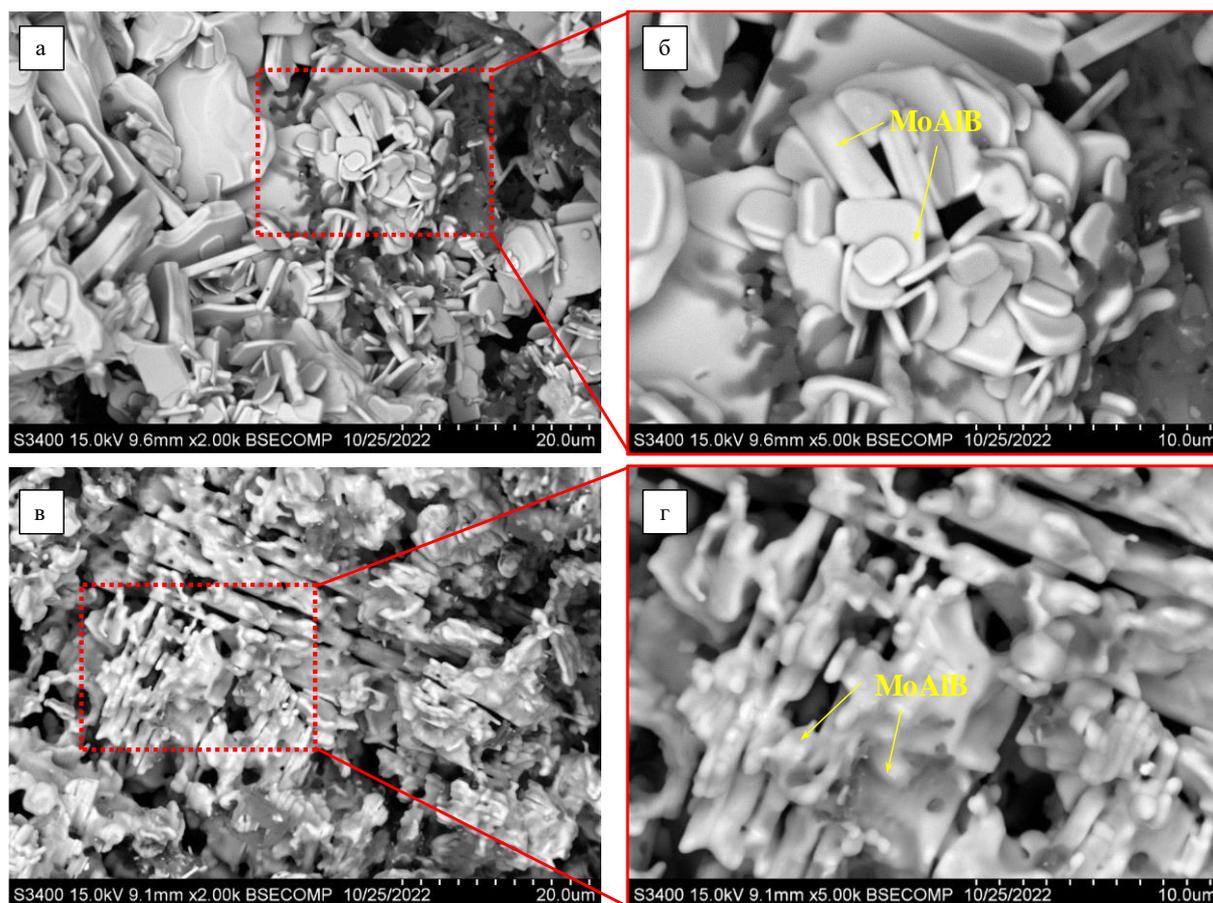


Рисунок 46 – Морфология продуктов синтеза, полученных из смесей после ШВМ (а, б) и ВЭМО 5 минут (в, г)

Полученные данные о стадийности формирования MoAlB хорошо коррелирует с данными работы [54] по *in situ* исследованию механизма синтеза MoAlB из порошков элементов методом нейтронной дифракции. Основными отличиями являются фиксирование в работе [54] стадий образования промежуточной фазы MoAl_{12} , а также высокотемпературной орторомбической модификации β - MoB вместо α - MoB . Данные различия, по-видимому, связаны как с большей глубиной проникновения нейтронов и

возможностью изучать кристаллическую структуру в широком диапазоне углов $2\theta = 15^\circ - 120^\circ$, так и с различной скоростью нагрева проводимых экспериментов: $\sim 5^\circ/\text{мин}$ при нагреве образца в трубчатой печи и $\sim 500^\circ/\text{мин}$ в индукционной печи. В наших экспериментах скорость подъема температура до самовоспламенения составляла $\sim 150^\circ/\text{мин}$.

3.4 Вывод по разделу

С применением баз данных AFLOW и Materials Project построены фазовые диаграммы трехкомпонентной системы Mo-Al-B, из которых следует возможность образования единственного тройного соединения состава MoAlB с орторомбической структурой.

В режиме послыонного горения получена керамика на основе МАВ-фазы MoAlB. С ростом начальной температуры в интервале $T_0 = 25 \div 450^\circ\text{C}$ зависимости $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ близки к линейным, а $T_{\text{г}}$ слабо зависят от T_0 . При T_0 выше 650°C происходит смена механизма горения от послыонного к объемному горению. Движущей силой процесса СВС является растворение молибдена и бора в расплаве алюминия, что подтверждается низким значением энергии активации 152 кДж/моль .

Изучена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смеси Mo-Al-B. Снижение интенсивности линии Mo в зоне прогрева обусловлено образованием из газовой фазы усов MoO₂, а фаза MoAlB образуется из насыщенного бором и молибденом алюминиевого расплава, спустя менее 2 с после начала фазовых изменений. Субмикронные дисперсные выделения моноборида молибдена MoB внутри зерен MoAlB формируются в зоне дореагирования в результате окисления связанного алюминия.

Исследовано влияние способа приготовления реакционной смеси Mo-Al-B на параметры горения МАВ-фазы MoAlB при объемном горении. Применение ВЭМО способствует снижению температуры инициации процесса СВС с 660°C до 490°C вследствие увеличения дефектности структуры исходных реагентов и уменьшения масштаба гетерогенности смеси.

Изучена стадийность фазообразования при объемном горении реакционных смесей Mo-Al-B, приготовленных в ШВМ и ПЦМ. В обоих случаях во фронте горения установлено образование промежуточных соединений $\alpha\text{-MoB}$ и Mo_3Al_8 , которая впоследствии полностью расходуется на образование МАВ-фазы. Установлено, что для

ШВМ смеси образование МАВ-фазы происходит после плавления Al и образования интерметаллида Mo_3Al_8 . Для ПЦМ смеси начальный этап взаимодействия начинается с прямой твердофазной реакции образования MoAl_5 . Исследования показали, что фазовые превращения происходят за ~ 8 с для ШВМ смеси и $\sim 3,5$ с для ПЦМ смеси.

Раздел 4. ОСОБЕННОСТИ ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ СВС МАВ-ФАЗЫ Fe_2AlB_2

4.1 Проведение термодинамических расчетов в системе 2Fe-Al-2B

С помощью теоретических расчетов проведена оценка термодинамической стабильности фаз в системе Fe–Al–B и параметров кристаллической решетки эквиатомного соединения Fe_2AlB_2 . Фазовая диаграмма тройной системы Fe–Al–B, построенная по базе данных AFLOW, приведена на рисунке 47. Цветом показана энергия образования соответствующих фаз из элементов – синие области соответствуют фазам с наиболее отрицательной энергией образования. В системе предсказано образование одной тройной фазы – Fe_2AlB_2 , а также ряда простых боридов (FeB , Fe_2B , AlB_2) и интерметаллидов (Al_3Fe , Al_2Fe , AlFe , AlFe_2 , AlFe_3). Видно, что фаза Fe_2AlB_2 находится в следующих трехфазных равновесиях: Al_3Fe – AlB_2 – Fe_2AlB_2 , AlB_2 – B – Fe_2AlB_2 , B – Fe – Fe_2AlB_2 , Fe_2AlB_2 – FeB – Fe_2B , AlFe – Fe_2AlB_2 – Fe_2B , Al_2Fe – Fe_2AlB_2 – AlFe и Al_3Fe – Fe_2AlB_2 – Al_2Fe [175].

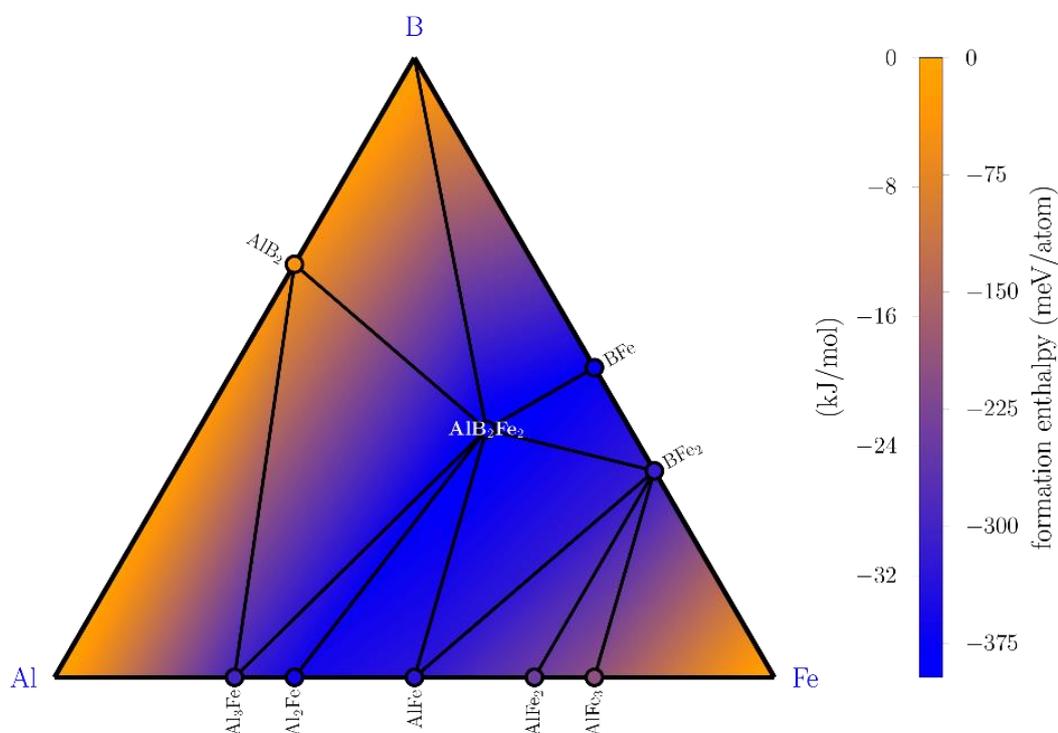


Рисунок 47 – Фазовая диаграмма системы Fe–Al–B по данным AFLOW при температуре 0 К

Диаграммы химических потенциалов, построенные на основе базы данных Materials Project для интервала 300-1400 К, приведены на рисунке 48. Влияние температуры оценивалось с использованием методологии аппроксимации конечной температуры. На диаграммах отмечены области стабильности отдельных фаз – ширина интервала потенциалов отдельных элементов соответствует вариациям концентрации и фугитивности элементов. Данные Materials Project показывают, что в системе при 300 К помимо Fe_2AlB_2 также присутствует ряд стабильных интерметаллидов ($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, FeAl , Fe_3Al) и боридов (FeB_2 , FeB , Fe_2B , $\text{Al}_{23}\text{B}_{50}$). Следует отметить, что в отличие от данных AFLOW, данные Materials Project показывают, что наиболее стабильным боридом является $\text{Al}_{23}\text{B}_{50}$, а не AlB_2 (он предсказан метастабильным во всем интервале температур). Расчеты показали, что область термодинамической стабильности фазы Fe_2AlB_2 (окрашена зеленым цветом на рисунке 48) расширяется с ростом температуры. При $T = 800$ К образуется фаза FeB_4 , а при $T = 1400$ К - область существования Fe_2B_7 , при этом исчезают области Fe_2B и AlFe_3 [175].

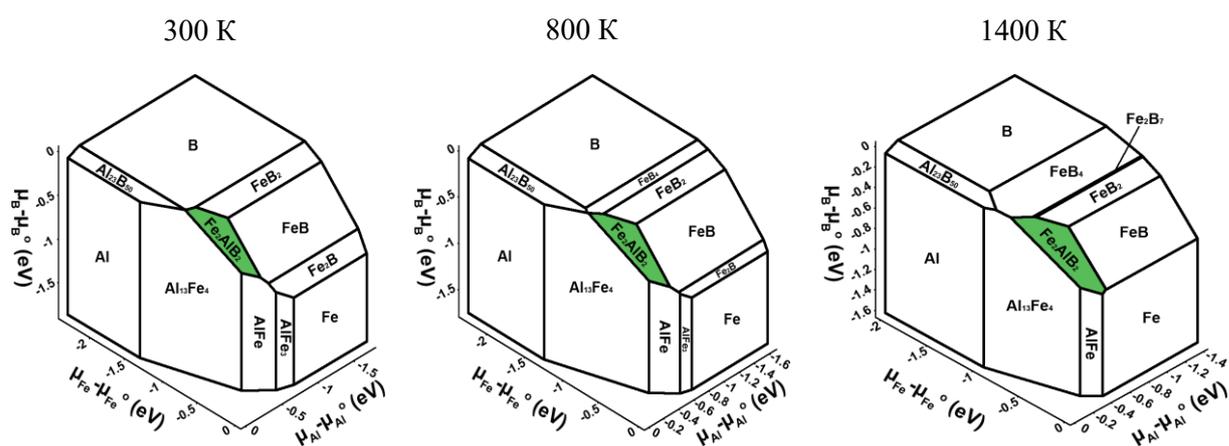


Рисунок 48 – Фазовые диаграммы химического потенциала системы Fe–Al–B по данным Materials Project при температурах 300, 800 и 1400 К.

Кристаллическая структура тройного борида Fe_2AlB_2 , построенная по базе данных Materials Project, приведена на рисунке 49. Энергия образования фазы составляет – 0,390 эВ/атом. Фаза является стабильной до 1510 К, обладает небольшой областью гомогенности и орторомбической сингонией. Трехмерная структура имеет следующие параметры решетки: $a = 2,89 \text{ \AA}$, $b = 10,93 \text{ \AA}$ и $c = 2,86 \text{ \AA}$; объем элементарной ячейки – $90,34 \text{ \AA}^3$. Данная фаза является ферромагнетиком с эффектом намагниченности в отсутствии внешнего магнитного поля (при температуре ниже точки Кюри). Квантово-механические расчеты позволили определить свойства монокристалла Fe_2AlB_2 : модуль

сдвига – 138 ГПа, объемный модуль упругости – 203 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,24.

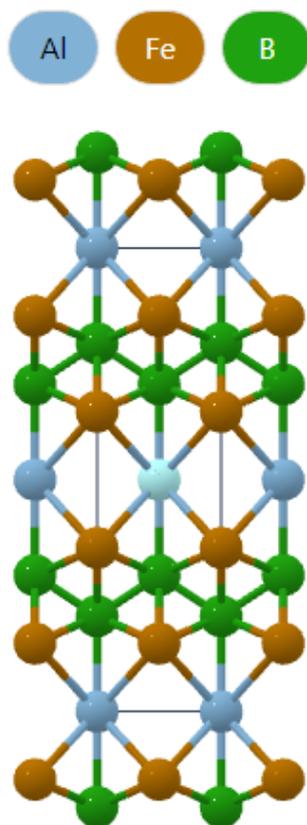


Рисунок 49 – Кристаллическая структура соединения Fe_2AlB_2

4.2 Влияние способа приготовления реакционной смеси 2Fe-Al-2B и избытка алюминия на состав продуктов синтеза

Для исследования влияния способа приготовления реакционных смесей на фазовый состав и структуру продуктов синтеза, полученных методом СВС в режиме послойного горения, элементные порошки смешивали по двум технологиям: в ШВМ и в ПЦМ.

На рисунке 50 приведены рентгенограммы реакционных смесей, использованных для получения керамических порошков на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 . По результатам РСФА ВЭМО смесей продолжительностью менее 10 минут не изменяет фазовый состав смеси и не приводит к образованию продуктов механохимического синтеза. При увеличении времени ВЭМО не происходит существенного уширения рефлексов исходных реагентов.

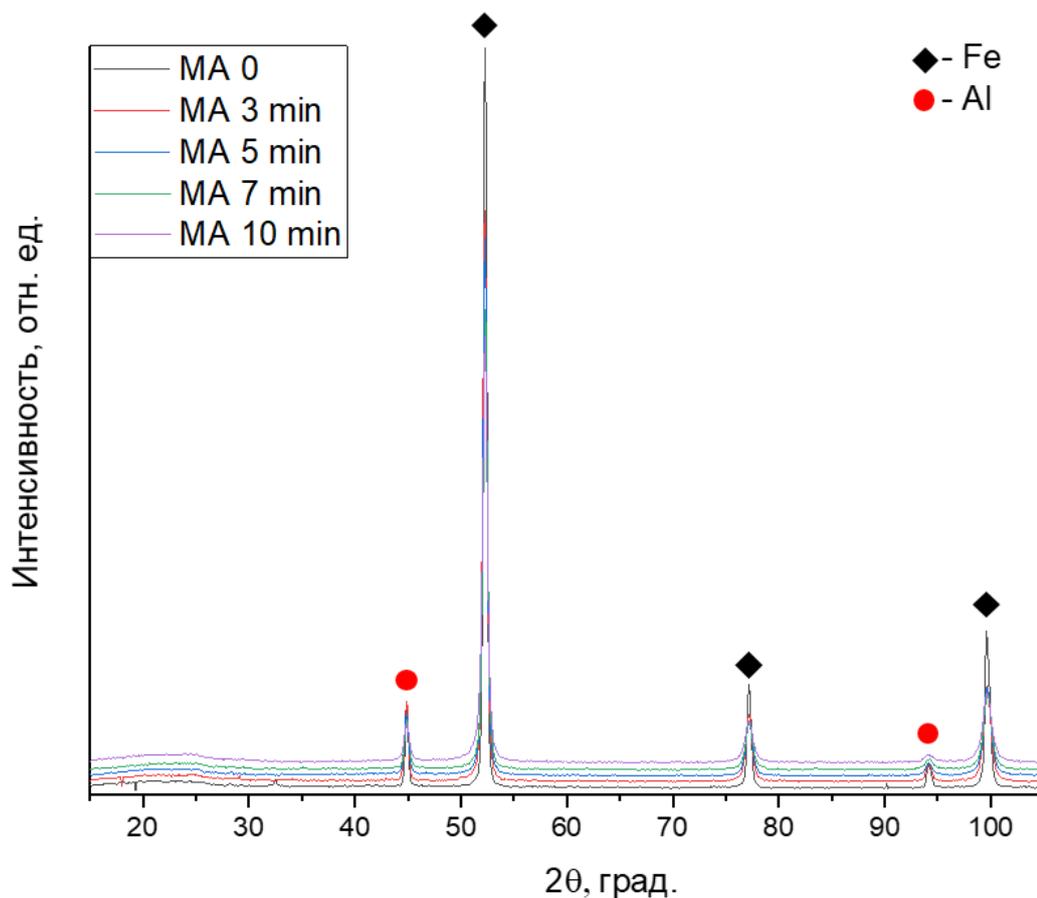


Рисунок 50 – Дифрактограмма реакционных смесей, рассчитанных на образование МАВ-фазы Fe_2AlB_2

Все дифрактограммы содержат линии Al (111) и (311); пики под углами $52,3^\circ$, $77,2^\circ$ и $99,6^\circ$ являются суперпозицией пиков Fe 110 / Al 200, Fe 200 / Al 220 и Fe 211 / Al 222 соответственно. Известно, что Al легко растворяется в решётке α -Fe. Максимальная растворимость Al в α -Fe увеличивается с 11 до 28 мас.% в зависимости от температуры [176]. Бор существует в аморфном состоянии, о чём свидетельствует гало при $2\theta \sim 23^\circ$.

Структура и морфология частиц реакционных смесей, полученных в ШВМ и при ВЭМО представлена на рисунке 51. Частицы порошка Fe показаны светло-серыми областями; частицы Al — серыми областями; высокодисперсные частицы B находятся в чёрной заливке поперечного сечения, выполненной из углеродсодержащего полимера, и плохо различимы в режиме обратно рассеянных электронов.

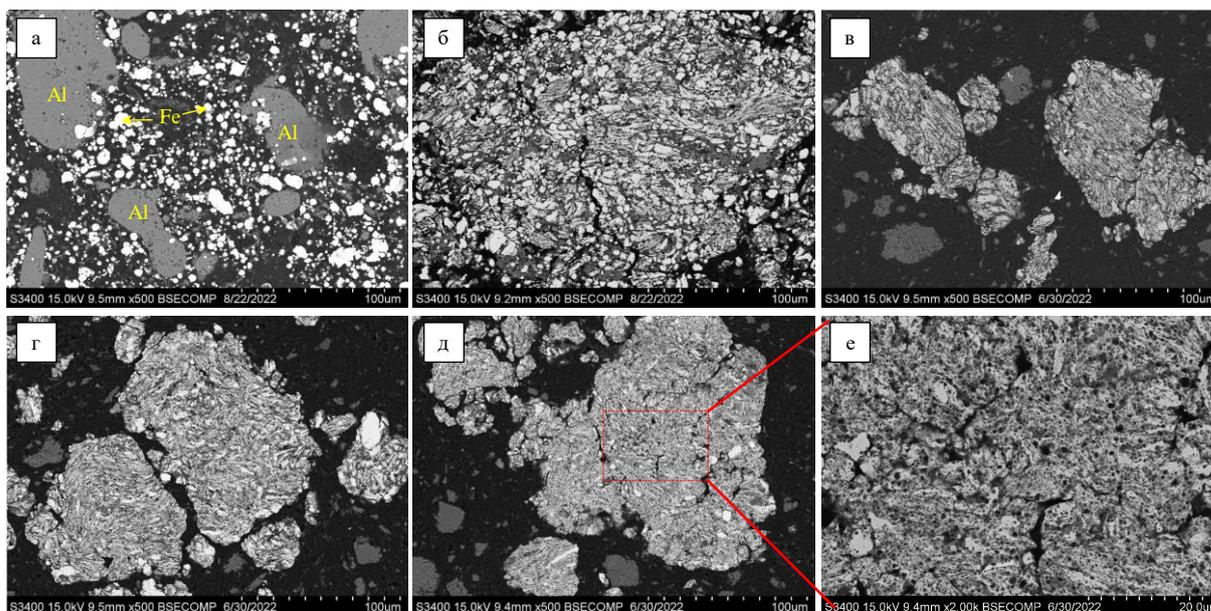


Рисунок 51 – Микроструктура реакционных смесей, полученных в ШВМ (а) и при ВЭМО 3 (б), 5 (в), 7 (г) и 10 (д, е) мин

Обработка порошка в ШВМ обеспечила перемешивание исходных реагентов, практически не изменяя форму и размеры частиц (рис. 51а). После 3 минут МА в результате соударений с размольными телами происходит сплющивание частиц Fe, измельчение частиц Al и распределение мелких частиц бора (рис. 51б). Дальнейшее механическое активирование в планетарной мельнице приводит к существенному изменению размеров и морфологии частиц. Увеличение реакционной поверхности и накопление дефектов структуры МА-шихты приводит к снижению масштаба гетерогенности и образованию композиционных гранул с характерной слоистой структурой. Происходит сплавление порошковых частиц, формируются агломераты, представляющие собой композиционные частицы размером 20 – 100 мкм, в которых наблюдается гомогенное распределение компонентов Fe, Al и B с включениями отдельных частиц железа размером до 10 мкм. Видно, что увеличение времени МА с 5 до 10 минут практически не повлияло на структуру МА смесей (рис. 51 в-е)

Результаты возможности реализации процесса СВС в данных смесях представлены в таблице 8. Процесс горения в реакционных смесях, приготовленных в ШВМ и после ВЭМО в течение 3 и 5 мин, инициировать не удалось. Более продолжительная обработка в ПЦМ в течение 7 мин позволило реализовать процесс в автоколебательном режиме горения, а при 10 минутах ВЭМО – в порошковом брикете реализуется стационарный режим горения. Таким образом, высокоэнергетическая обработка реакционных смесей

снимает кинетические затруднения и повышает общую энергию системы, создавая условия для горения в стационарном режиме. В качестве оптимального времени ВЭМО было выбрана продолжительность обработки в течение 10 минут и дальнейшие эксперименты проводились на смесях, полученных по данной технологии.

Таблица 8 – Влияние способа обработки реакционной смеси на характер горения.

Способ обработки	Продолжительность обработки, мин	Режим горения
ШВМ	480	Не горит
ВЭМО	3	Не горит
	5	Не горит
	7	Автоколебательный
	10	Стационарный

В таблице 9 приведено влияние избытка Al (0 – 4,8 %) на фазовый состав продуктов синтеза, полученных из реакционной смеси $2\text{Fe} + x\text{Al} + 2\text{B}$ после 10 минут ВЭМО. Основной фазой во всех образцах является МАВ-фаза Fe_2AlB_2 с орторомбической базоцентрированной кристаллической решеткой. Существенного отличия в периодах кристаллической решетки МАВ-фазы в зависимости от избытка Al не наблюдается.

Таблица 9 – Влияние избытка Al на фазовый состав продуктов синтеза.

№	Избыток Al, %	Расчетный состав	Массовая содержание фазы по результатам РФА, %	Параметры решетки Fe_2AlB_2 , Å
1	0,00	Fe_2AlB_2	Fe_2AlB_2 – 93,0 FeB – 7,0	$a = 2,919$ $b = 11,032$ $c = 2,872$
2	1,66	$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,1}\text{B}_2$	Fe_2AlB_2 – 96,4 FeB – 3,6	$a = 2,918$ $b = 11,037$ $c = 2,872$
3	2,00	$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,12}\text{B}_2$	Fe_2AlB_2 – 98,6 FeB – 1,4	$a = 2,918$ $b = 11,034$ $c = 2,871$
4	3,26	$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,2}\text{B}_2$	Fe_2AlB_2 – 95,9 FeB – 0,8 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ – 3,3	$a = 2,921$ $b = 11,038$ $c = 2,870$
5	4,80	$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,3}\text{B}_2$	Fe_2AlB_2 – 94,9 FeB – 0,5 $\text{Fe}_3\text{Al}_{13}$ – 4,6	$a = 2,923$ $b = 11,036$ $c = 2,868$

Помимо МАВ-фазы Fe_2AlB_2 в СВС продуктах присутствует небольшое количество борида в виде FeB с аналогичной орторомбической кристаллической решеткой и интерметаллида $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ с моноклинной кристаллической структурой. Введение сверхстехиометрического избытка Al в количестве от 0 % до 4,8 % приводит к уменьшению содержания моноборида FeB и увеличению содержания интерметаллида $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$. Максимум содержания целевой фазы Fe_2AlB_2 98,6 % приходится на состав с избытком Al 2 %, что соответствует расчетному составу МАВ-фазы $\text{Fe}_2\text{Al}_{1,12}\text{B}_2$.

На рисунке 52 приведена дифрактограмма продуктов синтеза, полученных из смеси, подвергнутой ВЭМО в течение 10 минут, с введенным 2 % избытком алюминия от стехиометрии.

Дальнейшие исследования выполнялись с применением реакционной смеси элементарных порошков, зашихтованных с расчетным 2 % избытком Al от стехиометрии и приготовленных в ПЦМ при продолжительности ВЭМО 10 минут

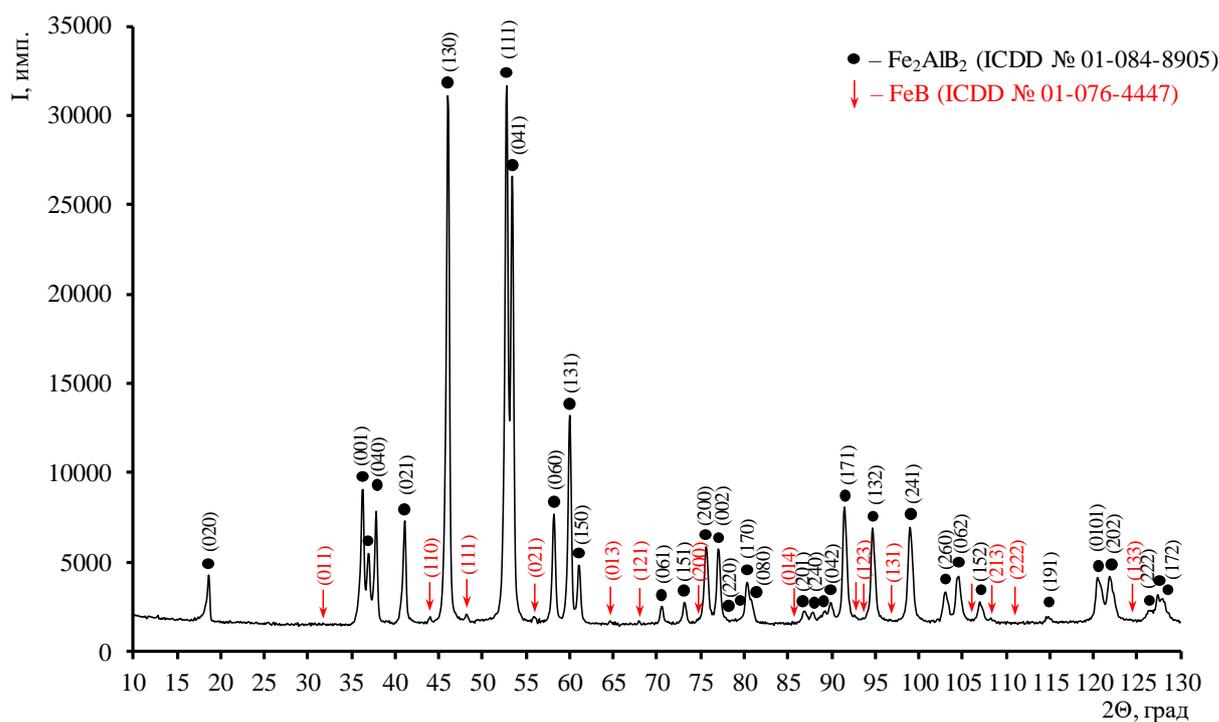


Рисунок 52 – Дифрактограмма продуктов синтеза системы 2Fe–Al–2B

4.3 Исследование макрокинетических параметров горения смесей 2Fe–Al–2B

Реакционная способность ВЭМО смесей была изучена с помощью высокопроизводительной калориметрии. На рисунке 53 показаны две кривые

тепловыделения, зарегистрированные для смесей после 7 и 10 минутной ВЭМО. Количество тепла (Q), выделенного при сгорании данных смесей, составило 684 и 712 Дж/г соответственно. Функцию скорости тепловыделения (Φ) определяли как тангенс угла ($\text{tg}\alpha$) наклона касательной, в соответствии с процедурой, описанной в работах [105,169]. Установлено, что увеличение времени ВЭМО с 7 до 10 минут способствует увеличению Φ с 2,9 до 3,8 Дж/(г×мин). Следует отметить, что фазовый анализ продуктов горения после высокопроизводительной калориметрии выявил образование 98 % МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , что указывает на то, что стадии сгорания и фазообразования происходят полностью в установке БКС. Таким образом, значения Q и Φ увеличиваются с продолжительностью ВЭМО, что свидетельствует об увеличении общей энергии системы за счет накопления макро- и микродефектов, а также уменьшении кинетического сопротивления и более высокой степени превращения.

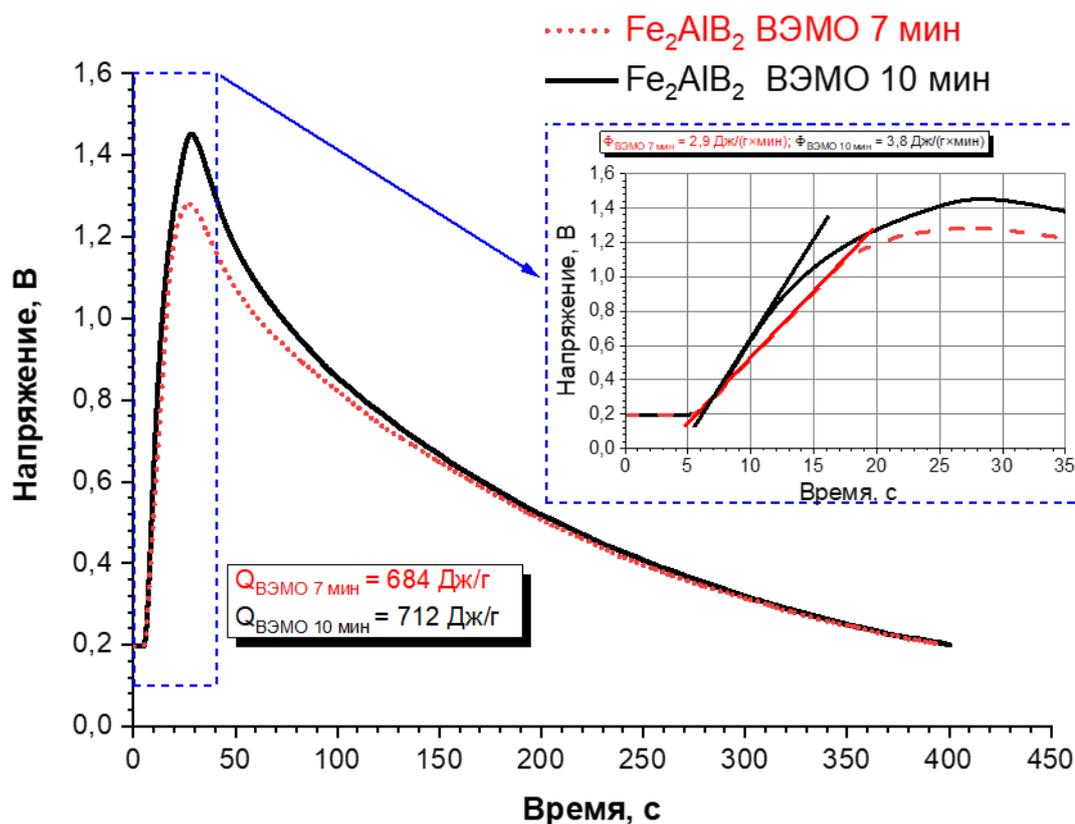


Рисунок 53 – Зависимости количества и скорости тепловыделений при сгорании реакционных смесей 2Fe-Al-2B, полученных при ВЭМО 7 (красная пунктирная линия) и 10 (черная сплошная линия) мин

На рисунке 54 приведена термограмма послойного горения ВЭМО смеси (10 мин). Температурный профиль имеет типичный для стационарного процесса вид: резкий подъем температуры от T_0 до T_T , а в зоне догорания ее значение плавно снижается.

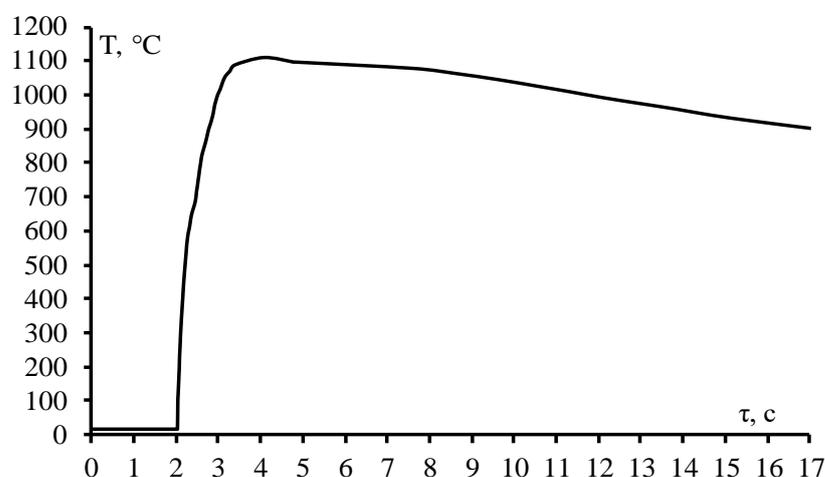


Рисунок 54 – Температурный профиль волны горения смеси 2Fe-Al-2В при $T_0 = 20$ °С, полученной после 10 минут ВЭМО

В таблице 10 приведены экспериментальные значения T_T и U_T в зависимости от начальной температуры T_0 . Предварительный нагрев смеси повышает температуру и скорость горения. При температуре инициации процесса горения выше 210 °С смесь самовоспламенялась, и горение переходило из послойного в режим объемного горения. Таким образом, объемное горение начинается до достижения температуры плавления Al ($T_{пл}^{Al} = 660$ °С). Аналогичный эффект ВЭМО на снижение температуры начала горения был зафиксирован в работах [177,178] для других низкоэкзотермических смесей, Fe–Al и Nb–Al.

Таблица 10 – Экспериментальные значения T_T и U_T при различной начальной температуре T_0 реакционной смеси, полученной после 10 минут ВЭМО.

T_0 , °С	Температура горения, °С	Скорость горения, см/с
20	1110	0,37
175	1197	1,0
210	1220	–
	Самовоспламенение	

Анализ значений T_T позволяет предположить, что в волне горения смеси Fe–Al–В плавится только алюминий. Таким образом, движущими силами горения являются плавление Al, капиллярное растекание расплава, смачивание поверхности частиц железа

и бора, реакционная диффузия (растворение Fe и В в расплаве) и химическое взаимодействие между компонентами.

4.4 Исследование стадийности фазообразования в волне горения смеси 2Fe-Al-2В

Для установления стадийности фазообразования в волне горения был проведен анализ с помощью динамической (времяразрешающей) рентгенографии. На рисунке 55 показаны отдельные сечения, представляющие собой единичные дифракционные спектры с экспозицией 0,25 с. Отсчет ведется от условной нулевой точки ($\tau = 0,0$ с), за которую принят последний кадр перед началом фазовых трансформаций (рис. 55а).

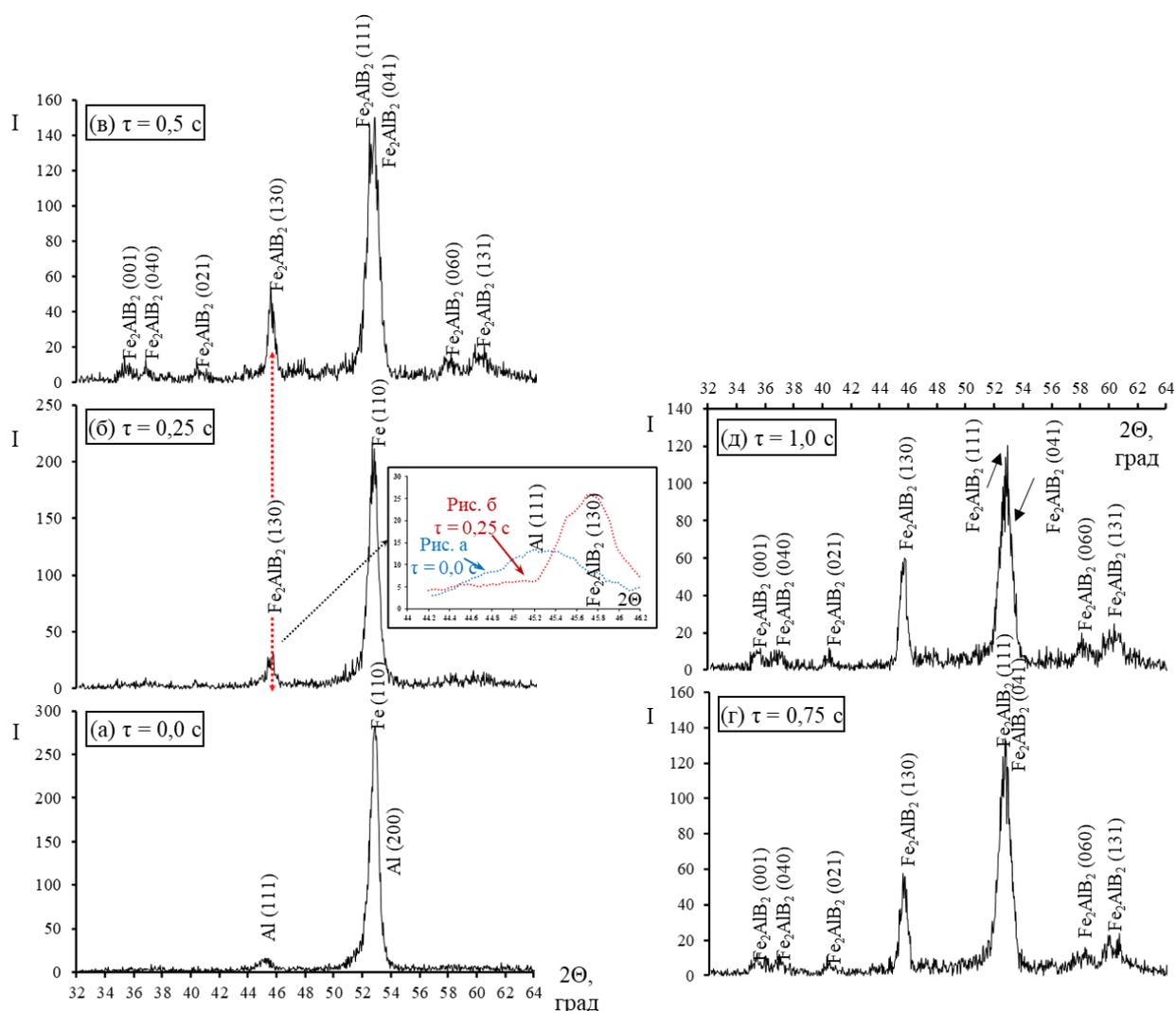


Рисунок 55 – Рентгеновские спектры времяразрешающей дифрактографии процесса горения ВЭМО 10 мин смеси 2Fe-Al-2В

Непосредственно после прохождения фронта горения через $\tau = 0,25$ с (рис. 55б) на

дифрактограмме исчезает пик Al (111) и уменьшается интенсивность суммарного пика от Fe (110) и Al (200) с 283 до 211 ед. При этом появляется первая наиболее сильная линия МАВ-фазы Fe_2AlB_2 (130). Сопоставляя данные ДР с результатами закалки фронта горения можно предположить, что пик на угле $52,8^\circ$ соответствует непрореагировавшему железу.

Спустя 0,5 с после начала анализа на рентгенограмме не остается следов исходных реагентов (рис. 55в). К данному времени интенсивность линии Fe 110 падает до 150 ед. и происходит расщепление данного пика на два. К этому времени наиболее интенсивный пик соответствует второй и третьей по интенсивности линиям МАВ-фазы Fe_2AlB_2 (111) и (041) соответственно [175].

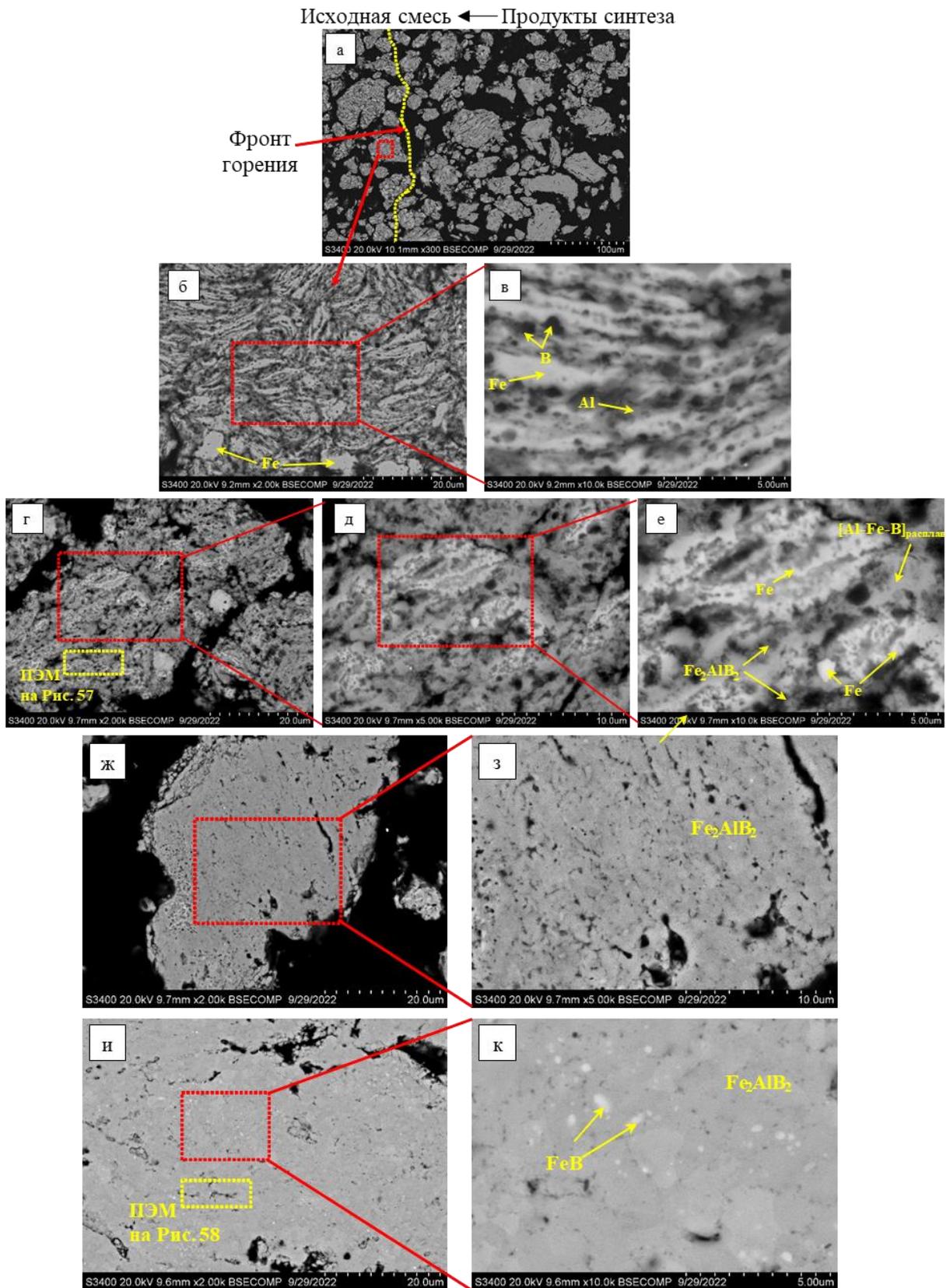
В зоне конечных продуктов все образовавшиеся пики Fe_2AlB_2 смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (бóльших углов) по мере остывания образца (рис. 55г,д). Фазу бориды железа FeB, идентифицированную методом РФА в составе конечного СВС-продукта (рис. 52) методом ДР обнаружить не удалось по причине его малого количества и линии практически неразличимы с фоном.

Полученные данные свидетельствуют о том, что характерное время химического превращения существенно меньше 0,25 с и фаза Fe_2AlB_2 образуется из расплава без образования промежуточных фаз по аналогии с системой Mo-Al-B при послойном горении.

4.5 Изучение эволюции структуры в волне горения смеси 2Fe-Al-2B

Микроструктуры ОФГ, снятые на различных участках закаленного фронта, приведены на рисунке 56. На общем плане обозначена линия фронта горения (рис. 56а). Слева от этой линии расположена зона с непрореагировавшими частицами исходных реагентов, состоящая из слоистых композиционных гранул (рис. 56в) и отдельно встречающихся частиц Fe. Справа от фронта горения расположена зона горения.

При исследовании зоны горения можно отметить, что размер и форма образовавшихся областей расплава практически совпадают с размером и формой исходных композитных слоистых частиц. Близость размеров порошковых гранул реакционной смеси и частиц закаленных участков в волне горения указывает на то, что образование алюминиевого расплава, капиллярная пропитка смеси Fe + B и структурирование продукта локализованы в пределах реакционной ячейки – гранулы.

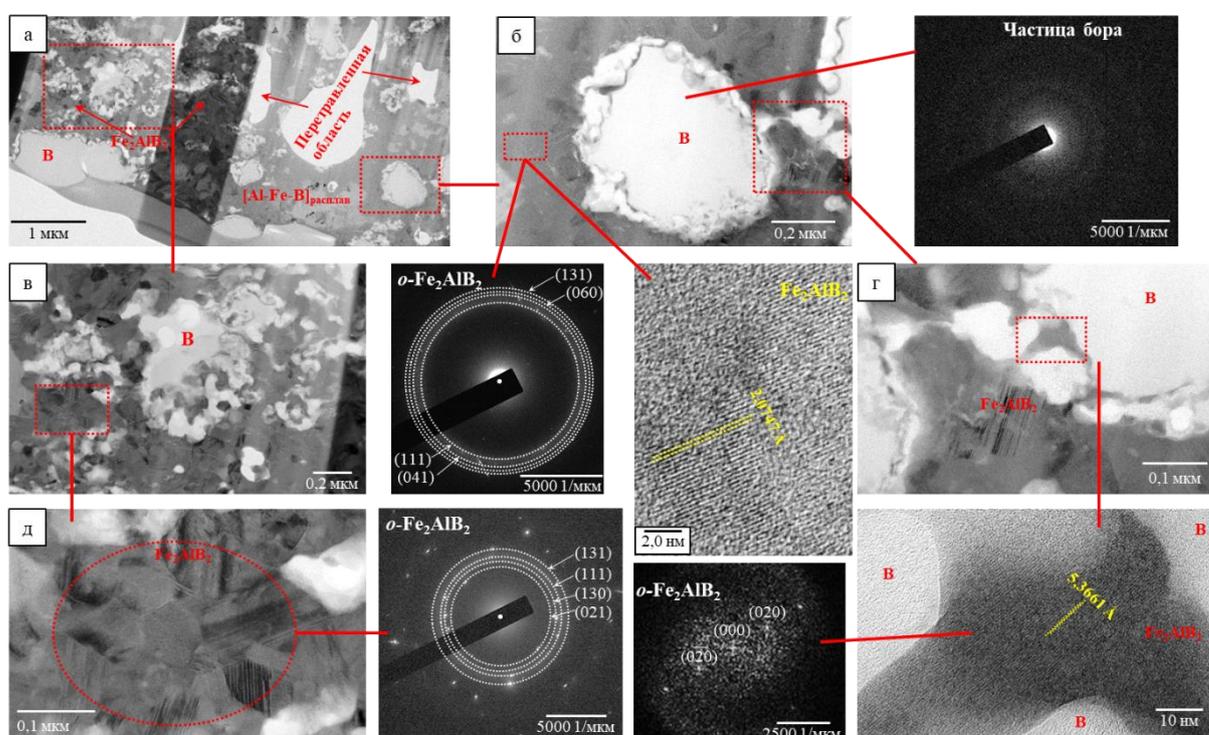


а – общий вид; б, в – зона прогрева; г-е – зона горения; ж, з – зона догорания и структурообразования; и, к – зона конечных продуктов синтеза

Рисунок 56 – СЭМ изображение образца с остановленным фронтом горения (ОФГ), полученного из смеси после 10 минут ВЭМО

После плавления алюминия происходит реакционная диффузия бора и железа в расплав, насыщение расплава и последующая кристаллизация фазы Fe_2AlB_2 (рис. 56г-е). На остановленном фронте в зоне горения (рис. 56е) можно наблюдать закристаллизовавшийся борсодержащий расплав Al-Fe-B , в котором происходит нуклеация зерен Fe_2AlB_2 [175].

На рисунке 57 приведены ПЭМ-изображения ламели, изготовленной из участка ОФГ в зоне горения (место указано на рисунке 57г). Данная область закаленного образца представляет собой борсодержащую металлическую матрицу Al-Fe-B с зернами фазы Fe_2AlB_2 и не прореагировавшими частицами бора на различных стадиях растворения (рис. 57а).



а – общий вид микроструктуры; б, в – реагирующие частицы бора; г – область, содержащая частицы В и зерна Fe_2AlB_2 ; д – кристаллиты Fe_2AlB_2

Рисунок 57 – ПЭМ-изображение ламели в зоне горения образца ОФГ

На рисунке 57б представлена частица бора размером $\sim 0,6$ мкм, на периферии которой присутствуют продукты взаимодействия расплава с аморфным бором. Снятая с данной области дифракция имеет кольцевой характер, что указывает на захват проходящим пучком электронов большого количества хаотично ориентированных нанокристаллитов фазы Fe_2AlB_2 . Кристаллиты МАВ-фазы зарождаются из

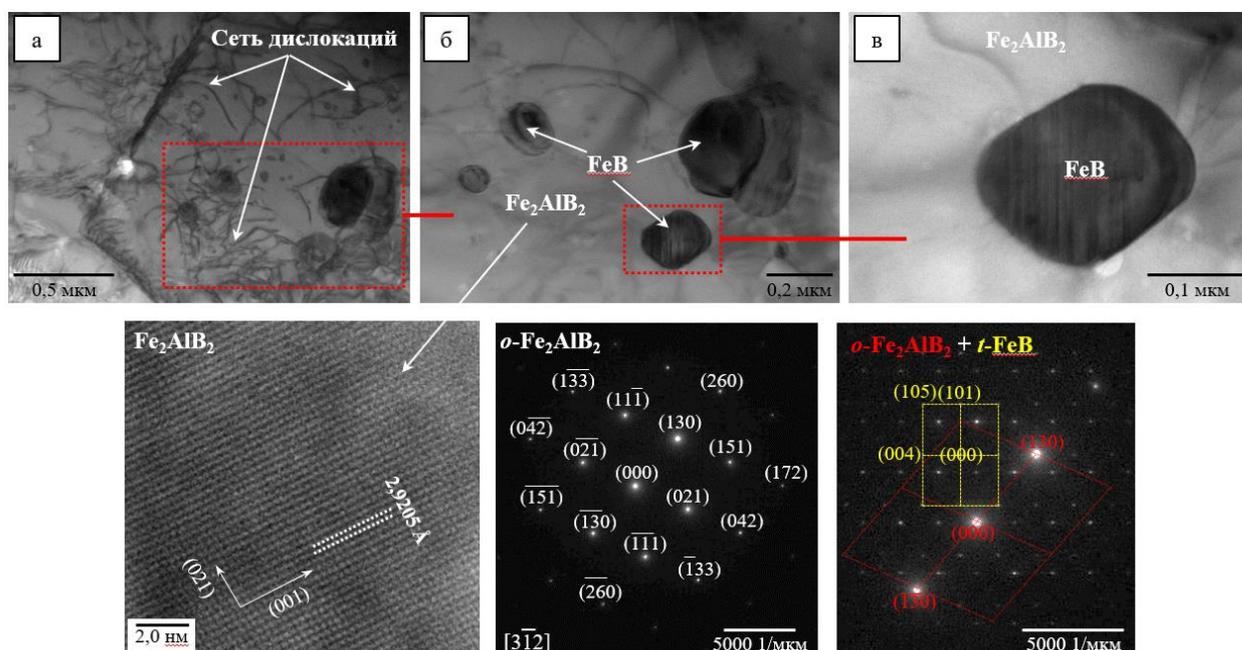
пересыщенного расплава после растворения в нем бора и железа. Под действием капиллярных сил и межфазных напряжений на границах $B_{(ТВ)}$ / расплав Al-Fe-B и $B_{(ТВ)}$ / Fe_2AlB_2 происходит фрагментация частиц бора до размеров менее 150 нм (рис. 57г). В образующиеся расслойные трещины затекает расплав, что способствует дальнейшей фрагментации, росту реакционной поверхности и увеличению скорости растворения в расплаве. На рисунке 57в показана область с высокой степенью реагирования бора и большим количеством первичных кристаллов Fe_2AlB_2 размером до 100 нм (рис. 57д) [175].

После расплавления алюминия и эвтектики Al-Fe (возникает при содержании железа 1,7 % и температуре 655 °С) начинается активное растворение бора в расплаве и растекание его по поверхности частиц железа. Оценочно характерное время растворения частицы бора в Al-расплаве можно определить по формуле $\tau_B \sim r_B^2 \times / D_{B \rightarrow Al}$. При среднем размере частиц $r_B = 0,2$ мкм и коэффициенте диффузии бора в Al-расплаве $D_{B \rightarrow Al}$ составляет $1,2 \times 10^{-3}$ см²/с время растворения составляет $\tau_B \sim 3 \times 10^{-7}$ с, что на 4 порядка меньше характерного времени (τ_{Fe}) растворения частицы железа $r_{Fe} = 5$ мкм в расплаве алюминия. При коэффициенте диффузии $D_{Fe \rightarrow Al} \sim 10^{-5}$ см²/с значение $\tau_{Fe} \sim r_{Fe}^2 / D_{Fe \rightarrow Al} = 2 \times 10^{-3}$ с. Это означает, что железо дольше растворяется в расплаве Al, насыщенном бором, с последующей кристаллизацией фазы Fe_2AlB_2 . При этом стадия образования фазы Al_2O_3 методом ОФГ не зарегистрирована [175].

При детальном исследовании зоны догорания (рис. 56ж,з) отмечены мелкие округлые зерна МАВ-фазы Fe_2AlB_2 размером до 1 мкм. Видно, что продукты синтеза наследуют структуру механокомпозита и состоят из композиционных агломерированных частиц размером до 30 мкм (рис. 56а,ж). Сохранение структурной морфологии ВЭМО-прекурсора обусловлено высокой скоростью химических реакций в нанокompозитных гранулах и образованием расплава в пределах реакционных ячеек гранул. При переходе от зоны догорания к зоне конечных продуктов размер зерен Fe_2AlB_2 возрастает до 2–3 мкм (рис. 56и,к). Также в данной зоне можно наблюдать светлые выделения до 1 мкм, обогащенные по железу.

Для более точной идентификации структуры фаз в зоне конечных продуктов методом ПЭМ исследована ламель, вырезанная из области, отмеченной пунктирной линией на рисунке 56и. На рисунке 58а приведены зерна Fe_2AlB_2 с высокой плотностью дислокаций, образованных в образце ОФГ при закалке фронта горения. Темные включения округлой формы размером 0,1–0,3 мкм в матрице Fe_2AlB_2 по данным электронной дифракции и ЭДС представляют собой высокотемпературную

тетрагональную фазу β -FeB с решеткой ОЦК (рис. 58б,в). Возможной причиной появления фазы β -FeB является изменение стехиометрического соотношения компонентов при частичном испарении алюминия.



а – общий вид; б, в – зерна FeB и Fe₂AlB₂ при разном увеличении

Рисунок 58 – ПЭМ-изображение ламели в зоне конечных продуктов горения образца ОФГ

4.6 Выводы по разделу

1. С применением баз данных AFLOW и Materials Project построены фазовые диаграммы трехкомпонентной системы Fe–Al–B, из которых следует возможность образования единственного тройного соединения состава Fe₂AlB₂ с орторомбической структурой.

2. Изучено влияние способов приготовления реакционных смесей и избытка алюминия на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что стационарный режим горения смеси 2Fe–Al–2B достигается при применении ВЭМО продолжительностью не менее 10 мин. Введение 2 % избытка алюминия сверх СНК способствует увеличению содержания МАВ-фазы в продуктах синтеза до 99 %.

3. Изучено влияние начальной температуры T_0 на температуру и скорость горения. В интервале $T_0 = 20 \div 220$ °С T_r изменяется от 1110 до 1220 °С. При T_0 выше 210 °С

меняется механизм и горение переходит из послойного стационарного режима в объемное горение.

4. Изучена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения МА смеси Fe–Al–В. Кристаллиты МАВ-фазы зарождаются из расплава Al-Fe-В без образования промежуточных продуктов, а следы высокотемпературной фазы β -FeВ появляются в результате частичного испарения алюминия.

5. Основной структурной составляющей продуктов синтеза являются зерна МАВ-фазы Fe_2AlB_2 размером до 3 мкм, а частицы примесной фазы орторомбического FeВ имеют размер менее 1 мкм и располагаются внутри зерен МАВ-фазы.

РАЗДЕЛ 5. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАВ-ФАЗЫ СОСТАВОВ MoAlB и Fe_2AlB_2

5.1 Получение компактной керамики на основе МАВ-фазы MoAlB методом силового СВС-компактирования

Для исследования влияния избытка алюминия на свойства получаемой компактной керамики на основе МАВ-фазы MoAlB были приготовлены 3 реакционные смеси, содержащие от 0 до 10 % избыток Al от СНК (табл. 11). Термодинамический расчет адиабатической температуры горения выявил уменьшение максимальной $T_{\text{Г}}^{\text{ад}}$ при увеличении содержания алюминия, что может свидетельствовать об образовании расплава в процессе горения и формирование реакционной поверхности путем его капиллярного растекания по поверхностям частиц молибдена и бора и последующее взаимодействие через жидкую фазу. Экспериментально измеренные скорости горения также уменьшаются с увеличением доли Al в реакционной смеси, что подтверждает образование большей доли расплава и ростом тепловых потерь на плавление алюминия.

Таблица 11 – Характеристики горения при силовом СВС-компактировании.

№	Избыток Al, %	Расчетный состав	$T_{\text{Г}}^{\text{ад}}$, °С	$U_{\text{Г}}$, см/с
1	0	MoAlB	1264	1,73
2	5	$\text{MoAl}_{1,26}\text{B}$	1135	1,42
3	10	$\text{MoAl}_{1,55}\text{B}$	1015	1,30

Данные РФА компактных образцов, полученных силовым СВС-компактированием, представлены в таблице 12 и на рисунке 59. Видно, что основной фазой во всех образцах является МАВ-фаза состава MoAlB с орторомбической базоцентрированной кристаллической решеткой. Также в продуктах присутствует небольшое количество боридов в виде низкотемпературной тетрагональной модификации $\alpha\text{-MoB}$ и фазы Mo_2B_5 с гексагональной кристаллической решеткой. Введение сверхстехиометрического избытка Al в количестве 5 и 10 % приводит к увеличению доли целевой фазы MoAlB с 78 до 86 и 97 % соответственно (табл. 12) [179]. При этом

существенного различия в периодах кристаллической решетки МАВ-фазы не наблюдается. Введении избыточного Al приводит к соответствующему снижению концентрации фазы α -MoB, что видно по уменьшению интенсивности пиков от плоскостей (103), расположенных на угле $2\Theta = 32,8^\circ$ (рис. 59)[179].

Таблица 12 – Влияние избытка Al на фазовый состав компактных образцов MoAlB.

Состав	Фаза / (Стр. тип)	Содержание, вес. %	Период решетки, Å		
			a	b	c
MoAlB	MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	78	3,211	13,994	3,103
	MoB / (<i>tI16/2</i>)	21	3,118	–	16,944
	Mo ₂ B ₅ / (<i>hR7/2</i>)	1	–	–	–
MoAl _{1,26} B	MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	86	3,210	13,987	3,103
	MoB / (<i>tI16/2</i>)	14	3,115	–	16,949
MoAl _{1,55} B	MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	97	3,212	13,986	3,103
	MoB / (<i>tI16/2</i>)	3	–	–	–

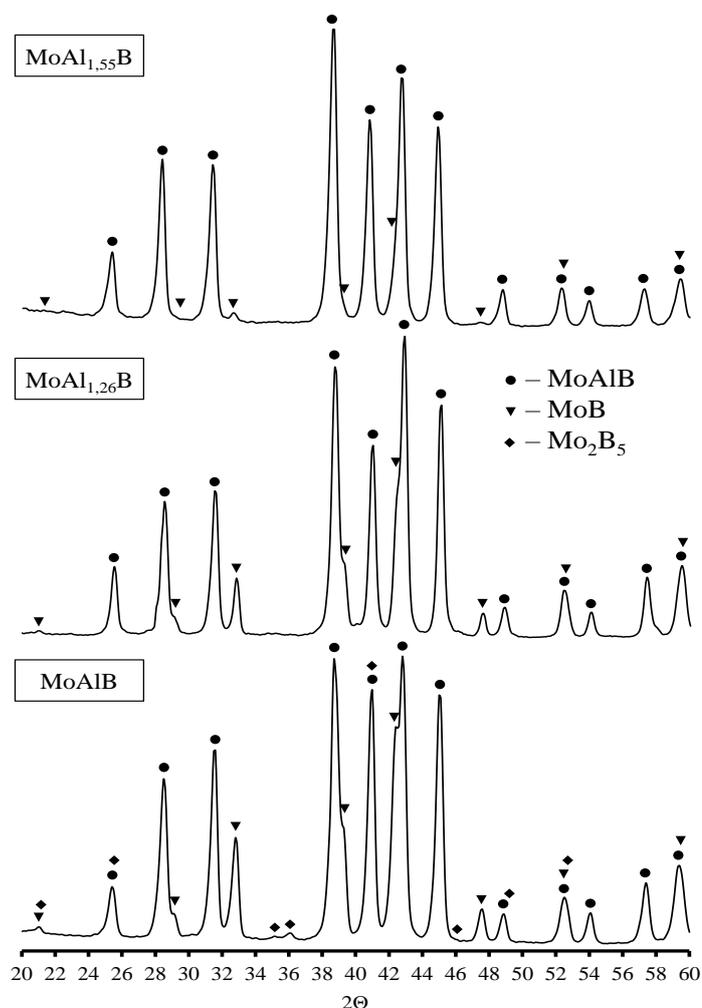


Рисунок 59 – Дифрактограммы образцов на основе MoAlB в зависимости от избытка Al, полученных по технологии силового СВС- компактирования

На рисунке 60 представлены микроструктуры изломов керамики, полученной без и с избытком Al. Образцы имеют схожую структуру, в качестве основы выступают изотропно ориентированные пластинчатые зерна MoAlB размером ~5-10 мкм и толщиной до 2,0 мкм. Помимо зерен МАВ-фазы в образцах присутствуют светлые включения борида MoB размером до 2 мкм (рис. 3б), а также включения Al₂O₃, расположенные в порах и идентифицированные энергодисперсионным анализом. Наличие Al₂O₃ связано с взаимодействием алюминия с адсорбированным кислородом на поверхности частиц молибдена и бора в процессе горения, а также с наличием оксидной пленки на поверхности исходного порошка алюминия. Отсутствие пиков Al₂O₃ на дифрактограммах (рис. 59) связано с его малым количеством и наложением рефлексов от фаз MoAlB, MoB [179].

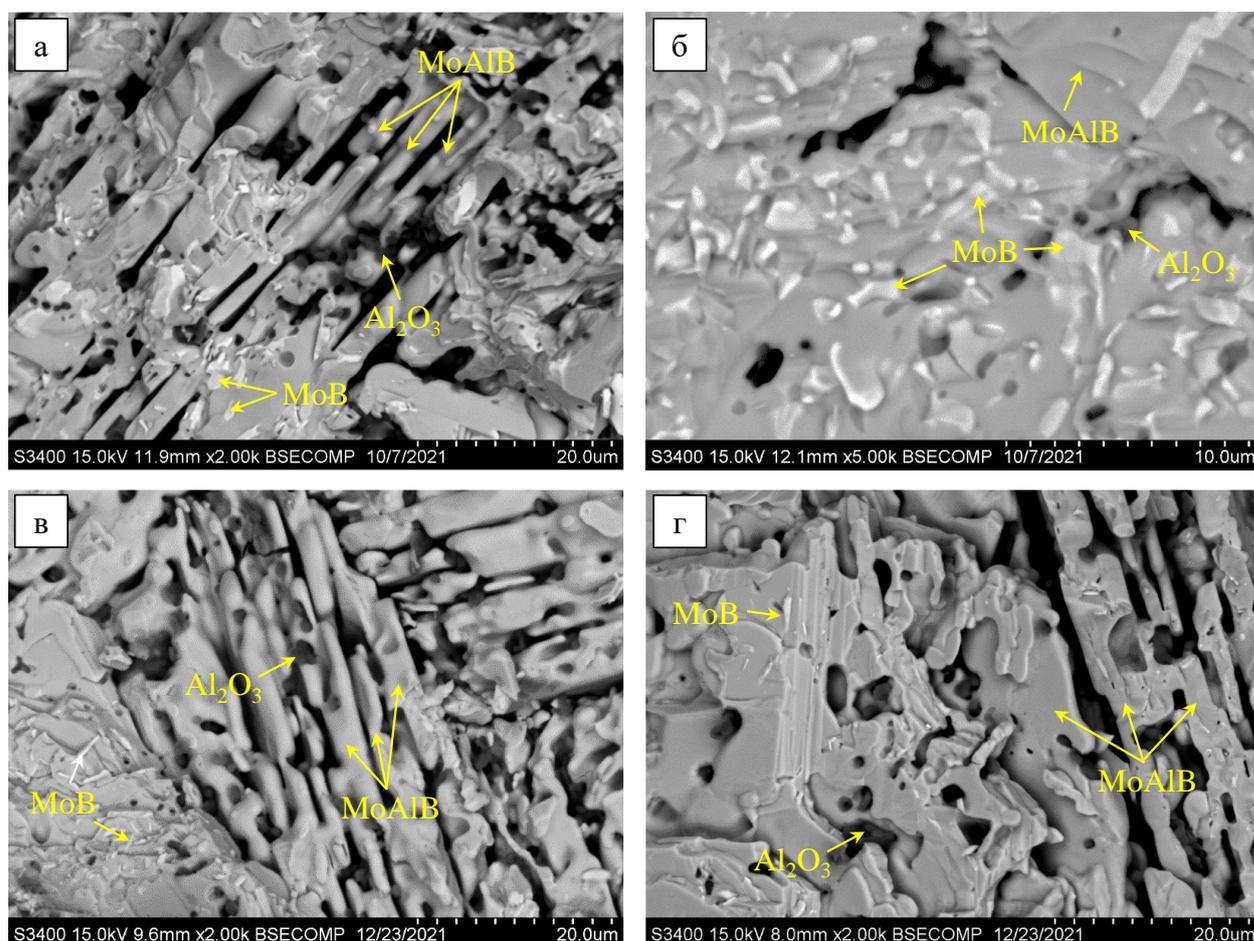


Рисунок 60 – Микроструктуры образцов на основе MoAlB, полученных по технологии силового СВС- компактирования, составов: а, б – MoAlB; в – MoAl_{1,26}B; г – MoAl_{1,55}B

Образцы на основе MoAlB имеют остаточную пористость 18,6-20,7 %. При этом

поры представляют собой каналы, ориентированные вдоль пластинчатых зерен МАВ-фазы. Можно предположить, что столь высокая пористость обусловлена снижением фильтрационной способности продуктов синтеза в слоях «химической печки» и запираемостью выделяющихся газов в центральной части трехслойной заготовки. Кроме того, образование пористости характерно при реализации сверх адиабатического режима горения при встрече фронтов горения, направленных навстречу друг другу от верхнего и нижнего слоев «химической печки». Снизить пористость в 2 раза удалось при размещении «химической печки» только с одной стороны шихтового брикета. Образец с наибольшим количеством МАВ-фазы состава $\text{MoAl}_{1,55}\text{B}$ имел $P_{\text{ост}} = 9,6\%$ при плотности $5,9 \text{ г/см}^3$. При этом СВС- керамика, полученная при двухслойной схеме сборки шихтового брикета, имеет аналогичный фазовый состав (табл. 13 и рис. 61). Основной фазой является MoAlB в количестве 97%. Небольшим отличием является присутствие 2% промежуточного интерметаллида Mo_3Al_8 с моноклинной сингонией.

Таблица 13 – Фазовый состав образца $\text{MoAl}_{1,55}\text{B}$, полученного по технологии силового СВС- компактирования при двухслойной схеме сборки шихтового брикета

Фаза / (Стр. тип)	Содержание, вес. %	Период решетки, Å
MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	97	$a = 3,206$ $b = 13,929$ $c = 3,097$
Mo_3Al_8 / (<i>mC22/1</i>)	2	–
MoB / (<i>tI16/2</i>)	1	

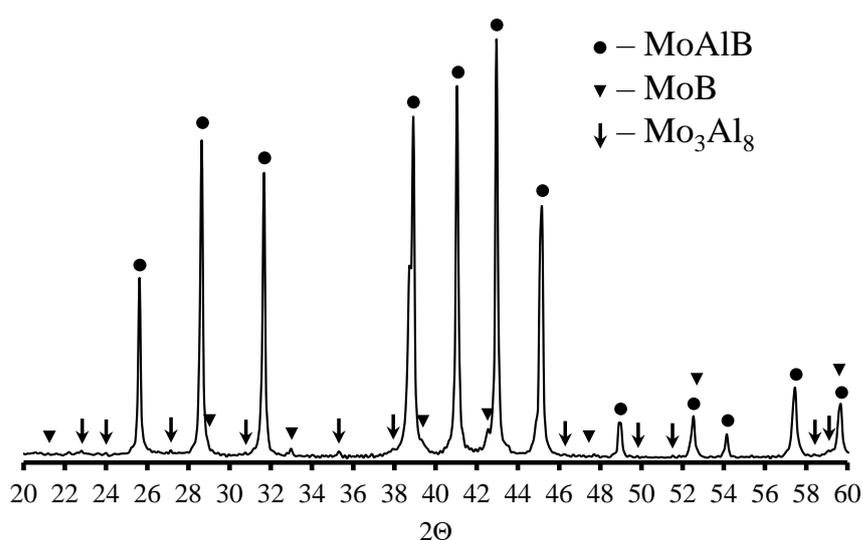
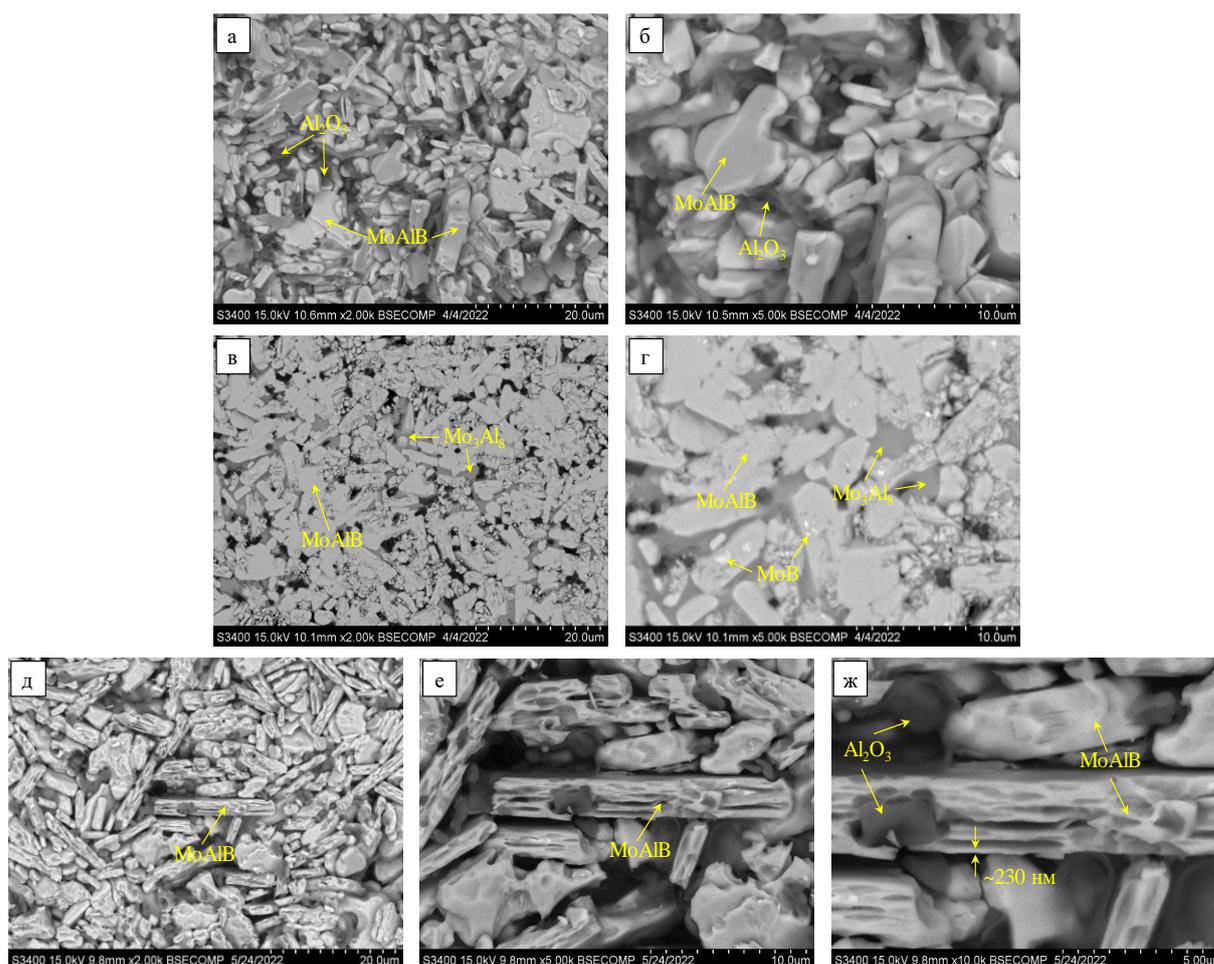


Рисунок 61 – Дифрактограмма образца состава $\text{MoAl}_{1,55}\text{B}$, полученного по технологии силового СВС- компактирования при двухслойной схеме сборки шихтового брикета

Микроструктуры излома и шлифа СВС- керамики, полученной при двухслойной схеме сборки брикета, представлены на рисунке 62. Основной структурной составляющей являются зерна фазы MoAlB пластинчатой формы. Помимо зерен МАВ-фазы в образцах присутствуют прослойки интерметаллида Mo_3Al_8 и мелкие размером < 1 мкм отдельные зерна борида Mo_2B . Наличие оксида Al_2O_3 подтверждено методом ЭДС. Видно, что зерна MoAlB преимущественно демонстрируют межкристаллитный механизм разрушения [179].



а, б – излом; в, г – шлиф; д-ж – шлиф после травления

Рисунок 62 – Микроструктура образца состава $\text{MoAl}_{1,55}\text{B}$, полученного по технологии силового СВС- компактирования при двухслойной схеме сборки шихтового брикета

На шлифах после травления (рис. 62д-ж) видно, что керамика MoAlB имеет слоистую (террасную) структуру визуально похожую на МАХ-фазы. Однако МАВ-фаза MoAlB имеет орторомбическую сингонию, что сильно отличается от МАХ-фаз, которые относятся к системе с гексагональной решеткой. Анализ структуры показал, что зерна

MoAlB состоят из нескольких слоев, толщина которых меняется от 100 до 300 нм.

Измеренное значение твердости керамики состава MoAl_{1,55}B составило (6,8±0,7) ГПа. Столь низкое значение связано с наличием остаточной пористости. На рисунке 63 представлена кривая нагружения – разгрузки образца MoAl_{1,55}B, полученная методом измерительного индентирования. Установлено, что данная МАВ-фаза имеет твердость $H = 11,6$ ГПа, модуль упругости $E = 249,3$ ГПа, упругое восстановление $W = 46\%$ [179]. Данное значение твердости MoAlB сопоставимо с литературными данными (9,3-12,3 ГПа) [93,117,180]. Стоит отметить, что измеренные значения оказались ниже, чем у бинарных боридов MoB (23 ГПа) [31,93] и MoB₂ (27 ГПа) [75], но выше, чем у большинства МАХ-фаз (2-8 ГПа) [20,21].

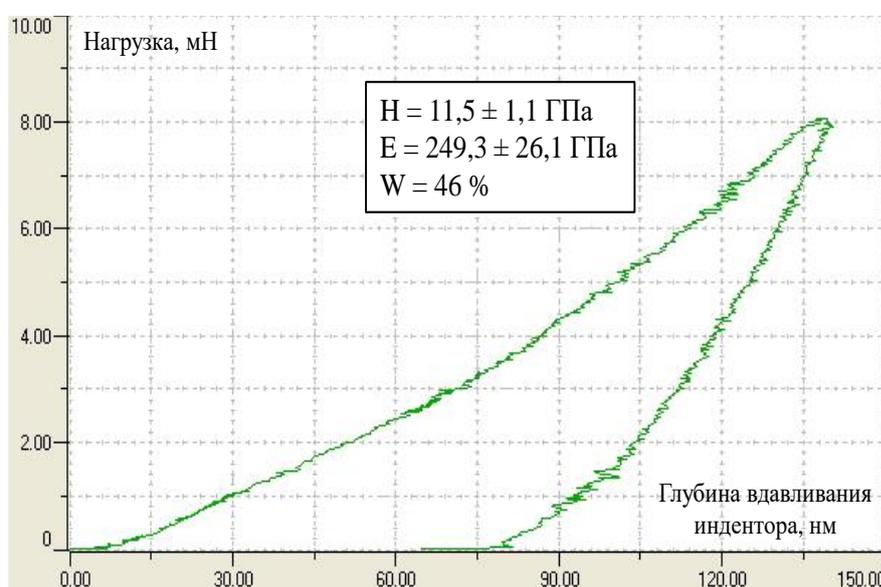


Рисунок 63 – Кривая измерительного индентирования образца состава MoAl_{1,55}B

5.2 Получение консолидированной керамики на основе MoAlB методом горячего прессования СВС-порошков

5.2.1 Исследование влияния температуры консолидации на структуру, фазовый состав и пористость компактной керамики

Для определения оптимального температурного диапазона консолидации полученного СВС-порошка на основе МАВ-фазы MoAlB было проведено исследование температуры плавления методом ДСК на высокочувствительном калориметре «Setaram

Labsys» в атмосфере аргона. При температуре 1345 °С зафиксирован один эндотермический пик, соответствующий разложению МАВ-фазы по реакции (26):

В соответствии с данными ДСК оптимизацию температуры консолидации ГП для керамических порошков на основе МАВ-фаз проводили в диапазоне 1200 °С – 1400 °С.

На рисунке 64 приведены дифрактограммы полученных ГП-образцов, а в таблице 14 представлено массовая доля фаз и параметры решетки МАВ-фазы в полученной керамике.

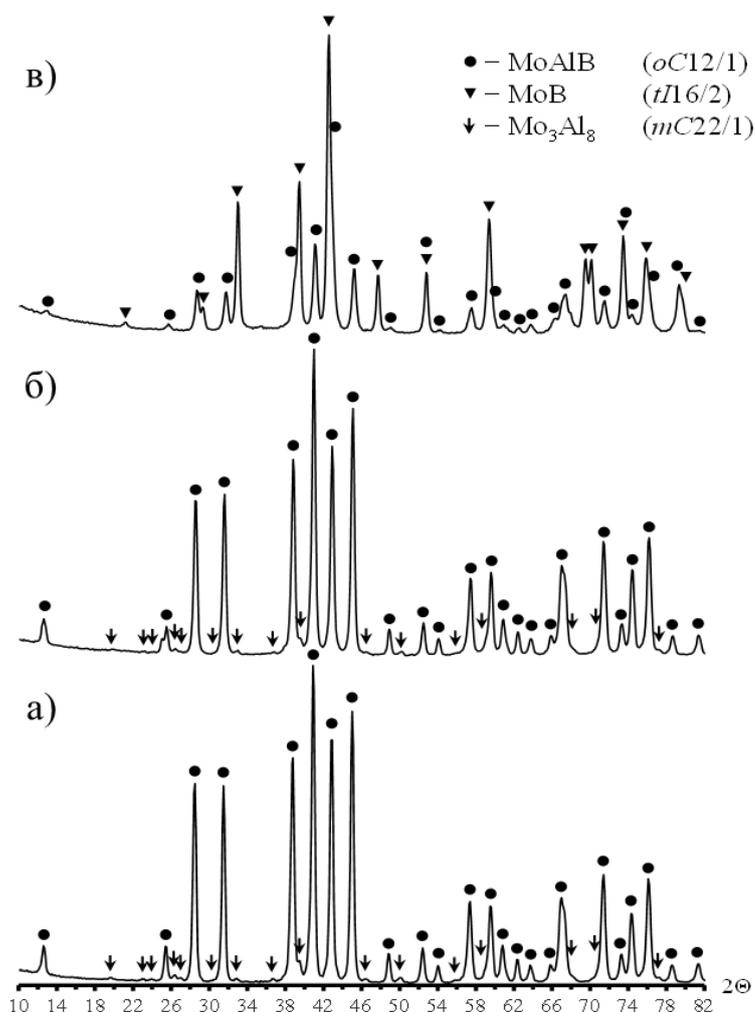


Рисунок 64 – Дифрактограммы компактных образцов MoAlB, полученных горячим прессованием СВС-порошка при температуре 1200 °С (а), 1300 °С (б) и 1400 °С (в)
Таблица 14 – Фазовый состав компактной ГП-керамики на основе MoAlB.

Температура консолидации, °С	Фаза / (Стр. тип)	Доля %	Период решетки МАВ-фазы, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1200	MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	93,7	3,212	13,986	3,104
	Mo ₃ Al ₈ / (<i>mC22/1</i>)	6,3			
1300	MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	95,2	3,211	13,984	3,104
	Mo ₃ Al ₈ / (<i>mC22/1</i>)	4,8			
1400	MoAlB / (<i>oC12/1</i>)	36,5	3,215	14,008	3,109
	MoB / (<i>tI16/2</i>)	63,5			

Образцы, полученные при температуре 1200 °С и 1300 °С, имеют схожий фазовый состав, в котором основной составляющей является орторомбическое соединение MoAlB. Установлено образование небольшого количества промежуточного интерметаллического соединения Mo₃Al₈ с моноклинной кристаллической структурой [181]. Количественное уточнение, выполненное методом Ритвельда, показало, что при температуре 1200 °С количество интерметаллического соединения составляет 6,3 %, а при температуре 1300 °С — 4,8 %. Сравнение рентгенограмм СВС-порошка (рис. 34) и ГП-образцов (рис. 64а,б) показывает, что изменения относительной интенсивности пиков указывают на тенденцию MoAlB к упорядочению под действием приложенного давления.

Повышение температуры горячего прессования до 1400 °С привело к резкому снижению содержания целевой фазы MoAlB и пропорциональному увеличению содержания моноборида MoB. Визуально было установлено, что в процессе горячего прессования при этой температуре выдавливалась жидкая фаза, которая, по-видимому, образовывалась в результате разложения МАВ-фазы по реакции (26) [53].

Параметры решетки MoAlB для образцов, полученных при различных температурах консолидирования, приведены в таблице 14.. Для образцов, полученных при 1200 °С и 1300 °С, параметры решетки идентичны, а для образца, консолидированного при 1400 °С, значение всех параметров увеличивается, что косвенно указывает на отклонение химического состава от стехиометрического, вероятно связанного с частичным дефицитом Al.

Основным структурным компонентом керамических образцов, полученных при 1200 °С и 1300 °С, являются зерна целевой фазы MoAlB со средним размером 5–10 мкм (рис. 65а,б). Помимо зерен фазы МАВ, образцы содержат изолированные зерна интерметаллического соединения Mo₃Al₈ размером до 6 мкм с характерной огранкой и светлые включения бориды MoB размером до 1 мкм (рис. 65е).

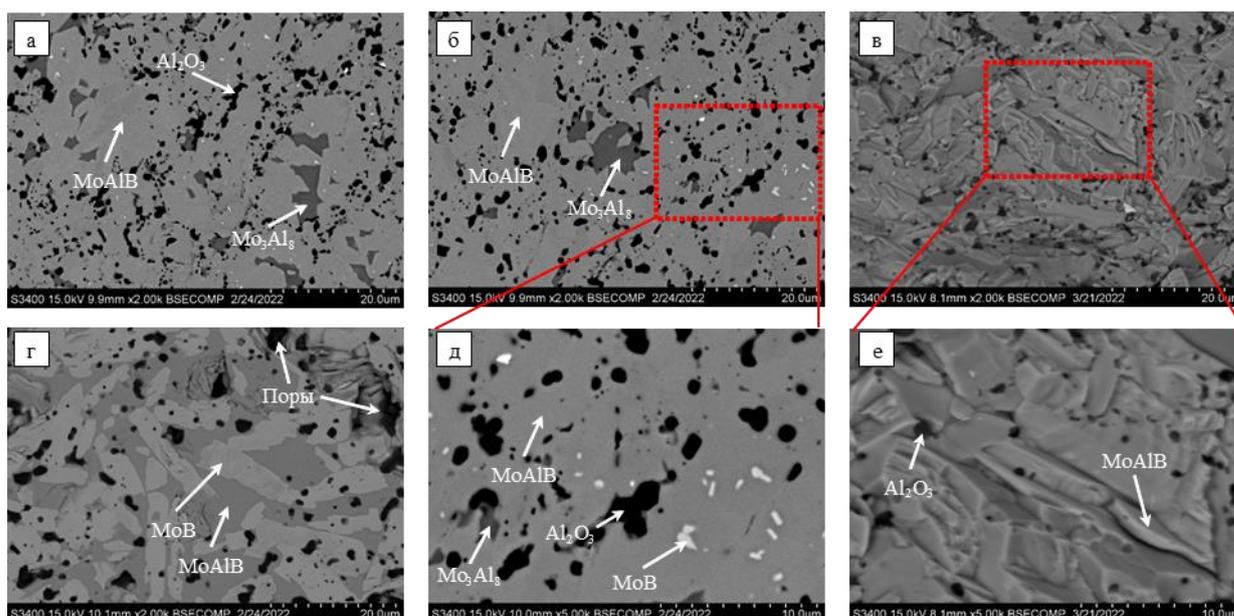


Рисунок 65 – Микроструктуры компактных образцов MoAlB, полученных из СВС-порошка методом ГП при различных температурах: при 1200 °С (а), при 1300 °С: микроструктура (б, д) и излом (в, е) и при 1400 °С (г)

На рисунке 66 показана микроструктура образца ГП MoAlB, полученная с помощью РЭМ во вторичных и обратно рассеянных электронах, а также карта распределения кислорода по поверхности. Было установлено, что чёрные области на фотографиях в основном представляют собой зёрна оксида Al_2O_3 . Металлографический анализ структуры, выполненный с помощью программы ImageJ, показал, что содержание светлых частиц (MoB) составляет 0,5 об. %, серых (Mo_3Al_8) — 4,0 об. %, чёрных — 8,0 об. %, из которых 5 % приходится на Al_2O_3 и 3 % — на поры. Микрофотография поверхности излома подтвердила высокую относительную плотность без видимых пор, как показано на рисунке 65 в,е. Зерна MoAlB демонстрируют смешанный тип транскристаллитного и межкристаллитного разрушения, что указывает на хрупкое разрушение. Также видно, что керамика MoAlB имеет слоистую структуру, которая соответствует морфологии продуктов синтеза до измельчения (а). Образец, полученный при температуре 1400 °С, имеет двухфазную структуру, состоящую из крупных вытянутых зёрен MoB и зёрен MoAlB (рис. 65г). Также можно заметить наличие в образце крупных пор, которые, по-видимому, образовались в результате плавления и выдавливания Al [181].

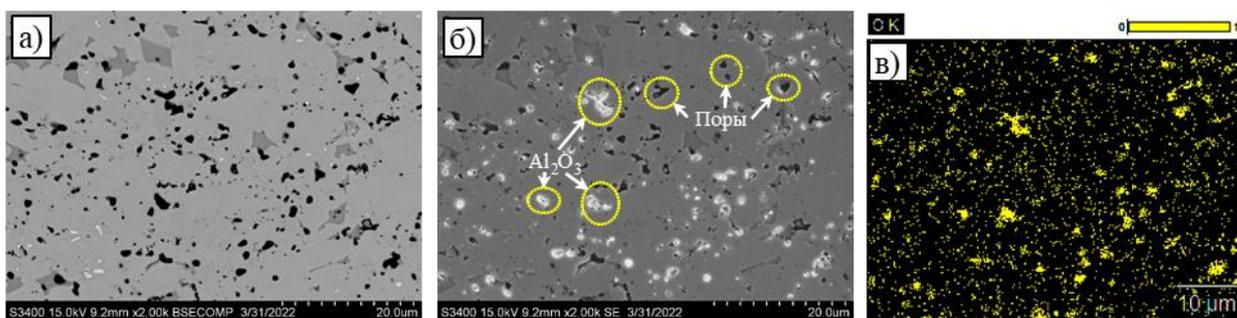


Рисунок 66 – Микроструктура образца ГП MoAlB, полученного при температуре 1300 °С: обратное рассеяние (а), режимы вторичных электронов (б) и карта распределения кислорода по поверхности (в)

Экспериментально измеренная остаточная пористость полученных керамик на основе MoAlB, консолидированных при температурах 1200, 1300 и 1400 °С составила 2,4 %, 1,2 % и 7,0 % соответственно.

Обобщая полученные результаты, в качестве оптимальной температуры консолидации СВС-порошка, обеспечивающей наименьшую остаточную пористость, была выбрана 1300 °С, поэтому дальнейшие исследования свойств консолидированной керамики, проводили на образцах, полученных при данном режиме ГП.

5.2.2 Исследование теплофизических и механических свойств компактной керамики на основе MoAlB

В таблице 15 представлено основные теплофизические свойства компактной керамики на основе МАВ-фазы MoAlB, полученной по комплексной технологии СВС и горячего прессования, а также представлены сравнительные результаты с данными из других источников.

Как видно из таблицы 15 керамика, полученная по комплексной технологии СВС и ГП обладает уровнем свойств, сопоставимых с керамиками, полученными по более энергозатратным технологиям. На рисунке 67 представлены температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости и температуропроводности в диапазоне 25 – 300 °С.

Теплопроводность (λ) и температуропроводность (a) нелинейно уменьшаются с повышением температуры, что характерно для кристаллических материалов и связано с увеличением рассеивания фононов.

Таблица 15 – Теплофизические свойства ГП-керамики на основе МАВ-фазы MoAlB.

Свойство	Эта работа	[117]	[93]	[180]	[173]	[182]
Плотность, г/см ³	6,04	6,22	6,06	6,10	6,26	5,88
Пористость, %	1,2	3,3	6,0	5,5	2,9	9,6
Температуропроводность, мм ² /с ⁽¹⁾	7,93	–	–	–	–	–
Теплоемкость, Дж/(г×К)	0,56	–	0,56	–	0,48	–
Теплопроводность, Вт/(м×К)	26,91	29,21	35,00	–	37,56	–
Твердость, ГПа	11,3	9,3	10,7	12,3	13,9	15,5
Трещиностойкость, МПа×м ^{0,5}	6,4	4,3	–	6,5	5,5	7,1
Предел прочности на изгиб, МПа	397	456	–	476	465	383
Предел прочности при сжатии, МПа	928	1253	1418	1670	–	2420

Полученные результаты механических свойств свидетельствуют о высоком уровне свойств полученной керамики и подтверждают перспективность получения керамики на основе атомно-слоистой МАВ-фазы состава MoAlB сочетанием методов СВС и ГП.

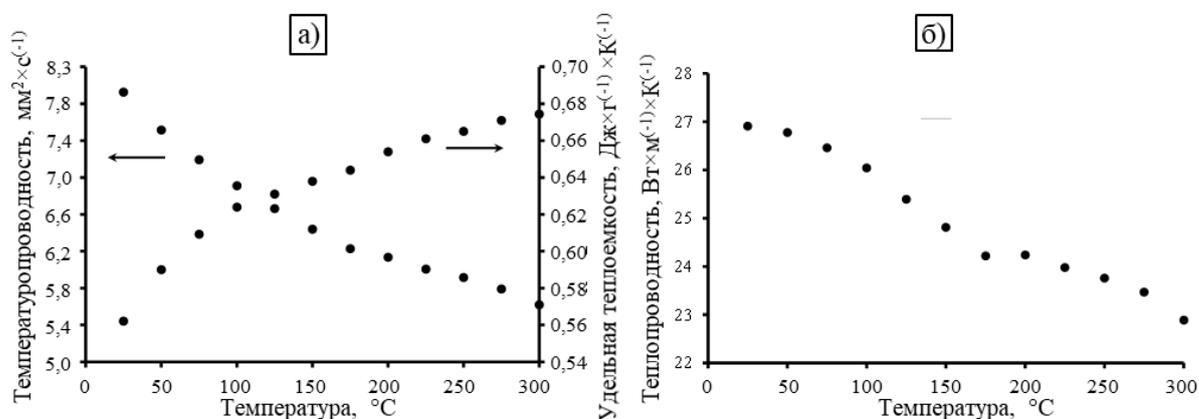


Рисунок 67 – Температурные зависимости температуропроводности, теплоемкости (а) и теплопроводности (б)

5.2.3 Изучение стойкости керамики на основе MoAlB к высокотемпературному окислению в статических условиях

На рисунке 68 приведены графики зависимостей удельного привеса массы образца и расчетной скорости окисления от времени изотермической выдержки при температуре

1200 °С в среде атмосферного воздуха.

Полученная кинетическая кривая окисления консолидированной керамики на основе МАВ-фазы MoAlB описывается параболическим законом окисления (коэффициент корреляции Пирсона 0,978) с высокими скоростями окисления на первом этапе (~ до 6 ч), вследствие активного окисления и формирования оксидной пленки на поверхности образца.

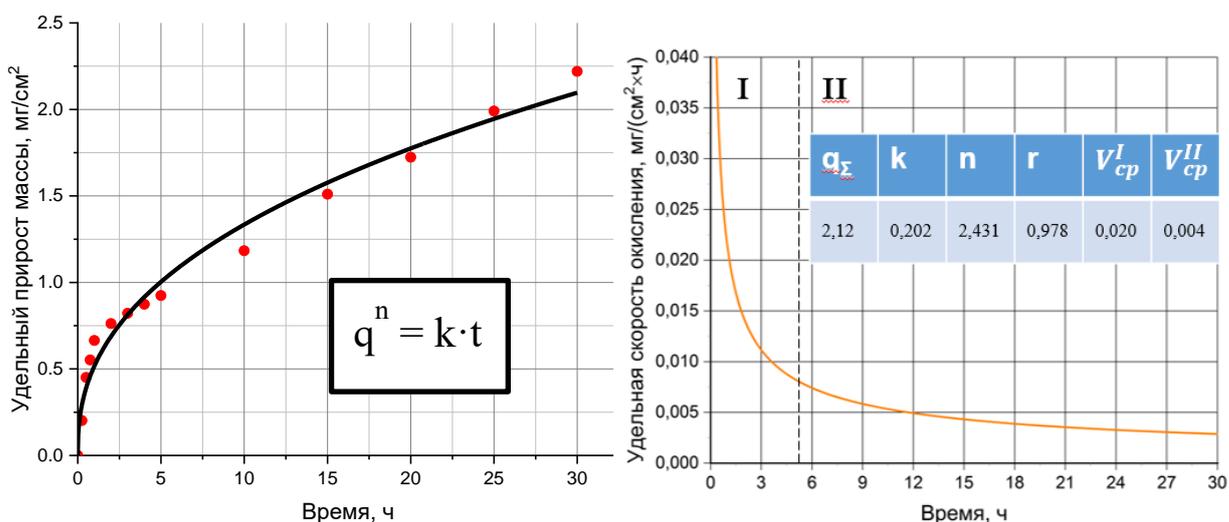


Рисунок 68 – Кинетическая кривая окисления (а) и расчетная зависимость скорости окисления (б) от продолжительности выдержки

После 6 ч скорость окисления снижается в 4 раза, по сравнению с 1 ч окисления и после 30 ч изотермической выдержки не превышало 0,004 мг/(см²×ч), что может быть связано с образованием плотного оксидного слоя и затруднением диффузионной подвижности кислорода. Суммарный привес массы по завершении испытания составил 2,21 мг/см².

Изучение окисленного слоя (рис. 69) выявило образование на поверхности керамики плотного слоя α -Al₂O₃ толщиной ~ 14 мкм, состоящего из продольно вытянутых полигональных зерен, ориентированных вдоль оси роста окалина, а в поверхностных порах обнаружены дисперсные Мо-содержащие частицы (рис. 69б,д), идентифицированные с помощью ЭДС как МоО_x, образующегося в результате окисления МАВ-фазы и его встречной диффузии через окисленный слой к поверхности.

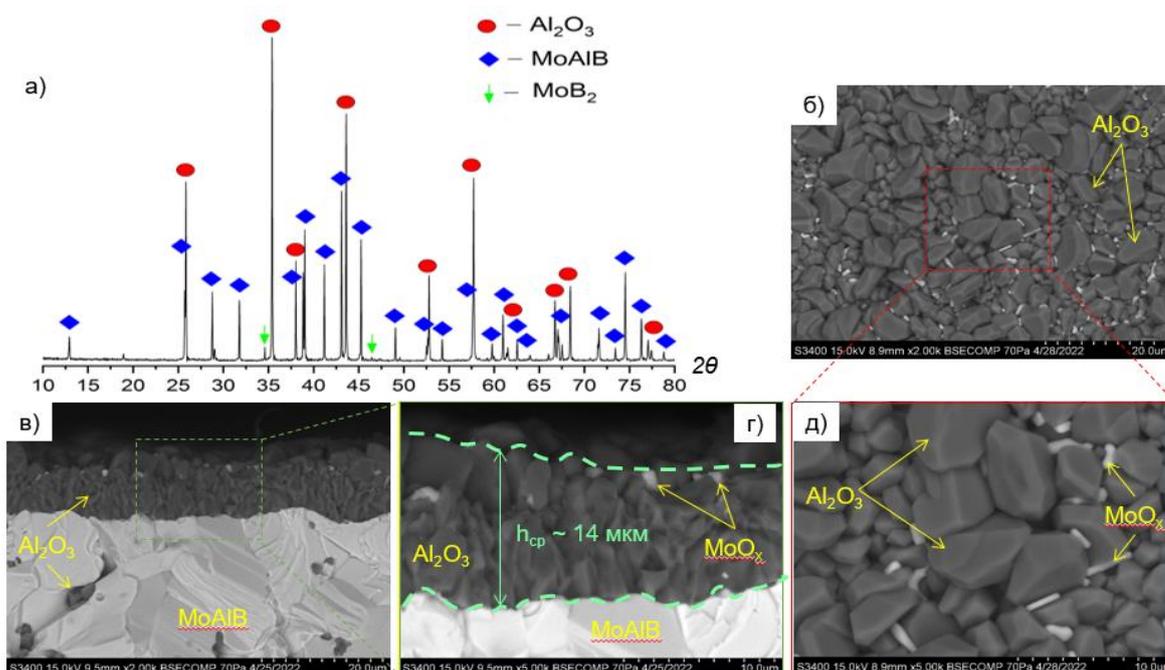


Рисунок 69 – Рентгенограмма (а) и микроструктура поверхности (б, д) и излома окисленного слоя (в, г) керамики на основе MoAlB после изотермической выдержки 30 ч при температуре 1200 °С

5.3 Получение консолидированной керамики на основе Fe_2AlB_2 методом силового СВС-компактирования

Вследствие низкой экзотермичности реакции взаимодействия компонентов системы Fe–Al–B для поддержания стабильного процесса горения при силовом СВС-компактировании реакционной смеси использовался дополнительный тепловой импульс от сгорания высокоэкзотермичной поджигающей смеси (ХП). На рисунке 70 представлен внешний вид образцов компактной керамики на основе Fe_2AlB_2 , полученных при оптимизации массового соотношения ХП и шихты и конфигурации их сборки при одинаковых условиях синтеза: давлении консолидации 7 МПа и продолжительности изобарической выдержки 3 с.

Образец, полученный при соотношении ХП:шихта, равном 1:1, и двухстороннем расположении поджигающей смеси относительно торцевых поверхностей брикета, обладал пористой структурой с выраженными зонами переплава, что было обусловлено сильным перегревом от тепла, выделяющегося при сгорании ХП (рис. 70а). При одностороннем расположении поджигающей смеси и соотношении ХП:шихта, равном 1:4 (рис. 70б), наблюдалась неравномерная плотность по высоте образца, вызванная неполным догоранием шихты из-за недостаточного количества подводимого тепла.



- а – двухсторонняя сборка брикета при соотношении ХП/шихта = 1/1
 б – односторонняя сборка брикета при соотношении ХП/шихта = 1/4
 в, г – двухсторонняя сборка брикета при соотношении ХП/шихта = 1/2

Рисунок 70 – Внешний вид керамических образцов Fe_2AlB_2 , полученных по технологии силового СВС- компактирования

Оптимальными параметрами конфигурации сборки и количества ХП, обеспечивающими полноту прохождения реакций в процессе СВС и не приводящими к переплавлению продуктов синтеза, являются расположение поджигающей смеси по обеим торцевым сторонам брикета и их массовое соотношение 1:2. Полученный образец обладал однородной структурой без видимых дефектов переплава (рис. 70в,г). Измеренная остаточная пористость компактной керамики на основе Fe_2AlB_2 , полученной по оптимальным параметрам, не превышала 15 %.

Основной фазой в полученной керамике являлась Fe_2AlB_2 , содержание которой по данным РФА составляло 74 % (рис. 71 и табл. 16). Параметры кристаллической решётки a и b МАВ-фазы Fe_2AlB_2 несколько ниже, чем у ранее полученных СВС-порошков (табл. 9), что, вероятно, обусловлено деформацией решётки вследствие приложения внешнего давления на стадии уплотнения при СВС-компактировании. Единственной идентифицированной примесной фазой являлся орторомбический моноборид FeB , образование которого также фиксировалось при получении СВС-порошков.

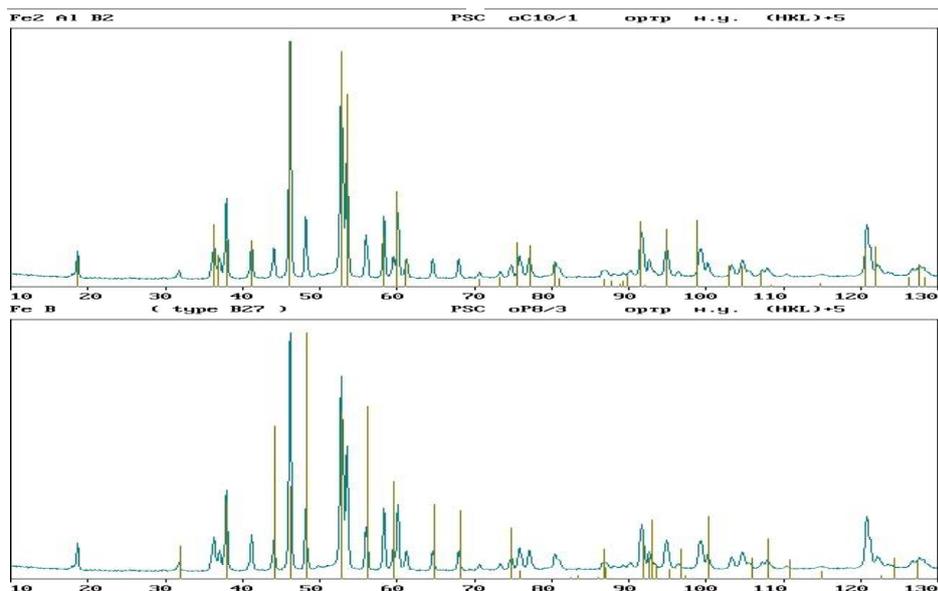


Рисунок 71 – Дифрактограмма керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , полученной по технологии СВС-компактирования, с нанесёнными штрих-диаграммами идентифицированных фаз

Таблица 16 – Фазовый состав керамики на основе Fe_2AlB_2 , полученной силовым СВС-компактированием.

Фаза	Структурный тип	Доля, %	Период решетки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Fe_2AlB_2	<i>oC10/1</i>	74	2,911	11,017	2,870
FeB	<i>oP8/3</i>	26	5,511	2,948	4,059

Основной структурной составляющей керамики являются пластинчатые зёрна орторомбической МАВ-фазы Fe_2AlB_2 толщиной 0,5–1,0 мкм и длиной до 10 мкм с характерной слоистой морфологией (рис. 72). Зёрна моноборида FeB обладали околосферической морфологией с характерным размером от 1 до 3 мкм. Примесная фаза Al_2O_3 , обнаруженная по результатам СЭМ-исследований, находится в порах и между зёрнами основной фазы Fe_2AlB_2 . Можно сделать вывод, что для получения компактной керамики Fe_2AlB_2 с меньшей пористостью целесообразно использовать горячее прессование измельчённого СВС-порошка.

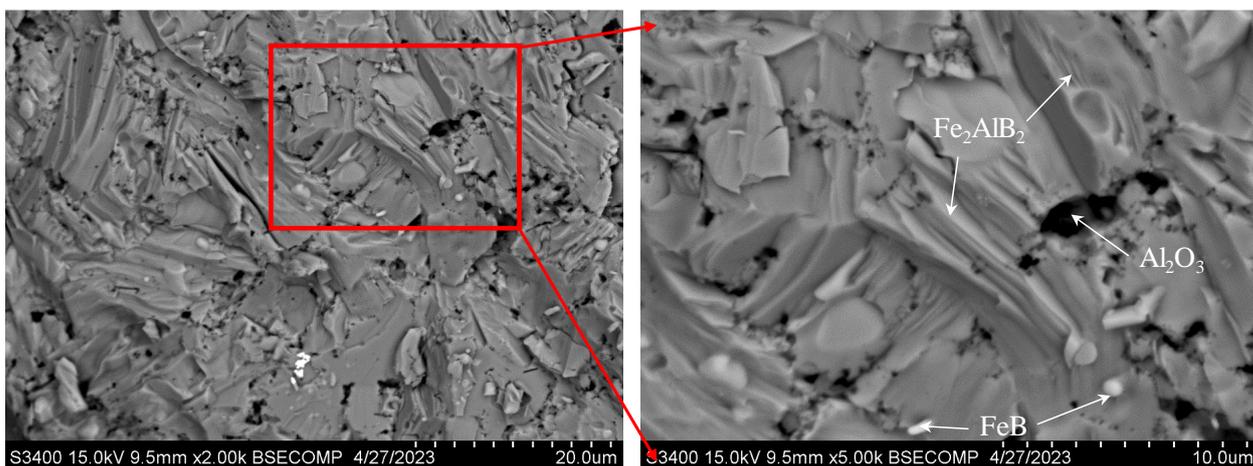


Рисунок 72 – Микроструктура керамики на основе Fe_2AlB_2 , полученной по оптимизированным параметрам силового СВС-компактирования

Таким образом, технология силового СВС-компактирования может быть применена для получения керамических материалов на основе Fe_2AlB_2 с высоким содержанием МАВ-фазы. Однако высокая остаточная пористость и содержание примесных фаз FeB и Al_2O_3 ограничивают возможность применения данного материала в конструкциях, аппаратах и установках магнитного охлаждения.

5.4 Получение консолидированной керамики на основе Fe_2AlB_2 методом горячего прессования СВС-порошков

5.4.1 Исследование влияния температуры консолидации на структуру, фазовый состав и остаточную пористость компактной керамики

Для определения оптимальной температуры консолидации СВС-порошка на основе Fe_2AlB_2 методом ГП были проведены исследования по определению температуры плавления порошка-прекурсора. На рисунке 73 приведена ДСК термограмма нагрева и охлаждения, полученная на дифференциальном сканирующем калориметре. В процессе нагрева наблюдается один эндотермический пик при температуре $1284\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с перитектическим разложением Fe_2AlB_2 на FeB и жидкость. В работах [65,67,92] ДСК анализом были получены сопоставимые температуры разложения Fe_2AlB_2 , находящиеся в интервале $1236\text{-}1280\text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении на кривой присутствуют два четких экзотермических пика. Более интенсивный при $1225\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует обратному

процессу кристаллизации Fe_2AlB_2 . Второй менее экзотермический пик при $1065\text{ }^\circ\text{C}$, по-видимому, связан с формированием промежуточной фазы борида железа или интерметаллида Al_xFe_y . Можно отметить, что температура разложения Fe_2AlB_2 совпала с температурой его кристаллизации и составила $1245\text{ }^\circ\text{C}$.

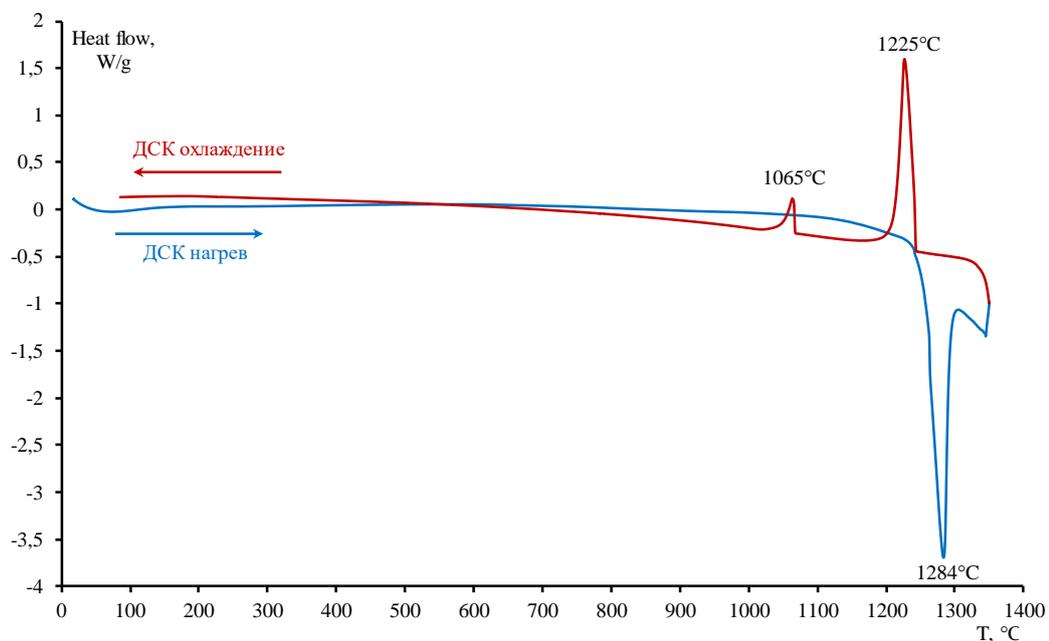


Рисунок 73 – ДСК кривые нагрева и охлаждения СВС-порошка Fe_2AlB_2

Микроструктура и фазовый состав керамического образца представлены на рисунке 74. Основной структурной составляющей керамики являются зерна целевой фазы Fe_2AlB_2 со средним размером $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 74а). Светлые выделения до $1\text{ }\mu\text{m}$, обогащенные по железу, по-видимому, являются зернами FeB . Черные области на фотографиях размером меньше $0,5\text{ }\mu\text{m}$ могут быть порами или оксидными зёрнами Al_2O_3 . Исследование микроструктуры поверхности излома (рис. 74б,в) подтвердило высокую относительную плотность образцов без видимых крупных пор. Видно, что в отличие от продуктов синтеза компактная керамика Fe_2AlB_2 имеет слоистую структуру. В результате медленного нагрева при горячем прессовании происходит процесс перекристаллизации с формированием продолговатых чередующих пластин МАВ-фазы толщиной от 170 до 200 нм (рис. 74в). Анализ излома показал, что зерна Fe_2AlB_2 демонстрируют смешанный тип транскристаллитного и межкристаллитного механизмов разрушения, указывающих на хрупкий режим разрушения.

Рентгенофазовый анализ ГП-образца показал наличие только одной

орторомбической фазы Fe_2AlB_2 (рис. 74г). Измеренные значения периода решетки для МАВ-фазы ($a = 2.916 \text{ \AA}$, $b = 11.033 \text{ \AA}$ и $c = 2.872 \text{ \AA}$) практически полностью совпали со значениями для СВС-порошка, что может свидетельствовать об отсутствии отклонения химического состава от стехиометрического при ГП. Отсутствие рефлексов от плоскостей фазы FeV может свидетельствовать о том, что его количество составляет $< 1 \%$.

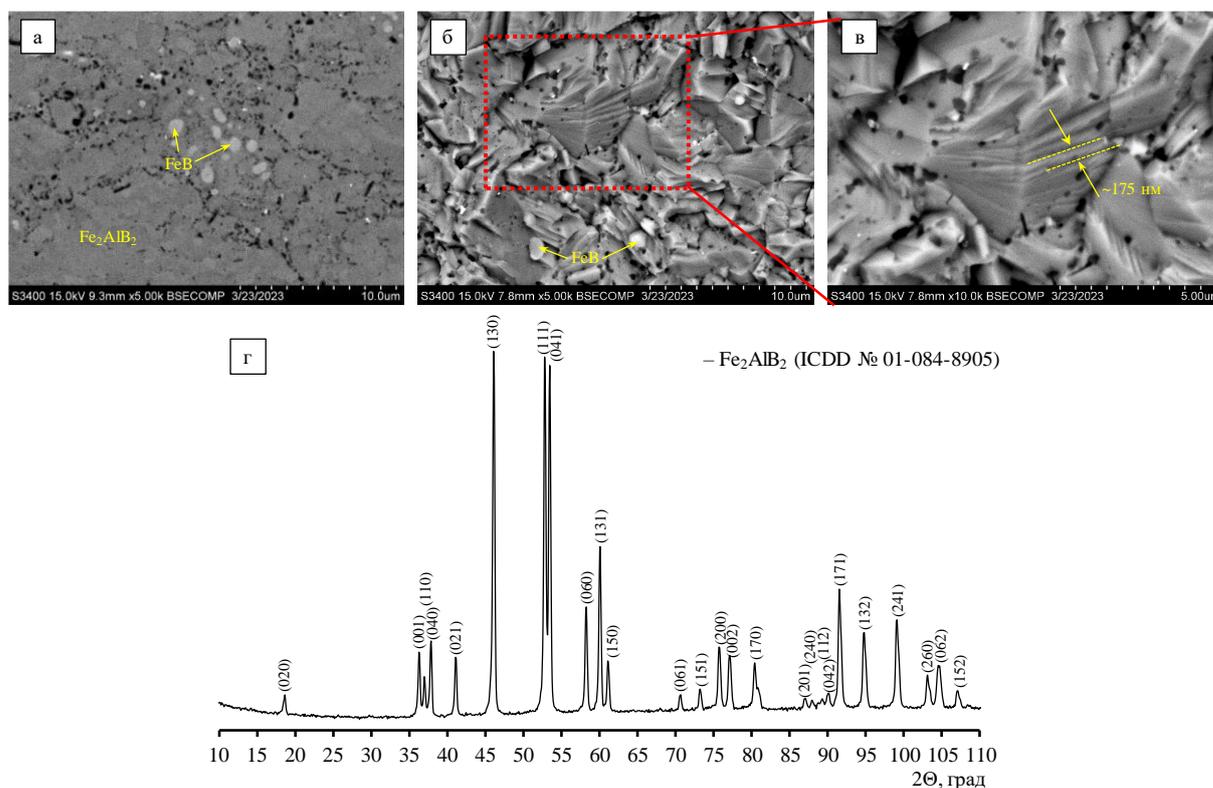


Рисунок 74 – Микроструктуры шлифа (а) и излома (б, в), а также дифрактограмма (г) компактного образца Fe_2AlB_2 , полученного из СВС- порошка методом ГП

В системе Fe-Al-V проведены серии экспериментов, по результатам которых установлено, что охлаждение образца с постоянной скоростью $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводит к его растрескиванию, которое связано с накоплением высоких внутренних напряжений в процессе быстрого остывания. Поэтому с целью снижения внутренних напряжений был выбран двухступенчатый режим охлаждения, при котором до температуры $400 \text{ }^\circ\text{C}$ происходило медленное остывание образца со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, а после – со скоростью $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, что позволило получить цельные образцы диаметром 30 мм. Установлено, что образец, консолидированный при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ имел остаточную пористость 11,3 %, а увеличение температуры ГП на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ позволило снизить $P_{\text{ост}}$ до

2,3 %. Результаты РФА показали, что все рефлексы образцов, полученных при 1000 и 1100 °С совпадают с рефлексами орторомбической фазы Fe₂AlB₂.

5.4.2 Исследование теплофизических и механических свойств компактной керамики на основе Fe₂AlB₂

В таблице 17 представлены измеренные механические, теплофизические, и электрические свойства ГП образца Fe₂AlB₂ в сравнении с литературными данными. Хорошо видно, что керамика из СВС-порошка в сравнении с результатами других исследований обладает сопоставимыми, а местами более высокими свойствами.

Таблица 17 – Теплофизические и механические свойства компактной керамики на основе Fe₂AlB₂, полученной по комплексной технологии СВС и ГП.

Свойство	Эта работа	[91]	[89]	[65]	[112]	[110]
Плотность, г/см ³	5,41	5,57	5,51	5,51	–	–
Пористость, %	2,3	4,0	0,8	0,8	–	–
Твердость, ГПа	12,8	10,2	10,0	–	10,7	10,5
Трещиностойкость, МПа×м ^{0,5}	5,2	5,4	5,3	–	4,6	-
Предел прочности на изгиб, МПа	429	232	242	–	336	352
Температуропроводность, мм ² /с	2,195	–	–	–	–	–
Теплоемкость, Дж/(г×К)	0,622	–	–	–	–	–
Теплопроводность, Вт/(м×К)	7,47	–	–	7,5	–	–
Удельное электрическое сопротивление, мкОм×м	1,6	2,3	–	2,7	–	–

Зависимость удельного электросопротивления исследуемого образца от температуры нагрева представлена на рисунке 75. Значение ρ при комнатной температуре составило 1,62 мкОм×м и при повышении температуры до 200 °С практически линейно увеличивается до 2,31 мкОм×м, что объясняется увеличением интенсивности колебания атомов в узлах кристаллической решетки материала, что препятствует движению свободных электронов. Металлический характер электропроводности, а также линейный характер коэффициента Зеебека соответствует вырожденным полупроводникам [67].

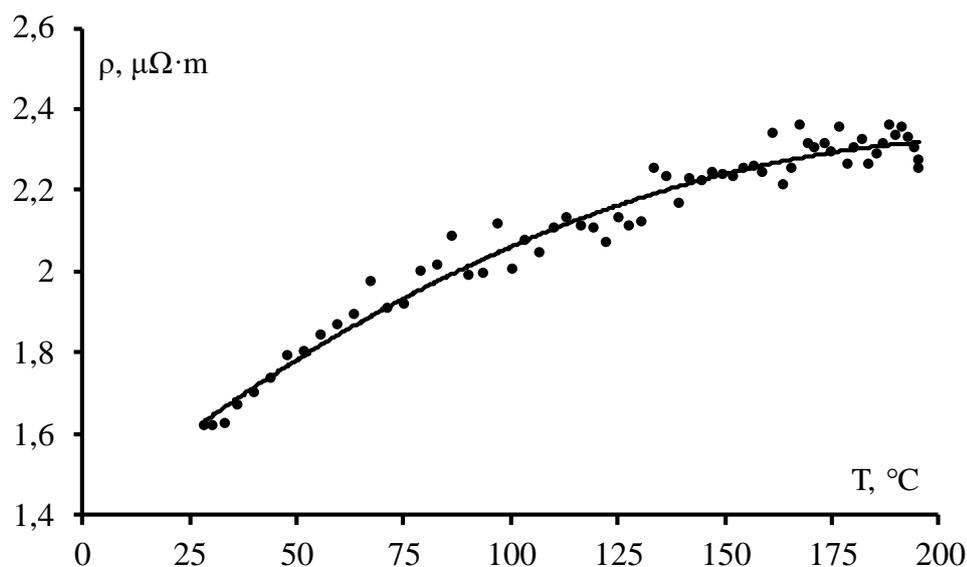


Рисунок 75 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления на воздухе образца Fe_2AlB_2

На рисунке 76 показаны температурные зависимости теплофизических свойств керамики Fe_2AlB_2 , снятые в интервале от 25 до 600 °С. С ростом температуры теплоемкость (C_p), теплопроводность (λ) и температуропроводность (a) увеличиваются. При этом C_p и λ имеют практически линейную зависимость в интервале 25-600 °С, а температуропроводность практически не изменяется с 25 до 300 °С и далее с ростом температуры линейно увеличивается.

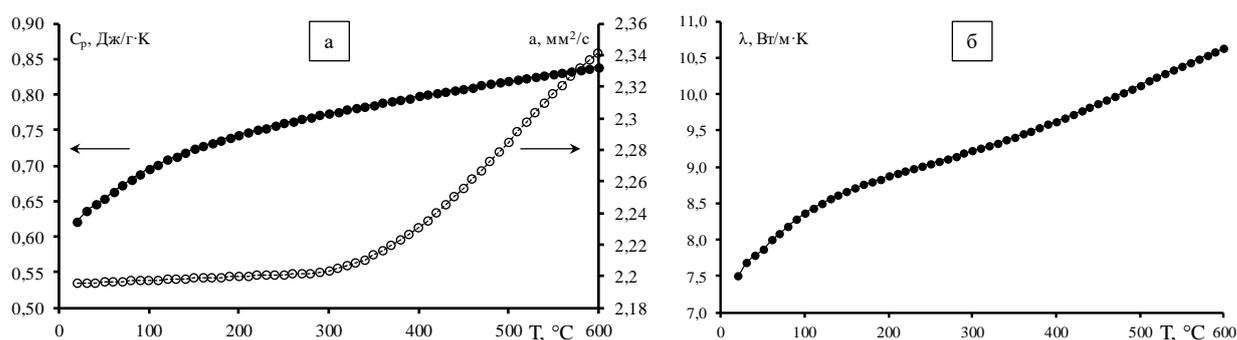


Рисунок 76 – Температурные зависимости теплоемкости, температуропроводности (а) и теплопроводности (б) образца Fe_2AlB_2

5.4.3 Изучение стойкости керамики на основе Fe_2AlB_2 к статическому окислению

На рисунке 77 показана зависимость изменения удельного прироста массы образца от продолжительности окисления. По результатам подбора аппроксимирующей функции, характеризующей процесс окисления образца установлено, что окисление протекает с постоянной скоростью по линейному закону (коэффициент корреляции Пирсона 0,9881). Можно предположить, что в течение 30 часов испытаний происходит образование и рост пористого слоя пленки, который не препятствует подводу окислителя к новой поверхности твердофазного реагента. Расчетное значение скорости окисления Fe_2AlB_2 после 30 часов испытаний составило $5,55 \times 10^{-4}$ мг/(см²×с¹).

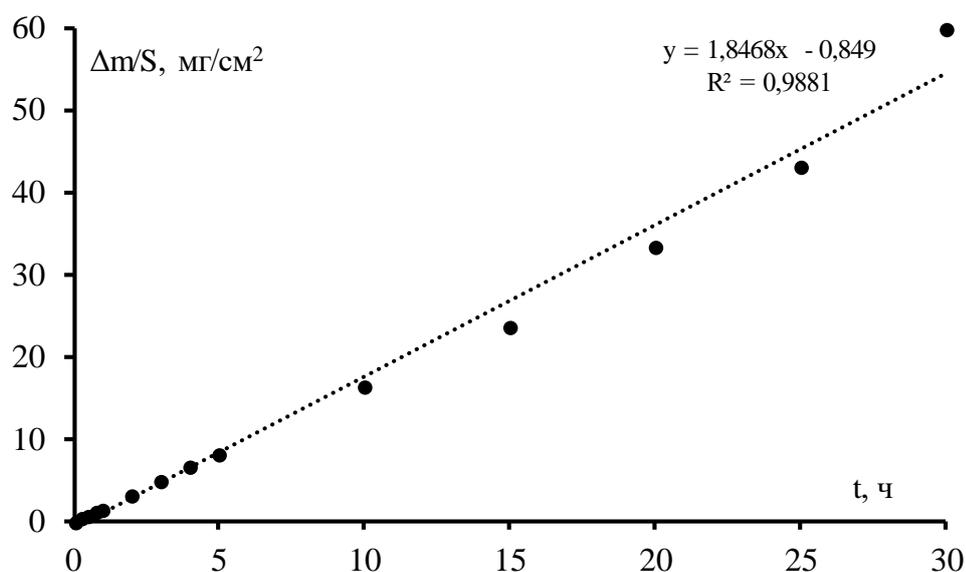


Рисунок 77 – Кинетика окисления образца Fe_2AlB_2 при температуре 1000 °С

Результаты РФА, снятые с поверхности образца после окисления в течение 1, 5 и 30 часов, представлены на рисунке 78. Основными фазами в процессе окисления керамики являются оксид железа (гематит) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с гексагональной сингонией, а также два борсодержащих оксида: борат алюминия $m\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и железный варвикит $o\text{-Fe}_2\text{BO}_4$ с моноклинной и ромбической решетками соответственно. Также РФА показал наличие исходного Fe_2AlB_2 и небольшое количество FeB , который, по-видимому, является промежуточным продуктом окисления МАВ-фазы. Увеличение продолжительности испытаний приводит к росту интенсивности оксидных соединений и уменьшению интенсивности целевой фазы Fe_2AlB_2 .

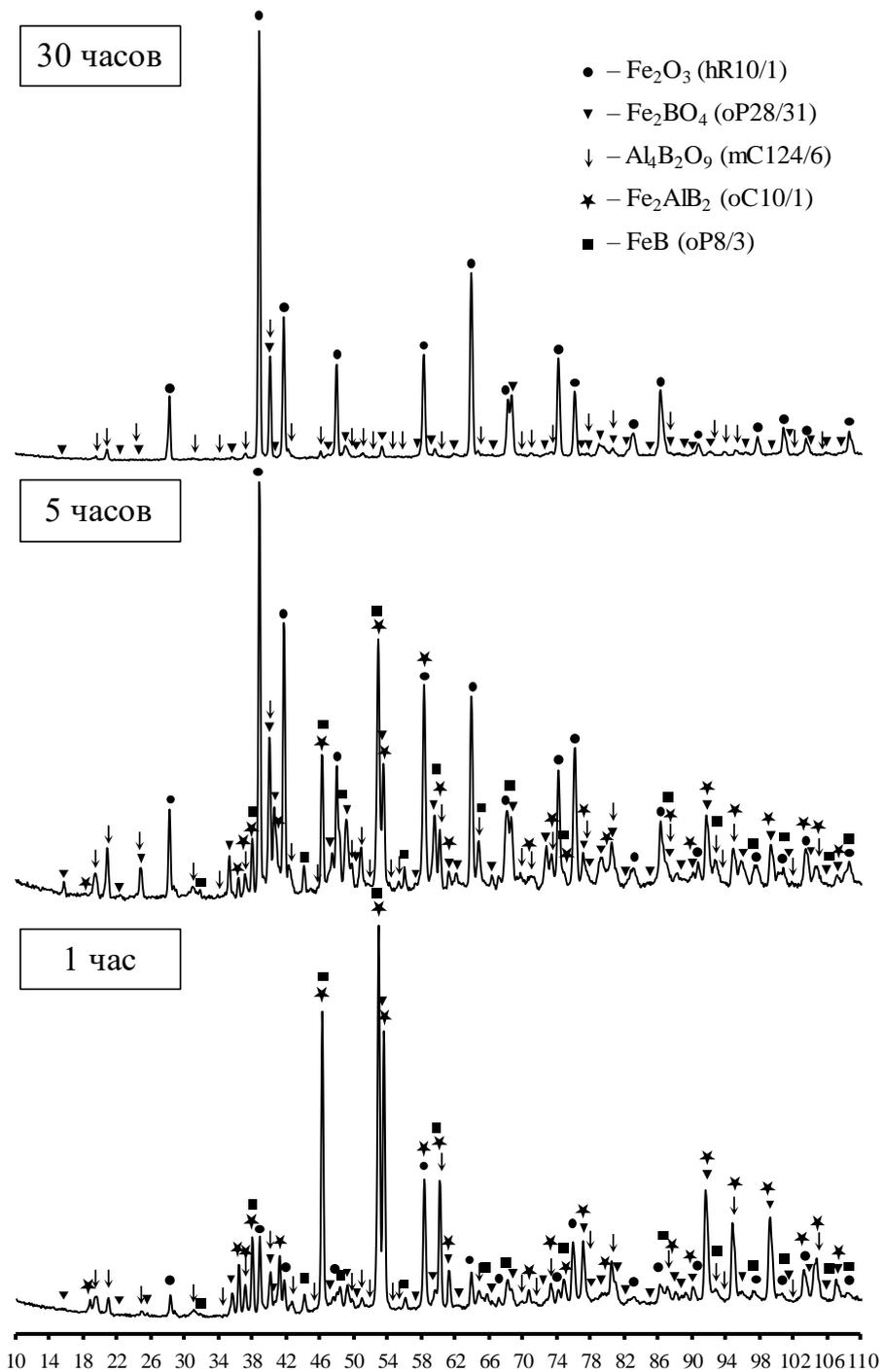


Рисунок 78 – Фазовый состав поверхностного слоя образца Fe_2AlB_2 в зависимости от продолжительности окисления

На рисунке 79 представлены микроструктуры поперечного сечения окисленного слоя образца Fe_2AlB_2 после различного времени окисления. Установлено, что среднее значение толщины оксидного слоя увеличивается с длительностью отжига с после 1, 5 и

30 часов испытаний составляет 50, 130 и 860 мкм соответственно.

Независимо от продолжительности окисления на поверхности керамики можно выделить три области: 1-я (верхняя) состоит из крупных зерен Fe_2O_3 и Fe_2VO_4 ; 2-я (промежуточная) наиболее толстая – преимущественно состоит из $\text{Al}_4\text{B}_3\text{O}_9$ и имеет рыхлую, пористую структуру; нижний 3-й слой на границе раздела между окисленными слоями и керамикой является прослойкой фазы FeB , вероятно образованного за счет обеднения фазы Fe_2AlB_2 алюминием, вследствие его диффузии к окисленной поверхности, толщина которой также увеличивается со временем окисления и после 1, 5 и 30 часов испытаний составляет 5, 25 и 80 мкм соответственно.

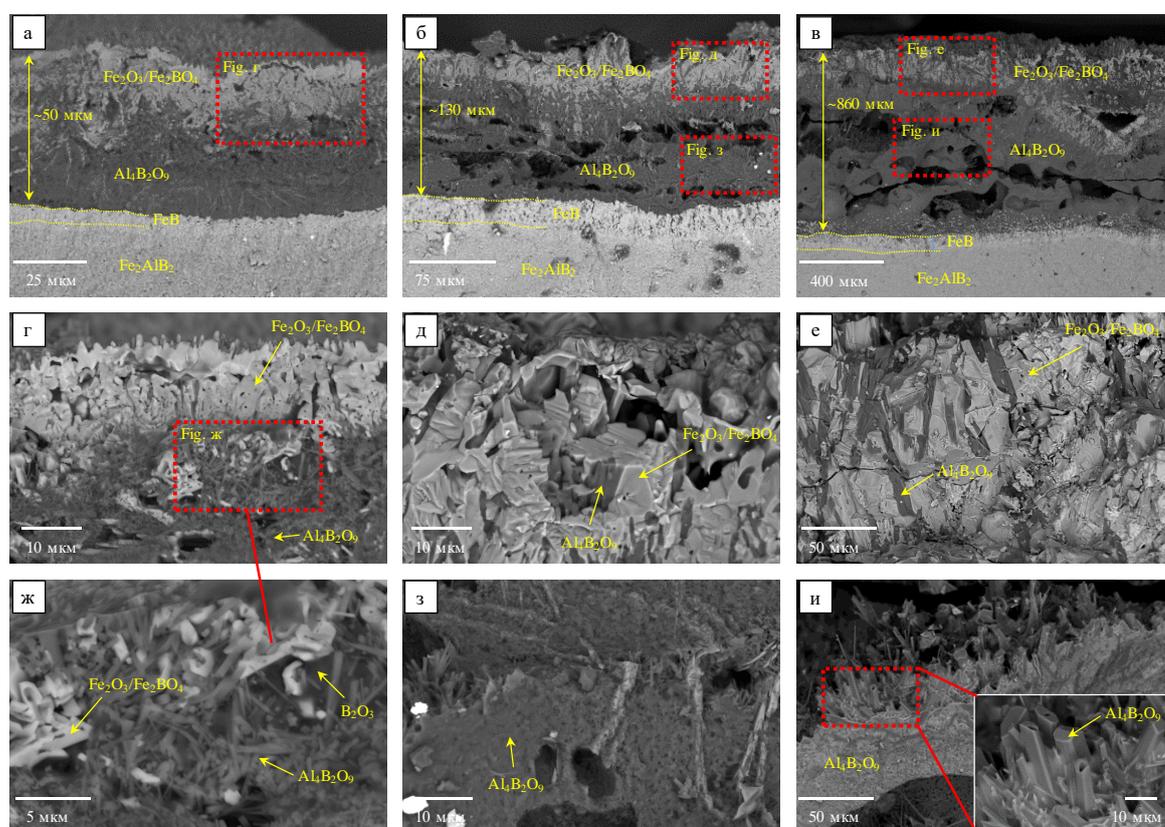


Рисунок 79 – Микроструктуры излома Fe_2AlB_2 в области поверхностного слоя, окисленных при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (а, г, ж), 5 ч (б, д, з) и 30 ч (в, е, и)

Для разделения фаз Fe_2O_3 и Fe_2VO_4 в оксидном слое был изучен шлиф образца Fe_2AlB_2 после окисления в течение 1 часа (рис. 80). Было установлено, что оксид железа Fe_2O_3 является верхним поверхностным слоем толщиной до 5 мкм. Ниже этого слоя располагается слой толщиной около 20 мкм из борсодержащих оксидных фаз Fe_2VO_4 и $\text{Al}_4\text{B}_3\text{O}_9$. Нижний оксидный слой представляет собой только оксид $\text{Al}_4\text{B}_3\text{O}_9$.

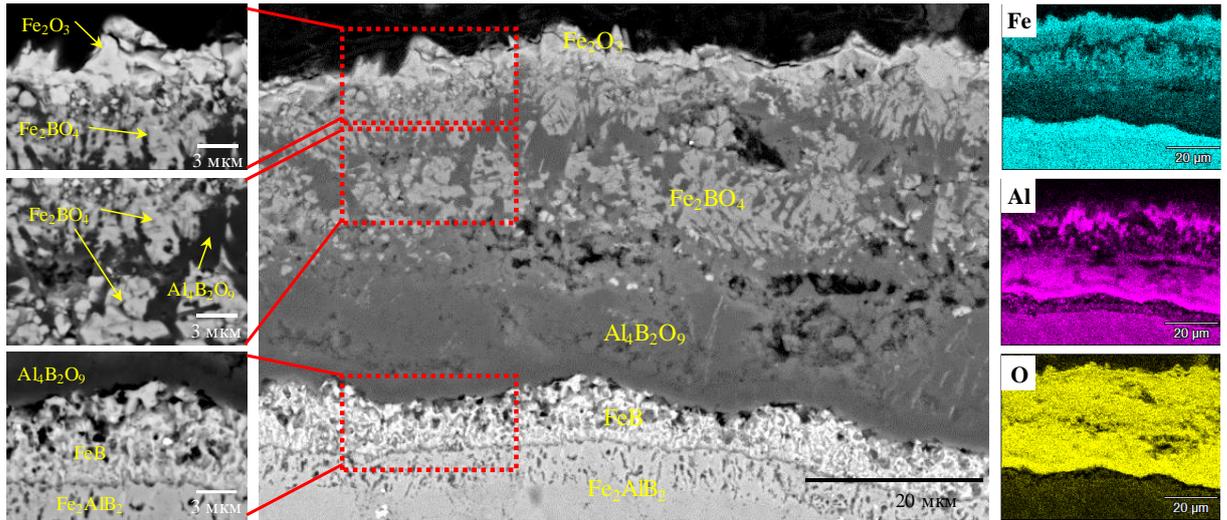
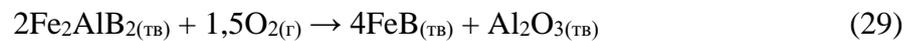
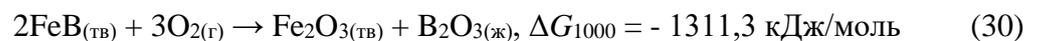


Рисунок 80 – Микроструктуры шлифа образца Fe_2AlB_2 в области поверхностного слоя, окисленного при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч

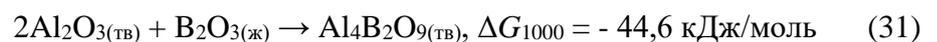
Можно предположить, что формирование оксидных слоя в процессе окисления Fe_2AlB_2 может протекать по следующим реакциям (27), (28) и (29):



Видно, что реакции (28) и (29) и (приводит к формированию промежуточного слоя на основе борида железа, который в свою очередь может окисляться по реакции (30):

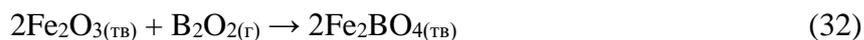


Взаимодействие образовавшихся оксидов алюминия и бора по реакциям (27) и (30) приводит к образованию борсодержащей оксидной фазы (31):



При температуре выше $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ образующийся B_2O_3 может активно испаряться с образованием газообразного B_2O_2 , что, по-видимому, приводит к образованию

борсодержащей оксидной фазы на основе железа (32):



5.5 Вывод по разделу

1. Показана возможность получения компактной керамики на основе МАВ-фаз методом силового СВС-компактирования. Керамика на основе MoAlB состояла на 97 % из МАВ-фазы и характеризовалась остаточной пористостью 9,6 %, а в керамике на основе железосодержащей МАВ-фазы количество фазы Fe_2AlB_2 составило 74 % при остаточной пористости менее 15 %.

2. Установлены оптимальные параметры горячего прессования СВС-порошков на основе МАВ-фаз. Для консолидированной керамики MoAlB остаточная пористость составляла 1,2 %; керамика обладала твердостью 11,3 ГПа, трещиностойкостью 6,4 МПа \times м^{0,5}, пределом прочности на изгиб 397 МПа, теплоемкостью 0,562 Дж/(г \times К) и теплопроводностью 26,9 Вт/(м \times К). Оптимизированные параметры ГП позволили получить керамику на основе Fe_2AlB_2 со следующими свойствами: пористость – 2,3 %, твердость – 12,8 ГПа, прочность на трехточечный изгиб – 429 МПа, трещиностойкость 5,2 МПа \times м^{0,5}, удельное электрическое сопротивление – 1,62 мкОм \times м, теплоемкость – 0,622 Дж/(г \times К), температуропроводность – 2,195 мм²/с, теплопроводность – 7,47 Вт/(м \times К).

3. Исследованы процессы высокотемпературного окисления на воздухе компактной керамики на основе МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2 . При температуре 1200 °С на поверхности MoAlB образуется плотный слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, затрудняющий диффузию кислорода вглубь материала, толщина которого после 30 ч окисления составила 14 мкм. Окисление керамики Fe_2AlB_2 при 1000 °С происходит по линейному закону со средней скоростью 5,55 \times 10⁻⁴ мг/(см² \times с) с образованием пористой оксидной пленки, поверхностный слой которой состоит из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_2BO_4 , а центральный слой содержит оксиды в виде нитевидных кристаллов бората алюминия $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На границе окарины с материалом керамики обнаружено образование подслоя на основе FeB.

РАЗДЕЛ 6. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

6.1 Нанесение защитных покрытий методом ИПС из СВС-прекурсора МАВ-фазы МоАlВ

Полученные в ходе работы СВС-порошки на основе МАВ-фазы МоАlВ использовали в качестве прекурсора для нанесения защитных покрытий методом искрового плазменного спекания (ИПС). В качестве подложек применяли диски из молибденового сплава марки ТСМ-7 диаметром 12 мм и толщиной 3 мм. Подложки полировали на установке Struers Rotopol с использованием наждачной бумаги зернистостью 1200, а затем подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т в течение 10 мин. Для нанесения покрытий порошковую смесь помещали в графитовую пресс-форму таким образом, чтобы полностью окружить подложку. Процесс ИПС проводили на установке Labox 650 (Sinter Land) в вакууме при температуре 1300 °С, давлении 30 МПа и времени выдержки 15 мин.

На рисунке 81 показана микроструктура ИПС-покрытия на основе МАВ-фазы МоАlВ, сформированного на подложке из молибденового сплава. Толщина покрытия составляет ~1,33 мм. Верхняя и центральная зоны покрытия однородны по составу и состоят из пластинчатых кристаллов МАВ-фазы МоАlВ размером 7–8 мкм с выраженной ламеллярной морфологией (рис. 81а,е). Помимо матричной фазы наблюдаются включения вытянутых кристаллов моноборида МоВ длиной до 4 мкм и толщиной до 1 мкм, а также дисперсные овальные частицы Al₂O₃ размером до 1 мкм, локализованные в межпоровом пространстве (рис. 81б). По данным энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), атомное соотношение Мо:Al близко к эквиаtomному (1:1,01) (рис. 81г), что согласуется с узкой областью гомогенности МАВ-фазы МоАlВ [46].

В области, прилегающей к подложке (рис. 81в,д), наблюдается образование переходного слоя толщиной ~26 мкм, состоящего из кристаллов интерметаллида Mo₃Al₈. Следующий слой толщиной ~30 мкм состоит преимущественно из крупных кристаллов моноборида молибдена размером 5–8 мкм, разделённых прослойками фазы Mo₃Al₈. Структура и морфология кристаллов борида МоВ вблизи границы раздела «подложка–покрытие» заметно отличаются от таковых в верхней части покрытия и аналогичны структуре кристаллов МАВ-фазы. Это может свидетельствовать о формировании данного

слоя в результате распада MoAlB , инициированного диффузией атомов Mo из подложки в процессе ИПС. Этот процесс приводит к нарушению стехиометрического состава MoAlB -фазы и её последующему разложению на моноборид и алюминий. Высвободившийся алюминий взаимодействует с диффундирующими атомами молибдена, что приводит к формированию интерметаллического слоя Mo_3Al_8 на границе раздела.

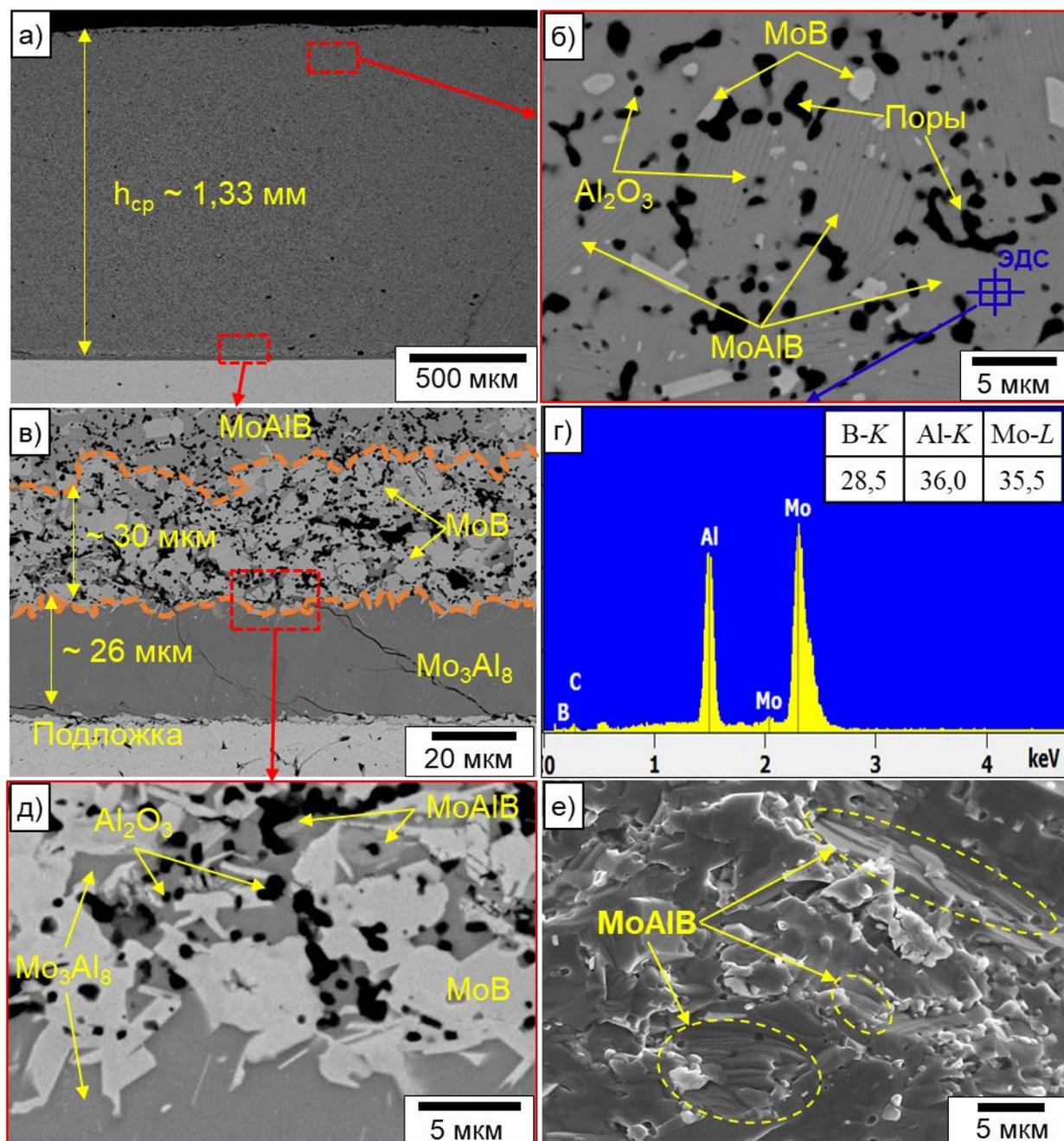


Рисунок 81 – Микроструктура полученного ИПС покрытия на основе MoAlB : общий вид (а), структура вблизи поверхности (б) и данные ЭДС (г), зона интерфейса (в, д) и поверхность излома (е)

Анализ фрактограмм поверхности покрытия на основе MoAlB демонстрирует хрупкий характер разрушения. Распространение трещин происходит по смешанному механизму. В зёрнах МАВ-фазы проявляется слоистая структура (рис. 81e) с характерной террасной морфологией. Толщина отдельных слоёв составляет 120–250 нм.

6.2 Измерение механических и трибологических свойств покрытий, нанесённых методом ИПС

Механические свойства вблизи границы раздела «подложка–покрытие» измеряли методом наноиндентирования на прецизионном нанотвердомере Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария), оснащённом алмазной пирамидой (индентор Берковича). Использовали нагрузку 30 мН, время выдержки 12 с и фиксированный интервал между отпечатками 8 мкм. Результаты представлены на рисунке 82. При переходе от подложки к покрытию зафиксировано увеличение твёрдости, модуля упругости и упругого восстановления. По сравнению с материалом подложки средние значения твёрдости H и модуля упругости E увеличиваются с 4 до 23,2 ГПа и с 340 до 420 ГПа соответственно. Измеренные значения твёрдости выше, чем для объёмных материалов на основе MoAlB [31,93], что может быть связано с наличием дисперсных частиц MoB, влияющих на результаты измерений. Твёрдость по Виккерсу, измеренная на торцевой поверхности образца при нагрузке 10 кгс, составила 12,9 ГПа.

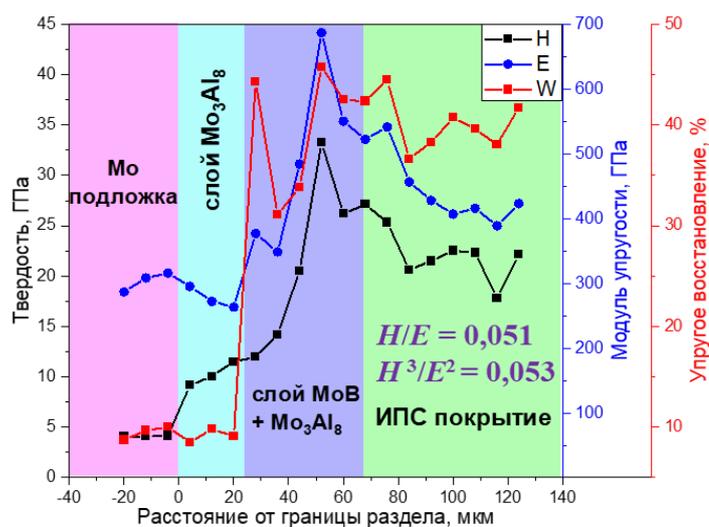


Рисунок 82 – Механические свойства ИПС-покрытия на основе MoAlB на границе интерфейса

Коэффициент трения измеряли на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments) по схеме «стержень-пластина». В качестве контртела использовали шарик из твёрдого сплава марки ВК-6 диаметром 3 мм. Испытания проводили при комнатной температуре. Нормальная нагрузка составляла 1 Н, общая длина пути трения — 200 м. Приведённый износ определяли по глубине дорожки износа, измеренной на оптическом профилометре WYKO-NT1100.

Результаты трибологических испытаний представлены на рисунке 83. В ходе испытаний наблюдалось монотонное увеличение коэффициента трения. Средний коэффициент трения ИПС-покрытия на основе MoAlB составил 0,62, что указывает на умеренно высокий уровень фрикционного взаимодействия. Однако важным результатом является низкое значение скорости износа, равное $5,4 \times 10^{-7}$ мм³/(Н×м), что свидетельствует о высокой сопротивляемости износу покрытия, несмотря на относительно высокое трение. Высокая износостойкость, вероятно, обусловлена хорошими трибологическими свойствами МАВ-фазы MoAlB и дисперсионным упрочнением микроструктуры покрытия твёрдыми частицами моноборида MoB, которые препятствуют пластическому течению материала и распространению трещин.

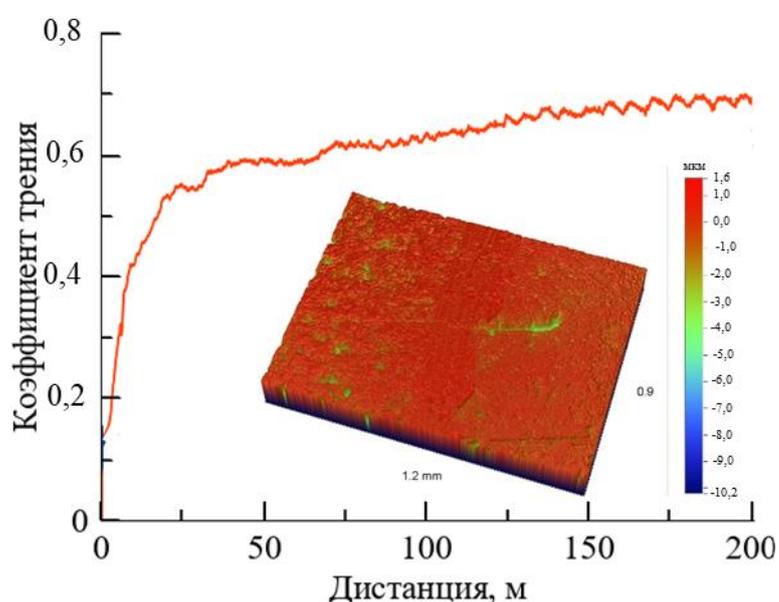


Рисунок 83 – Зависимость коэффициента трения и 3D изображение дорожки износа

6.3 Получение электродов на основе MoAlB методом горячего прессования

Для повышения надёжности и срока службы изделий, эксплуатирующихся в

условиях экстремальных термических и трибологических нагрузок, перспективно применение технологии электроискрового легирования. Электроискровая обработка (ЭИО) поверхностных слоёв деталей позволяет создавать керамические покрытия с высокой адгезией. Простота технологического оборудования и невысокая энергоёмкость процесса позволяют наносить покрытия на изделия сложной формы или проводить локальный ремонт повреждённых участков [183,184]. Использование электродов из материалов на основе МАВ-фаз для электроискрового легирования открывает возможность формирования покрытий с уникальным комплексом свойств, что может положительно сказаться на стабильности работы изделий, эксплуатирующихся в условиях интенсивного трения и высоких температур.

Электроды на основе МАВ-фазы MoAlB для нанесения электроискровых покрытий изготовили в соответствии с техническими условиями ТИ 70-11301236-2025 на производство керамических мишеней-катодов и электродов на основе МАВ-фаз для ионно-плазменного осаждения и электроискрового нанесения функциональных покрытий. Заготовки для электродов получили методом ГП из ранее синтезированных СВС-порошков MoAlB . Прессование проводили при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 35 МПа и выдержке 10 мин . После ГП торцевые поверхности заготовок отшлифовали, а затем из центральной части вырезали электроды в виде параллелепипедов квадратного сечения $4\times 4\text{ мм}$ и длиной 45 мм (рис. 84а). Измеренная плотность полученных электродов составила $97,2\%$ от теоретической.

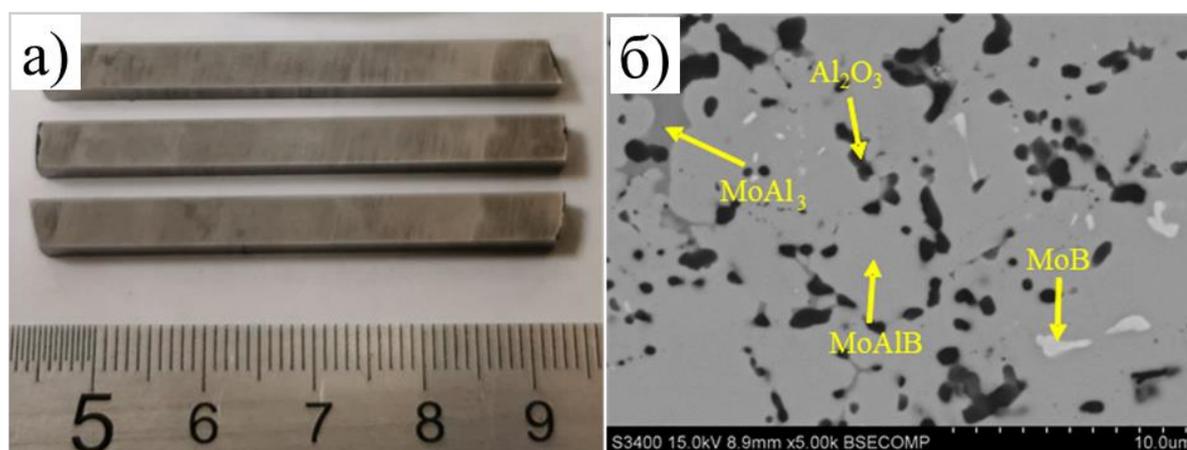


Рисунок 84 – Электроды на основе МАВ-фазы MoAlB для электроискрового нанесения покрытий: внешний вид (а) и микроструктура (б)

Основной структурной составляющей электродов была МАВ-фаза MoAlB ,

состоящая из зёрен размером 5–10 мкм (рис. 84б). Как и в ранее полученных образцах (рис. 6б), наблюдалось образование примесной фазы MoV размером 2–3 мкм, интерметаллида MoAl₃, расположенного преимущественно между зёрнами МАВ-фазы, а также оксида алюминия, находящегося в межпоровом пространстве.

6.4 Нанесение покрытий методом электроискрового легирования и исследование их свойств

Покрытия наносили на подложки из молибдена марки Мч-1 в форме дисков диаметром 16 мм и толщиной 5 мм. Электроискровую обработку проводили в автоматическом режиме в вакууме. Рабочий инструмент с обрабатываемым электродом закрепляли на трёхкоординатном столике, установленном в вакуумной камере установки УВН-2М, и соединяли с генератором Alier-303 Metal (Россия–Молдова). Воздух из рабочей камеры откачивали до остаточного давления 10 Па, после чего камеру заполняли аргоном (чистота 99,9995 %) до давления 20 Па. Скорость перемещения электрода составляла 500 мм/мин, а скорость вращения — 800 мин⁽⁻¹⁾; эти параметры регулировались с помощью компьютера. Формирование покрытий проводили при следующих параметрах импульсных разрядов: сила тока 200 А, частота импульсов 800 Гц, длительность импульсов 80 мкс, энергия единичного импульсного разряда 0,32 Дж.

Согласно данным РФА, основными структурными составляющими полученных покрытий являются алюминий (45 %) и фаза β-MoV (36 %). Содержание целевой МАВ-фазы не превышает 20 %, что значительно ниже её содержания в исходном материале электрода. Такое резкое снижение, вероятно, обусловлено термическим разложением МАВ-фазы при высоких температурах, достигаемых в плазме разряда в процессе нанесения покрытий. Согласно данным работы [53], процесс протекает по перитектической реакции с образованием моноборида молибдена и алюминиевого расплава.

На рисунке 85 приведена структура полученного покрытия, в которой наблюдается пористость и структурная неоднородность. Помимо указанных фаз были обнаружены частицы оксида Al₂O₃ округлой морфологии. Размер частиц оксида алюминия достигает 3 мкм и заметно превышает размер частиц в материале электрода (рис. 85б), что может быть связано с их частичным окислением, вероятно, происходящим после разложения МАВ-фазы.

С целью гомогенизации структуры и повышения содержания МАВ-фазы за счёт взаимодействия MoB и Al [54,185] проводился отжиг электроискровых покрытий в шахтной вакуумной печи Термионик Т1 (ООО «Термионика», Россия) в течение 2 ч при температуре 600 °С при разряжении $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па.

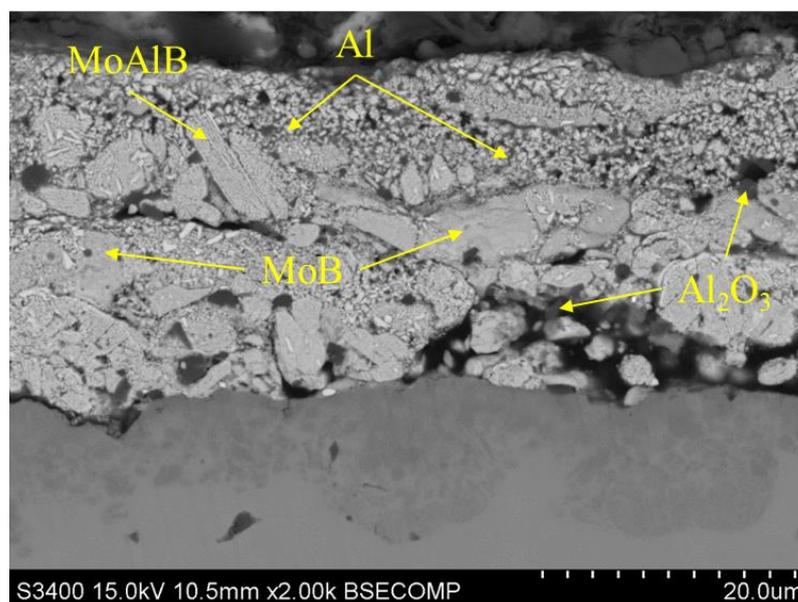


Рисунок 85 – Микроструктура электроискровых покрытий, полученных с применением электродов на основе MoAlB

После вакуумного отжига структура покрытия стала более сплошной и однородной, без макроскопических дефектов (рис. 86а). Основной фазой в покрытии является МАВ-фаза MoAlB, содержание которой увеличилось до 58 %. Вдоль границы «подложка–покрытие» сформировался переходный слой на основе интерметаллида MoAlx, образование которого обусловлено встречной диффузией атомов молибдена из подложки и атомов алюминия из покрытия в процессе отжига и их последующим взаимодействием. Кроме того, после отжига наблюдается измельчение структурных составляющих покрытия, что, вероятно, связано с реакционным взаимодействием компонентов и процессами рекристаллизации. Таким образом, вакуумный отжиг способствует повышению сплошности покрытия, формированию диффузионного переходного слоя и измельчению структуры, что может улучшить механические и трибологические свойства покрытия.

По результатам наноиндентирования установлено, что твёрдость и модуль упругости электроискровых покрытий на основе MoAlB после термообработки составляют 21,3 ГПа и 370 ГПа соответственно. Полученные значения механических

свойств превышают значения для покрытий, полученных методом магнетронного распыления [83,186].

Трибологические испытания образцов проводили на автоматизированной машине трения TRIBOMETER (CSM Instruments, Швейцария) с использованием возвратно-поступательного движения по схеме «стержень-пластина». В качестве контртела использовали шарик из твёрдого сплава WC-Co диаметром 3 мм. Номинальная нагрузка составляла 1 Н, общая длина пути трения — 40 м (5000 циклов), скорость скольжения 5 см/с. Установлено, что полученные покрытия способствуют снижению коэффициента трения с 0,43 до 0,08 по сравнению с материалом подложки (рис 86б), при этом приведённый износ покрытия составил 9×10^{-5} мм³/(Н×м), что в 10 раз ниже износа подложки ($90,40 \times 10^{-5}$ мм³/(Н×м)) (рис. 86в и г).

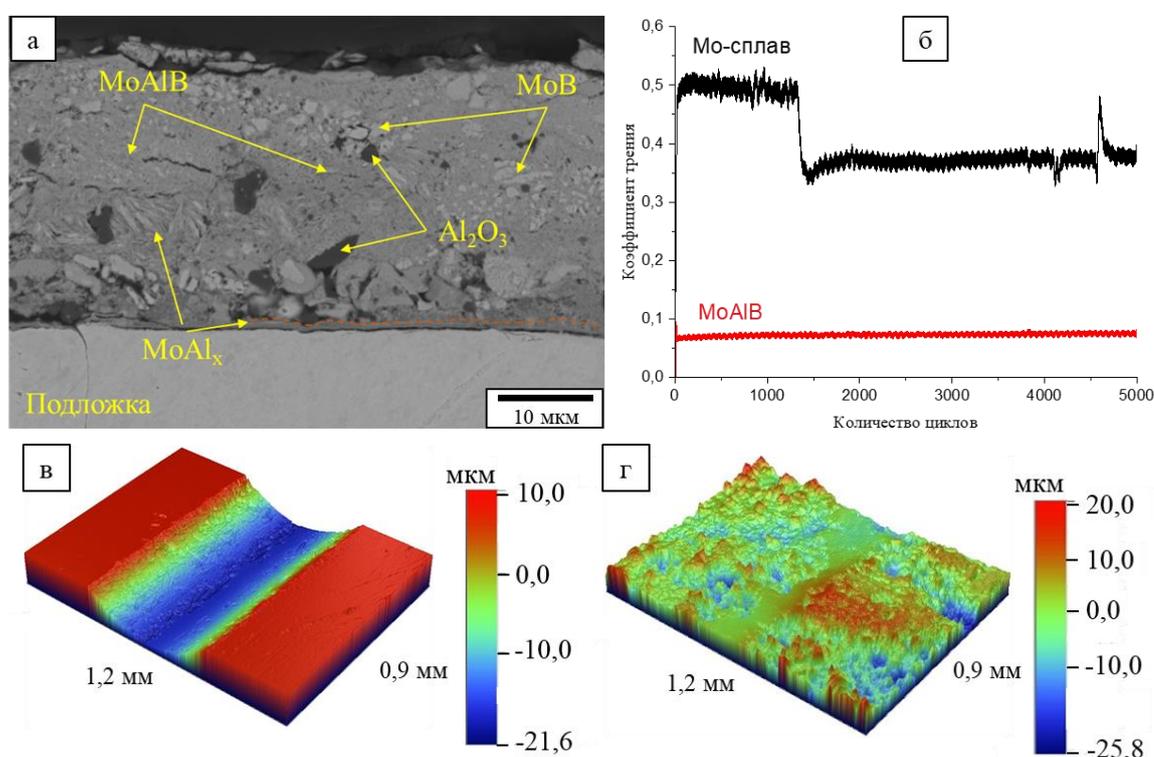


Рисунок 86 – Микроструктура электроискрового покрытия на основе MoAlB после отжига при 600 °С (а) и зависимость коэффициента трения (б) и 3D-профиль дорожек износа сплава до (в) и после (г) ЭИО

Исследование канавок износа методом комбинационного рассеивания света (рис. 87) выявило, что в процессе трибосопряжения происходит окисление материала покрытия с образованием борной кислоты H₃BO₃ (пик наивысшей интенсивности в положении ~ 880 см⁻¹) [187], B₂O₃ (пики в положениях 264, 385, 780 и 837

см⁻¹) [123,188] и МоО₃ (рефлексы в положениях (192 и 314 см⁻¹) [104]. Образование оксидов бора и молибдена, как отмечалось в работах [104,123], приводит к уменьшению скорости износа покрытия, а образование борной кислоты Н₃ВО₃ приводит к значительному уменьшению коэффициента трения за счет скольжения слабосцепленных Ван-дер-Ваальсовыми силами слоев при сдвиговых нагрузках[189,190].

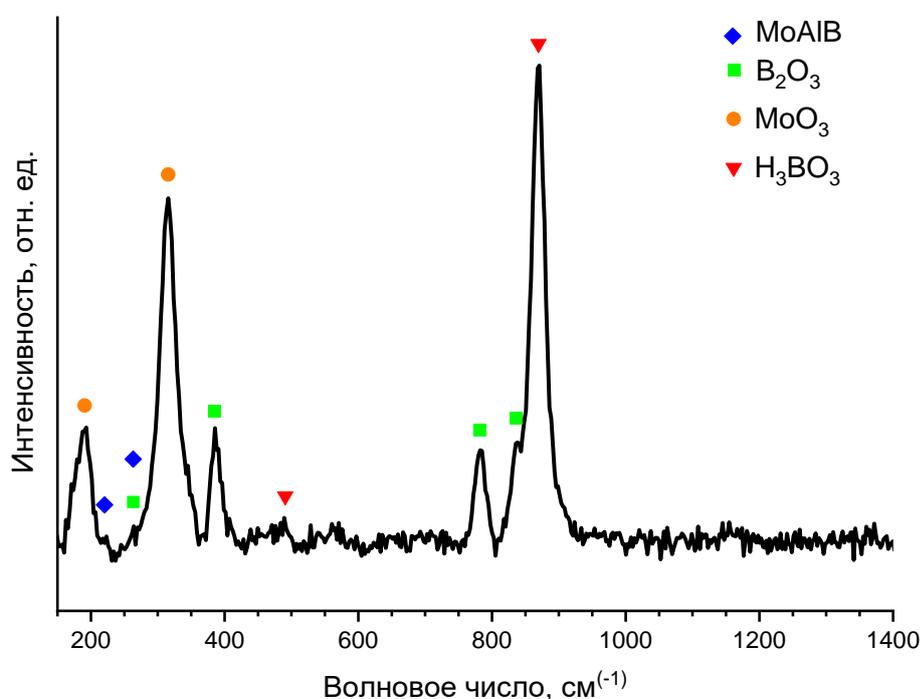


Рисунок 87 – Спектр комбинационного рассеяния света дорожки износа электроискрового покрытия МоАlВ

Таким образом, полученные значения коэффициента трения являются рекордно низкими для покрытий на основе МАВ-фаз, что, вероятно, связано с формированием мелкодисперсной структуры покрытия и наличия в продуктах трибоокисления борной кислоты Н₃ВО₃.

6.5 Измерение магнитокалорического эффекта в керамике на основе Fe₂AlB₂

В сотрудничестве с кафедрой физики конденсированного состояния Тверского государственного университета были произведены экспериментальные измерения магнитокалорического отклика керамики на основе Fe₂AlB₂ вблизи комнатной температуры. Определение магнитокалорического эффекта проводилось прямым методом по адиабатическому изменению температуры образца при изменении величины внешнего

магнитного поля на экспериментальной установке собственного производства. Для создания однородного магнитного поля применялась система из постоянных магнитов, собранная по принципу дипольной Хальбах-структуры (AMT&C Group, Россия) и состоящая из двух цилиндров, вращающихся в противоположных направлениях. Величина индукции магнитного поля в зазоре магнитной системы изменялась от -1,85 Тл до 1,85 Тл и контролировалась с помощью датчика Холла. Изменение температуры фиксировали с помощью медно-константановой термопары, находящейся в непосредственном контакте с образцом, с погрешностью измерения менее 0,01 К. Для минимизации теплообмена с окружающей средой и обеспечения адиабатических условий образец был обернут в пирогель, а измерения проводились в вакууме при давлении 5×10^{-7} мбар и скорости изменения магнитного поля 1 Тл/с. Адиабатические изменения температуры ΔT_{ad} проводились при определенных температурах как при нагревании, так и при охлаждении в интервале температур 240 – 340 К. Сигналы с термопар и датчика Холла регистрировались цифровыми вольтметрами В7/78-1, которые подключаются к компьютеру со специализированным программным обеспечением. Расширенная версия описания установки представлена в работе [191].

На рисунке 88 представлены результаты прямого измерения магнитокалорического эффекта вблизи температуры Кюри МАВ-фазы Fe_2AlB_2 при наложении магнитных полей от 0,2 до 1,8 Тл.

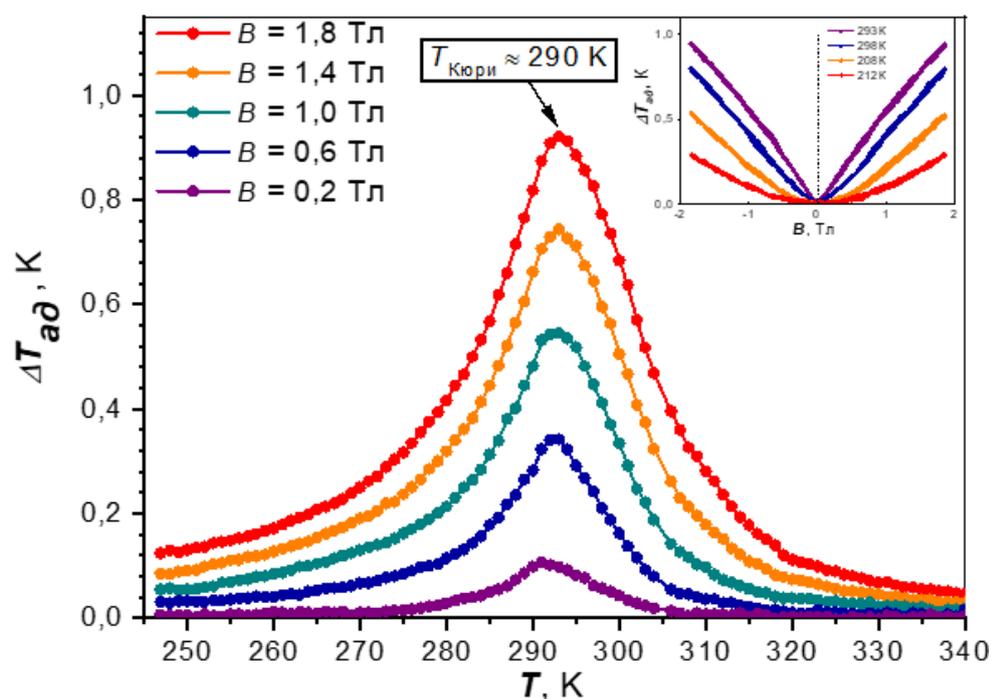


Рисунок 88 – Прямое измерение магнитокалорического эффекта в Fe_2AlB_2

Поведение кривых магнитокалорического отклика характерно для фазового перехода второго рода с максимумом при $T_{\text{Кюри}}$, которая составила ~ 290 К. Следует отметить, что при увеличении индукции магнитного поля увеличивается стабилизирующий фактор магнитного упорядочивания, вследствие чего температура фазового перехода смещается в область больших значений.

При величине магнитного поля 1,8 Тл магнитокалорический эффект для Fe_2AlB_2 составил 0,92 К, что хорошо согласуется с расчетными значениями ΔT_{ad} , полученных в предыдущих исследованиях (табл. 18). При прохождении цикла намагничивание–размагничивание от B до $-B$ (при $|B| \leq 1,8$ Тл) изменение величины ΔT_{ad} не обнаружено (вставка на рис. 88).

Таблица 18 – Температура Кюри и величина магнитокалорического эффекта в Fe_2AlB_2

Материал	Способ получения	$T_{\text{Кюри}}$, К	ΔT_{ad} , К при 2Тл	Источник
$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,3}\text{B}_2$	СВС+ГП	290	0,92 ¹	Эта работа
$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,15}\text{B}_2$	ГП	284	0,90 ²	[192]
$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,15}\text{B}_2\text{Ge}_{0,05}\text{Ga}_{0,01}$		305	1,10 ²	[192]
$\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{B}_2$	Дуговой переплав	282	1,80	[62]
$\text{Fe}_2\text{Al}_{1,2}\text{B}_2$		272	1,00	[63]
$\text{Al}_{1,1}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,05}\text{Fe}_2\text{B}_2$		294	2,19	[63]

¹ – прямое измерение МКЭ при $B = 1,8$ Тл;

² – прямое измерение МКЭ при $B = 1,93$ Тл

Таким образом, керамика на основе Fe_2AlB_2 , полученная по комплексной технологии СВС и ГП, может рассматриваться в качестве потенциального применения в холодильных установках, работающих на магнитном охлаждении при комнатной температуре.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучено влияние исходных компонентов, их соотношения и способов приготовления реакционных смесей на фазовый состав и структуру продуктов синтеза. Для послойного горения в системе Mo-Al-B наибольшее содержание МАВ-фазы $MoAlB$ (98 %) достигается при использовании порошка алюминия марки ПА-4, введенного в реакционную смесь с избытком 4,5 %. Для получения МАВ-фазы в системе Fe-Al-B необходима высокоэнергетическая механическая обработка смеси (ВЭМО) в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) в течение 10 мин, при этом наибольшее содержание Fe_2AlB_2 (99 %) достигается при избытке алюминия 2 %.

2. Установлена линейная зависимость температуры и скорости послойного горения от начальной температуры при элементном синтезе в системах Mo-Al-B и Fe-Al-B. Измеренные значения температуры горения (1110-1380 °C) свидетельствуют о том, что в волне горения плавится главным образом алюминий, а химические превращения протекают в расплаве, что подтверждается низкими значениями эффективной энергии активации процесса горения: 152 кДж/моль для $MoAlB$ и 122 кДж/моль для Fe_2AlB_2 .

3. Изучено влияние способа синтеза на стадийность структуро- и фазообразования. В режиме послойного горения смесей Mo-Al-B и при наличии примесного кислорода в зоне прогрева первоначально образуется оксид молибдена MoO_2 , который затем восстанавливается алюминием, а целевая фаза $MoAlB$ выделяется из расплава Al-B-Mo. При объемном горении смесей, приготовленных в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ), первоначально образуются фазы Mo_3Al_8 и MoB, взаимодействие между которыми приводит к искомому соединению $MoAlB$. Для механически активированных реакционных смесей с масштабом гетерогенности до 500-700 нм доминирующим является твердофазный механизм, при котором фаза $MoAlB$ начинает образовываться при температуре 490 °C.

4. Исследованы особенности структурообразования фазы Fe_2AlB_2 . Высокая химическая однородность реакционных ВЭМО-гранул приводит к локализации химического превращения в пределах этих гранул. Формирование целевой фазы Fe_2AlB_2 происходит в одну стадию: выделение из расплава Al-Fe-B кристаллитов размером 70-100 нм и их рост до 2-3 мкм с возможным образованием моноборида железа FeB в зоне догорания. Причем продукты синтеза наследуют форму и размер реакционных гранул.

5. С помощью методов силового СВС-компактирования и горячего прессования

(ГП) СВС-порошков получены компактные керамики на основе МАВ-фаз до 78 мм. Лучшее сочетание свойств показали горячепрессованные образцы: твёрдость $HV = 11,3$ ГПа, трещиностойкость $K_{Ic} = 6,4$ МПа \times м^{0,5}, предел прочности на изгиб 397 МПа, теплоемкость 0,56 Дж/(г \times К) и теплопроводность 26,91 Вт/(м \times К).

ГП-образцы на основе Fe_2AlB_2 имели следующие свойства: пористость – 2,3 %, твердость – 12,8 ГПа, предел прочности на изгиб – 429 МПа, трещиностойкость – 5,2 МПа \times м^{0,5}, удельное электрическое сопротивление – 1,62 мкОм \times м, теплоемкость – 0,62 Дж/(г \times К), теплопроводность – 7,47 Вт/(м \times К).

6. Исследованы процессы высокотемпературного окисления на воздухе при 1200 °С в течение 30 ч керамики на основе $MoAlB$. Кинетика окисления подчиняется параболическому закону благодаря формированию на поверхности плотного защитного слоя $\alpha-Al_2O_3$ толщиной ~ 14 мкм, блокирующего диффузию кислорода.

7. Разработан способ получения методом СВС керамических материалов на основе МАВ-фаз $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 . В Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС зарегистрировано ноу-хау «Состав и способ получения керамических атомно-слоистых боридов на основе МАВ-фаз» № 12-732-2024 ОИС от 15.10.2024, номер государственного учета РИД 624111300208-2 от 13.11.2024 г.

8. Найдены оптимальные технологические режимы горячего прессования керамики и зарегистрированы технологические инструкции ТИ 69-11301236-2025 на производство трехкомпонентных боридных порошков на основе МАВ-фаз методом СВС и ТИ 70-11301236-2025 на получение керамических мишеней-катодов и электродов на основе МАВ-фаз для ионно-плазменного осаждения и электроискрового нанесения функциональных покрытий.

9. В соответствии с ТИ были изготовлены порошки и электроды размером 4 \times 4 \times 45 мм, а в ООО «НПО МЕТАЛЛ» проведена их апробация в технологиях нанесения защитных покрытий методами искрового плазменного спекания (ИПС) и электроискровой обработки. ИПС-покрытия на основе фазы $MoAlB$ увеличили твердость молибденовой подложки в 4 раза, снизили приведенный износ на три порядка. Электроискровая обработка повысила твердость в 4,5 раз, снизив приведенный износ в 10 раз и коэффициент трения более чем в 5 раз, достигнув значения 0,08 в паре с контртелом из WC-Co при нагрузке 1 Н и скорости скольжения 5 см/с. Электроды и порошки рекомендованы к внедрению в технологический процесс модифицирования изделий из молибденовых сплавов.

10. В Тверском государственном университете проведены испытания и экспериментальная оценка магнитокалорического эффекта керамики на основе Fe_2AlB_2 в магнитных полях индукцией до 1,8 Тл в интервале температур 250-340 К. Установлено, что данная керамика обладает значительным магнитокалорическим эффектом, наибольшее значение изменения адиабатической температуры 0,92 К было зафиксировано при 293 К и величине магнитного поля 1,85 Тл без снижения эффекта после циклического намагничивания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды.– Москва: Атомиздат, 1975.– 376 с.
2. Швейкин Г.П., Ивановский А.Л. Химическая связь и электронные свойства боридов металлов // *Успехи химии*.– 1994.– Т. 63, № 9.– С. 751–775.
3. Matkovich V.I. *Boron and Refractory Borides*. 1st ed.– Heidelberg: Springer Berlin, 1977.– 656 p.
4. Akopov G., Yeung M.T., Kaner R.B. Rediscovering the Crystal Chemistry of Borides // *Advanced Materials*.– 2017.– Vol. 29, № 21.– P. 1604506.
5. Martini C., Palombarini G., Poli G., Prandstraller D. Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings // *Wear*.– 2004.– Vol. 256, № 6.– P. 608–613.
6. Magnuson M., Hultman L., Högberg H. Review of transition-metal diboride thin films // *Vacuum*.– 2022.– Vol. 196.– P. 110567.
7. Ahmed A., Bahadur S., Russell A.M., Cook B.A. Belt abrasion resistance and cutting tool studies on new ultra-hard boride materials // *Tribology International*.– 2009.– Vol. 42, № 5.– P. 706–713.
8. Rizzo A., Goel S., Luisa Grilli M., Iglesias R., Jaworska L., Lapkovskis V., Novak P., Postolnyi B.O., Valerini D. The Critical Raw Materials in Cutting Tools for Machining Applications: A Review // *Materials (Basel)*. – 2020.– Vol. 13, № 6.– P. 1377.
9. Oder T.N., Sutphin E., Kummari R. Ideal SiC Schottky barrier diodes fabricated using refractory metal borides // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*.– 2009.– Vol. 27, № 4.– P. 1865–1869.
10. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments // *Scripta Materialia*.– 2017.– Vol. 129.– P. 94–99.
11. Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K. Review on ultra-high temperature boride ceramics // *Progress in Materials Science*.– 2020.– Vol. 111.– P. 100651.
12. Nisar A., Hassan R., Agarwal A., Balani K. Ultra-high temperature ceramics: Aspiration to overcome challenges in thermal protection systems // *Ceramics International*.– 2022.– Vol. 48, № 7.– P. 8852–8881.
13. Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Majumdar S., Kain V. Processing of ZrB₂- and HfB₂-Based Ultra-High Temperature Ceramic Materials: A Review // *Materials Performance and Characterization*.– 2021.– Vol. 10, № 2.– P. 89–121.
14. Dong S., Zhou H., Hu X., Zhang J., Li Y., Shang W., Liu Z., Wan L., Zhao H. Application of transition metal high entropy boride in electrocatalytic hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*.– 2023.– Vol. 48, № 48.– P. 18233–18244.
15. Zhang J., Yan X., Cheng Z., Han Y., Zhang Y., Dong Y. Applications, prospects and challenges of metal borides in lithium sulfur batteries // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2024.– Vol. 657.– P. 511–528.
16. Xu N., Li X.-R., Ouyang D., Li G., Cheng S., Tang Z., Chai Y.-M., Dong B. Structural and electronic regulation of transition metal borides: from controllable synthesis to industrial alkaline water splitting // *Fuel*.– 2025.– Vol. 386.– P. 134283.
17. Hong T., Xiao C., Jia J., Zhu Y., Wang Q., Liang Y., Wang X., Zhang B., Zhu G., Wu Z.-S. Fundamental Mechanisms, Synthesis Strategies and Key Challenges of Transition Metal Borides for Electrocatalytic Hydrogen Evolution // *Electrochemical Energy Reviews*.– 2025.– Vol. 8, № 1.– P. 17.

18. Dahlqvist M., Barsoum M.W., Rosen J. MAX phases – Past, present, and future // *Materials Today*.– 2024.– Vol. 72.– P. 1–24.
19. Radovic M., Barsoum M. MAX Phases: Bridging the gap Between Metals and Ceramics.– 2013.– Vol. 92, № 3.– P. 20–27.
20. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases // *The Annual Review of Materials Research* – 2011.– Vol. 41, № 1.– P. 195–227.
21. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *International Materials Reviews*.– 2011.– Vol. 56, № 3.– P. 143–166.
22. Smialek J.L. Environmental resistance of a Ti₂AlC-type MAX phase in a high pressure burner rig // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2017.– Vol. 37, № 1.– P. 23–34.
23. Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W. A Critical Review of the Oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air // *Materials Research Letters*.– 2013.– Vol. 1, № 3.– P. 115–125.
24. Van Loo K., Lapauw T., Ozalp N., Ström E., Lambrinou K., Vleugels J. Compatibility of SiC--and MAX phase-based ceramics with a KNO₃-NaNO₃ molten solar salt // *Solar Energy Materials and Solar Cells*.– 2019.– Vol. 195.– P. 228–240.
25. Go T., Sohn Y.J., Mauer G., Vaßen R., Gonzalez-Julian J. Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2019.– Vol. 39, № 4.– P. 860–867.
26. Sundberg M., Malmqvist G., Magnusson A., El-Raghy T. Alumina forming high temperature silicides and carbides // *Ceramics International*.– 2004.– Vol. 30, № 7.– P. 1899–1904.
27. Ade M., Hillebrecht H. Ternary Borides Cr₂AlB₂, Cr₃AlB₄, and Cr₄AlB₆: The First Members of the Series (CrB₂)_nCrAl with n = 1, 2, 3 and a Unifying Concept for Ternary Borides as MAB-Phases // *Inorganic Chemistry*.– 2015.– Vol. 54, № 13.– P. 6122–6135.
28. Zhang Q., Zhou Y., San X., Li W., Bao Y., Feng Q., Grasso S., Hu C. Zr₂SeB and Hf₂SeB: Two new MAB phase compounds with the Cr₂AlC-type MAX phase (211 phase) crystal structures // *Journal of Advanced Ceramics*.– 2022.– Vol. 11, № 11.– P. 1764–1776.
29. Dahlqvist M., Tao Q., Zhou J., Palisaitis J., Persson P.O.Å., Rosen J. Theoretical Prediction and Synthesis of a Family of Atomic Laminate Metal Borides with In-Plane Chemical Ordering // *Journal of the American Chemical Society*.– 2020.– Vol. 142, № 43.– P. 18583–18591.
30. Miao N., Gong Y., Zhang H., Shen Q., Yang R., Zhou J., Hosono H., Wang J. Discovery of Two-dimensional Hexagonal MBene HfBO and Exploration on its Potential for Lithium-Ion Storage // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2023.– Vol. 62, № 36.– e202308436.
31. Kota S., Sokol M., Barsoum M.W. A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides // *International Materials Reviews*.– 2020.– Vol. 65, № 4.– P. 226–255.
32. Yin H., He X., Zhang J., Song G., Zheng Y., Bai Y. DFT-assisting discovery and characterization of a hexagonal MAB-phase V₃PB₄ // *Journal of Materiomics*.– 2023.– Vol. 9, № 6.– P. 1141–1150.
33. Carlsson A., Rosen J., Dahlqvist M. Theoretical predictions of phase stability for orthorhombic and hexagonal ternary MAB phases // *Physical Chemistry Chemical Physics*.– 2022.– Vol. 24, № 18.– P. 11249–11258.
34. Bai Y., Qi X., Duff A., Li N., Kong F., He X., Wang R., Lee W.E. Density functional theory insights into ternary layered boride MoAlB // *Acta Materialia*.– 2017.– Vol. 132.– P. 69–81.

35. Uddin M.N., Ishtiaq A.K.M.N., Islam S., Rana Md.R., Ali Md.A., Hoque K. Prediction of new 212 M_2AB_2 borides as a promising candidate for future engineering: DFT calculations // *Materials Today Communications*.– 2024.– Vol. 39.– P. 108536.
36. Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N., Sofer Z., Dash A., Gonzalez-Julian J., Fisher A.C., Webster R.D., Pumera M. MAX and MAB Phases: Two-Dimensional Layered Carbide and Boride Nanomaterials for Electrochemical Applications // *ACS Applied Nano Materials*.– 2019.– Vol. 2, № 9.– P. 6010–6021.
37. Yu Y., Tergenius L.-E., Lundström T., Okada S. A structural investigation of V_2B_3 by single-crystal diffractometry // *Journal of Alloys and Compounds*.– 1995.– Vol. 221, № 1–2.– P. 86–90.
38. Lu J., Kota Sankalp, Barsoum Michel W., Hultman L. Atomic structure and lattice defects in nanolaminated ternary transition metal borides // *Materials Research Letters*.– 2017.– Vol. 5, № 4.– P. 235–241.
39. Zhang Z.-K., Gu H., Sun D.-D., Bai Y.-L., Hu C.-F. Control of multiphase evolution and Al-deficiency in reactive-sintered MoAlB ceramics with excessive Al // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2022.– Vol. 42, № 13.– P. 5505–5514.
40. Wyckoff R.W.G. Crystal structures. 2nd ed.– New York: Interscience Publishers, 1965.– Vol. 2.– 588 p.
41. Okada S., Atoda T., Higashi I. Structural investigation of Cr_2B_3 , Cr_3B_4 , and CrB by single-crystal diffractometry // *Journal of Solid State Chemistry*.– 1987.– Vol. 68, № 1.– P. 61–67.
42. Zhang H., Dai F., Xiang H., Zhang Z., Zhou Y. Crystal structure of Cr_4AlB_4 : A new MAB phase compound discovered in Cr-Al-B system // *Journal of Materials Science & Technology*.– 2019.– Vol. 35, № 4.– P. 530–534.
43. Kiessling R., Samuelson O., Lindstedt G., Kinell P.-O. The Borides of Manganese // *Acta Chemica Scandinavica*.– 1950.– Vol. 4.– P. 146–159.
44. Magnuson M., Mattesini M. Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory // *Thin Solid Films*.– 2017.– Vol. 621.– P. 108–130.
45. Kádas K., Iuşan D., Hellsvik J., Cedervall J., Berastegui P., Sahlberg M., Jansson U., Eriksson O. AlM_2B_2 ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$): a group of nanolaminated materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*.– 2017.– Vol. 29, № 15.– P. 155402.
46. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Über einige Komplexboride von Übergangsmetallen // *Monatshefte für Chemie*.– 1965.– Vol. 96.– P. 844–851.
47. Halla F., Thury W. Über Boride von Molybdän und Wolfram // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*.– 1942.– Vol. 249, № 3.– P. 229–237.
48. Ghosh G. The Al-B-Fe (Aluminum-Boron-Iron) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*.– 1989.– Vol. 10, № 6.– P. 667–668.
49. Stadelmaier H.H., Burgess R.E., Davis H.H. The ternary system Fe-Al-B // *Metall.* – 1966.– Vol. 20.– P. 225–226.
50. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справ. изд.– Москва: Металлургия, 1990.– 320 с.
51. Da Igreja H.R., Tencé S., Chartier P., Dubois S. Magnetocaloric properties of bulk Fe_2AlB_2 synthesized by reactive hot isostatic pressing // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2024.– Vol. 44, № 11.– P. 6441–6448.
52. ElMeligy T.A., Messer O., Sokol M., Hassig M.Q., Barsoum M.W. Isothermal oxidation of bulk dense Fe_2AlB_2 and Mn_2AlB_2 phases in 700–1000 °C temperature range // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2025.– Vol. 45, № 1.– P. 116801.

53. Kota S., Agne M., Zapata-Solvas E., Dezellus O., Lopez D., Gardiola B., Radovic M., Barsoum M.W. Elastic properties, thermal stability, and thermodynamic parameters of MoAlB // *Physical Review B*– 2017.– Vol. 95, № 14.– P. 144108.
54. Merz J., Cuskelly D., Gregg A., Studer A., Richardson P. On the complex synthesis reaction mechanisms of the MAB phases: High-speed in-situ neutron diffraction and ex-situ X-ray diffraction studies of MoAlB // *Ceramics International*.– 2023.– Vol. 49, № 23.– P. 38789–38802.
55. Hirt S., Hilfinger F., Hillebrecht H. Synthesis and crystal structures of the new ternary borides Fe₃Al₂B₂ and Ru₉Al₃B₈ and the confirmation of Ru₄Al₃B₂ and Ru₉Al₅B_{8-x} (x≈2) // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*.– 2018.– Vol. 233, № 5.– P. 295–307.
56. Khazaei M., Wang J., Estili M., Ranjbar A., Suehara S., Arai M., Esfarjani K., Yunoki S. Novel MAB phases and insights into their exfoliation into 2D MBenes // *Nanoscale*.– 2019.– Vol. 11, № 23.– P. 11305–11314.
57. Liu Y., Jiang Z., Jiang X., Zhao J. New refractory MAB phases and their 2D derivatives: insight into the effects of valence electron concentration and chemical composition // *RSC Advances*. – 2020.– Vol. 10, № 43.– P. 25836–25847.
58. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития // *Успехи химии*.– 1972.– Т. 41, № 4.– С. 616–647.
59. Failla S., Galizia P., Fu S., Grasso S., Sciti D. Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2020.– Vol. 40, № 3.– P. 588–593.
60. Ramezanzadeh M., Ghamarpoor R., Dashan A., Fallah A., Soleimani S., Ramezanzadeh B. 2D-Transition Metal Borides (MBenes): a comprehensive review of the materials, chemistry, advances, and novel applications // *Advanced Composites and Hybrid Materials*.– 2025.– Vol. 8, № 3.– P. 269.
61. Du Q., Chen G., Yang W., Song Z., Hua M., Du H., Wang C., Liu S., Han J., Zhang Y., Yang J. Magnetic properties of AlFe₂B₂ and CeMn₂Si₂ synthesized by melt spinning of stoichiometric compositions // *Jpn. J. Appl. Phys.*– 2015.– Vol. 54, № 5.– P. 053003.
62. Tan X., Chai P., Thompson C.M., Shatruk M. Magnetocaloric Effect in AlFe₂B₂: Toward Magnetic Refrigerants from Earth-Abundant Elements // *Journal of American Chemical Society*.– American Chemical Society, 2013.– Vol. 135, № 25.– P. 9553–9557.
63. Barua R., Lejeune B.T., Jensen B.A., Ke L., McCallum R.W., Kramer M.J., Lewis L.H. Enhanced room-temperature magnetocaloric effect and tunable magnetic response in Ga- and Ge-substituted AlFe₂B₂ // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2019.– Vol. 777.– P. 1030–1038.
64. Bardziński P.J., Weselski M., Asimow P.D., Hu J., Fu R.R. Magnetic response and hardness enhancement by spontaneous directional coarsening of Fe₂AlB₂ in quasicrystal-rich matrix // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2025.– Vol. 1010.– P. 177791.
65. Cedervall J., Andersson M.S., Iuşan D., Delczeg-Czirjak E.K., Jansson U., Nordblad P., Sahlberg M. Magnetic and mechanical effects of Mn substitutions in AlFe₂B₂ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.– 2019.– Vol. 482.– P. 54–60.
66. Chai P., Stoian S.A., Tan X., Dube P.A., Shatruk M. Investigation of magnetic properties and electronic structure of layered-structure borides AlT₂B₂ (T=Fe, Mn, Cr) and AlFe_{2-x}Mn_xB₂ // *Journal of Solid State Chemistry*.– 2015.– Vol. 224.– P. 52–61.
67. Levin E.M., Jensen B.A., Barua R., Lejeune B., Howard A., McCallum R.W., Kramer M.J., Lewis L.H. Effects of Al content and annealing on the phases formation, lattice parameters, and magnetization of Al_xFe₂Al₂ (x=1.0,1.1,1.2) alloys // *Physical Review Materials*.– 2018.– Vol. 2, № 3.– P. 034403.

68. Barua R., Lejeune B.T., Ke L., Hadjipanayis G., Levin E.M., McCallum R.W., Kramer M.J., Lewis L.H. Anisotropic magnetocaloric response in AlFe_2B_2 // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2018.– Vol. 745.– P. 505–512.
69. Zhang Y., Okada S., Atoda T., Yamabe T., Yasumori I. Synthesis of a New Compound WAIB by the Use of Aluminium Flux // *Journal of the Ceramic Association*. – 1987.– Vol. 95, № 1100.– P. 374–380.
70. Okada S., Iizumi K., Kudaka K., Kudou K., Miyamoto M., Yu Y., Lundström T. Single Crystal Growth of $(\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x})\text{AlB}$ and $(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{AlB}$ by Metal Al Solutions and Properties of the Crystals // *Journal of Solid State Chemistry*.– 1997.– Vol. 133, № 1.– P. 36–43.
71. Yu Y., Lundström T. Crystal growth and structural investigation of the new quaternary compound $\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{AlB}$ with $x = 0.39$ // *Journal of Alloys and Compounds*.– 1995.– Vol. 226, № 1–2.– P. 5–9.
72. Alameda L.T., Holder C.F., Fenton J.L., Schaak R.E. Partial Etching of Al from MoAlB Single Crystals To Expose Catalytically Active Basal Planes for the Hydrogen Evolution Reaction // *Chemistry of Materials*.– 2017.– Vol. 29, № 21.– P. 8953–8957.
73. Shi O., Xu L., Jiang A., Xu Q., Xiao Y., Zhu D., Grasso S., Hu C. Synthesis and oxidation resistance of MoAlB single crystals // *Ceramics International*.– 2019.– Vol. 45, № 2.– P. 2446–2450.
74. Natu V., Kota S.S., Barsoum M.W. X-ray photoelectron spectroscopy of the MAB phases, MoAlB , M_2AlB_2 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$), Cr_3AlB_4 and their binary monoborides // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2020.– Vol. 40, № 2.– P. 305–314.
75. Okada S. Synthesis, Crystal Structure and Characterizations of the Ternary Borides TMAIB ($\text{TM} = \text{Mo}, \text{W}$) with UBC Type Structure // *Transactions of the Kokushikan University Faculty of Engineering*.– 1998.– Vol. 31.– P. 7–12.
76. Jeitschko W. The crystal structure of Fe_2AlB_2 // *Acta Cryst B*.– International Union of Crystallography, 1969.– Vol. 25, № 1.– P. 163–165.
77. El Massalami M., Oliveira D. da S., Takeya H. On the ferromagnetism of AlFe_2B_2 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.– 2011.– Vol. 323, № 16.– P. 2133–2136.
78. Dey M., Javaid S., Clifford D., Sharma V., Barua R., Gupta S. Synthesis of nanolayered ternary borides powders (MAB phases) by sustainable molten salt shielded synthesis/sintering (MS3) process // *Journal of Materials Science*.– 2022.– Vol. 57, № 4.– P. 2436–2454.
79. Liu C., Hou Z., Jia Q., Liu X., Zhang S. Low Temperature Synthesis of Phase Pure MoAlB Powder in Molten NaCl // *Materials*.– 2020.– Vol. 13, № 3.– P. 785.
80. Wang Y., Yang L.X., Liu R.J., Liu H.J., Zeng C.L., Zhu S.L., Fu C. Ternary-layered Cr_2AlB_2 synthesized from Cr, Al, and B powders by a molten salt-assisted method // *Powder Technology*.– 2021.– Vol. 387.– P. 354–362.
81. Mondal S., Roy C., Bhattacharyya S. Unravelling formation mechanism, thermal and oxidation stabilities of layered sub-micron MAB phase WAIB synthesized at open atmosphere // *Materials Today Chemistry*.– 2024.– Vol. 37.– P. 102004.
82. Achenbach J.-O., Sahu R., Völker B., Hans M., Primetzhofer D., Miljanovic D.J., Scheu C., Schneider J.M. Synthesis and Properties of Orthorhombic MoAlB Coatings // *Coatings*.– 2019.– Vol. 9, № 8.– P. 510.
83. Zhang Y., Zhang G., Wang T., Wang C., Xie Z., Wang W., Xin T. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB MAB phase films // *Ceramics International*.– 2023.– Vol. 49, № 14.– P. 23714–23720.
84. Sahu R., Bogdanovski D., Achenbach J.-O., Hans M., Primetzhofer D., Schneider J.M., Scheu C. Compositional defects in a MoAlB MAB phase thin film grown by high-power pulsed magnetron sputtering // *Nanoscale*.– 2023.– Vol. 15, № 43.– P. 17356–17363.

85. Low I.M. *Advances in Ceramic Matrix Composites*.– Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2014.– 709 p.
86. German R.M. *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles*.– Waltham, USA: Butterworth-Heinemann, 2014.
87. Rahaman M.N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd ed.– New York: Marcel Dekker Inc., 2003.– 875 p.
88. Савич В.В., Оглезнева С.А. Порошковая металлургия : современное состояние и перспективы развития : монография.– Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2021.– 695 с.
89. Bai Y., Sun D., Li N., Kong F., Qi X., He X., Wang R., Zheng Y. High-temperature mechanical properties and thermal shock behavior of ternary-layered MAB phases Fe_2AlB_2 // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.– 2019.– Vol. 80.– P. 151–160.
90. Zhang H., Hu K., Ma S., Lian M., Zhao X., Huang Y., Cui T. Rapid synthesis and properties characterization of MoAlB prepared by high pressure and high temperature method // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2025.– Vol. 1047.– P. 185012.
91. Li N., Bai Y., Wang S., Zheng Y., Kong F., Qi X., Wang R., He X., Duff A.I. Rapid synthesis, electrical, and mechanical properties of polycrystalline Fe_2AlB_2 bulk from elemental powders // *J Am Ceram Soc*.– 2017.– Vol. 100, № 10.– P. 4407–4411.
92. Liu J., Li S., Yao B., Zhang J., Lu X., Zhou Y. Thermal stability and thermal shock resistance of Fe_2AlB_2 // *Ceramics International*.– 2018.– Vol. 44, № 13.– P. 16035–16039.
93. Kota S., Zapata-Solvas E., Ly A., Lu J., Elkassabany O., Huon A., Lee W.E., Hultman L., May S.J., Barsoum M.W. Synthesis and Characterization of an Alumina Forming Nanolaminated Boride: MoAlB // *Sci Rep*.– Nature Publishing Group, 2016.– Vol. 6, № 1.– P. 26475.
94. Kota S., Zapata-Solvas E., Chen Y., Radovic M., Lee W.E., Barsoum M.W. Isothermal and Cyclic Oxidation of MoAlB in Air from 1100°C to 1400°C // *J. Electrochem. Soc*.– IOP Publishing, 2017.– Vol. 164, № 13.– P. C930.
95. Kota S., Agne M.T., Imasato K., El-Melegy T.A., Wang J., Opagiste C., Chen Y., Radovic M., Snyder G.J., Barsoum M.W. Effect of texturing on thermal, electric and elastic properties of MoAlB , Fe_2AlB_2 , and Mn_2AlB_2 // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2022.– Vol. 42, № 7.– P. 3183–3191.
96. Hanner L.A., Kota S., Barsoum M.W. Formation mechanisms of Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Fe_2AlB_2 MAB phases // *Materials Research Letters*.– Informa UK Limited, 2021.– Vol. 9, № 8.– P. 323–328.
97. Wang Z., Zhang F., Wang N., Li W., Chen Y., Wang H., Zhang R., Zhu Y., Fan B. Ternary layered boride MoAlB : A novel thermo-regulation microwave absorbing ceramic material // *Journal of Advanced Ceramics*.– 2024.– Vol. 13, № 5.– P. 699–710.
98. Jakubczak M., Wojciechowska A., Zambrano D.F., Moncada D., Birowska M., Moszczyńska D., Eisawi K., Naguib M., Rosenkranz A., Jastrzębska A.M. Synthesis, properties and solid lubrication performance of MoAlB -based MBene // *Applied Materials Today*.– 2023.– Vol. 35.– P. 101925.
99. Sharma V., Dey M., Duong A., Gupta S., Barua R. Magnetofunctional response of AlFe_2B_2 powders synthesized in open air via molten salt shielded/sintering method // *MRS Communications*.– 2023.– Vol. 13, № 4.– P. 574–580.
100. Li F., Sun S., Xu Y., Tian L., Wang Y., Xu Z., Li R., Li F., Sun S., Xu Y., Tian L., Wang Y., Xu Z., Li R. Microstructure and Wear Behaviors of Plasma-Sprayed MoAlB Ceramic Coating // *Coatings*.– publisher, 2021.– Vol. 11, № 4.

101. Verger L., Kota S., Roussel H., Ouisse T., Barsoum M.W. Anisotropic thermal expansions of select layered ternary transition metal borides: MoAlB, Cr₂AlB₂, Mn₂AlB₂, and Fe₂AlB₂ // *Journal of Applied Physics*.– 2018.– Vol. 124, № 20.
102. Kota S., Verger L., Natu V., Sokol M., Barsoum M.W. Thermal stability of the nanolayered Fe₂AlB₂ in nitrogen and argon atmospheres // *Journal of the American Ceramic Society*.– 2021.– Vol. 104, № 2.– P. 733–739.
103. Wang E., Guo Y., Guo C., Yang T., Hou X., He Z., Wang H. Effect of temperature on the initial reaction behavior of MAB phases (MoAlB powders) at 700–1000 °C in air // *Ceramics International*.– 2021.– Vol. 47, № 14.– P. 20700–20705.
104. Yu Z., Tan H., Wang S., Cheng J., Sun Q., Yang J., Liu W. High-temperature tribological behaviors of MoAlB ceramics sliding against Al₂O₃ and Inconel 718 alloy // *Ceramics International*.– 2020.– Vol. 46, № 10.– P. 14713–14720.
105. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. History, Theory, Technology, and Products.– Cambridge, USA: Elsevier Inc., 2017.– 437 p.
106. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Учебное пособие. – Москва: Изд. дом МИСиС, 2011.– 377 с.
107. Liang B., Dai Z., Zhang W., Li Q., Niu D., Jiao M., Yang L., Guan X. Rapid synthesis of MoAlB ceramic via thermal explosion // *Journal of Materials Research and Technology*.– 2021.– Vol. 14.– P. 2954–2961.
108. Yin H., He X., Song G., Yu Y., Zheng Y., Bai Y. Ultra-fast synthesis and thermodynamic analysis of MoAlB by self-propagating high-temperature combustion synthesis // *Journal of Advanced Ceramics*.– Tsinghua University Press, 2023.– Vol. 12, № 2.– P. 258–267.
109. Yu W., Ding Q., Li X., Zhang E., Han W., Zheng Y., Qi Y. The preparation, microstructure, and performance of MoAlB-Si ceramic sintered from combustion-synthesized powder // *Ceramics International*.– 2025.– Vol. 51, № 16, Part A.– P. 21800–21809.
110. Zhang Y., Zhang Q., Dai Z., Zhu D., Liang B., Zhang W., Liu Y., Zhang R., Zhang J., Feng X., Yang L. Preparation of Fe₂AlB₂ material via thermal explosion induced by spark plasma sintering // *Journal of Asian Ceramic Societies*.– Taylor & Francis, 2022.– Vol. 10, № 1.– P. 262–269.
111. Liang B., feng X., Zhang W., Zhang J., Yang L. Preparation of high-content MoAlB by thermal explosion from Mo/Al/B₂O₃ system // *Journal of Materials Research and Technology*.– 2022.– Vol. 18.– P. 2077–2082.
112. Liu J., Li S., Yao B., Hu S., Zhang J., Yu W., Zhou Y. Rapid synthesis and characterization of a nanolaminated Fe₂AlB₂ compound // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2018.– Vol. 766.– P. 488–497.
113. Teslia M., Teslia S., Solodkyi I. Thermal explosive synthesis of MoAlB // *Scripta Materialia*.– 2024.– Vol. 245.– P. 116062.
114. Atalay A.S., Taşdelen E.Y., Kaya F., Derin B. Cost-effective synthesis and characterization of Fe₂AlB₂ MAB phase // *Ceramics International*.– 2025.– Vol. 51, № 27, Part A.– P. 51876–51885.
115. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.– Новосибирск: Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2008.– 164 с.
116. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Штанский Д.В., Петржик М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов

- на основе $M_{n+1}AX_n$ -фаз в системе Ti-Cr-Al-C. // Известия Высших Учебных Заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.– 2008.– № 3.– С. 13–22.
117. Xu L., Shi O., Liu C., Zhu D., Grasso S., Hu C. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics // *Ceramics International*. – 2018.– Vol. 44, № 11.– P. 13396–13401.
 118. Lu X., Li S., Zhang W., Yu W., Zhou Y. Thermal shock behavior of a nanolaminated ternary boride: MoAlB // *Ceramics International*.– 2019.– Vol. 45, № 7, Part B.– P. 9386–9389.
 119. Casellas D., Nagl M.M., Llanes L., Anglada M. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects // *Journal of Materials Processing Technology*.– 2003.– Vol. 143–144.– P. 148–152.
 120. Li Z., Ghosh A., Kobayashi A.S., Bradt R.C. Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime // *Journal of the American Ceramic Society*.– 1989.– Vol. 72, № 6.– P. 904–911.
 121. Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides.– Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013.
 122. Lejeune B.T., Du X., Barua R., Zhao J.-C., Lewis L.H. Anisotropic thermal conductivity of magnetocaloric $AlFe_2B_2$ // *Materialia*.– 2018.– Vol. 1.– P. 150–154.
 123. Benamor A., Kota S., Chiker N., Haddad A., Hadji Y., Natu V., Abdi S., Yahi M., Benamar M.E.A., Sahraoui T., Hadji M., Barsoum Michel.W. Friction and wear properties of MoAlB against Al_2O_3 and 100Cr6 steel counterparts // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2019.– Vol. 39, № 4.– P. 868–877.
 124. Wang Q., Zhao D., Li M., Ren F., Duan C., Zhao Z., Chen Y., Wang Y. Preparation and anisotropic tribological properties of MoAlB/Al laminated composites // *Ceramics International*.– 2021.– Vol. 47, № 4.– P. 5028–5037.
 125. Su X., Hu B., Quan Y., Qin Y., Feng Q., Hu C. Ablation behavior and mechanism of bulk MoAlB ceramic at ~ 1670 – 2550 °C in air plasma flame // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2021.– Vol. 41, № 11.– P. 5474–5483.
 126. Bei G., van der Zwaag S., Kota S., Barsoum M.W., Sloof W.G. Ultra-high temperature ablation behavior of MoAlB ceramics under an oxyacetylene flame // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2019.– Vol. 39, № 6.– P. 2010–2017.
 127. Lu X., Li S., Zhang W., Yao B., Yu W., Zhou Y. Crack healing behavior of a MAB phase: MoAlB // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2019.– Vol. 39, № 14.– P. 4023–4028.
 128. Zhang H., Kim J.Y., Su R., Richardson P., Xi J., Kisi E., O'Connor J., Shi L., Szlufarska I. Defect behavior and radiation tolerance of MAB phases (MoAlB and Fe_2AlB_2) with comparison to MAX phases // *Acta Materialia*.– 2020.– Vol. 196.– P. 505–515.
 129. Wang C., Tracy C.L., Ewing R.C. Radiation effects in $M_{n+1}AX_n$ phases // *Applied Physics Reviews*.– 2020.– Vol. 7, № 4.– P. 041311.
 130. Qarra H.H., Knowles K.M., Vickers M.E., Akhmadaliev Sh., Lambrinou K. Heavy ion irradiation damage in Zr_2AlC MAX phase // *Journal of Nuclear Materials*.– 2019.– Vol. 523.– P. 1–9.
 131. Clark D.W., Zinkle S.J., Patel M.K., Parish C.M. High temperature ion irradiation effects in MAX phase ceramics // *Acta Materialia*.– 2016.– Vol. 105.– P. 130–146.
 132. Zhang D., Richardson P., Tu H., O'Connor J., Kisi E., Zhang H., Shi L. Radiation damage of MoAlB at elevated temperatures: Investigating MAB phases as potential neutron shielding materials // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2022.– Vol. 42, № 4.– P. 1311–1321.
 133. Bennett S.P., Kota S., ElBidweihy H., Parker J.F., Hanner L.A., Finkel P., Barsoum M.W. Magnetic and magnetocaloric properties of Fe_2AlB_2 synthesized by single-step reactive hot pressing // *Scripta Materialia*.– 2020.– Vol. 188.– P. 244–248.

134. Cedervall J., Andersson M.S., Sarkar T., Delczeg-Czirjak E.K., Bergqvist L., Hansen T.C., Beran P., Nordblad P., Sahlberg M. Magnetic structure of the magnetocaloric compound AlFe_2B_2 // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2016.– Vol. 664.– P. 784–791.
135. Lewis L.H., Barua R., Lejeune B. Developing magnetofunctionality: Coupled structural and magnetic phase transition in AlFe_2B_2 // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2015.– Vol. 650.– P. 482–488.
136. Ali T., Khan M.N., Ahmed E., Ali A. Phase analysis of AlFe_2B_2 by synchrotron X-ray diffraction, magnetic and Mössbauer studies // *Progress in Natural Science: Materials International*.– 2017.– Vol. 27, № 2.– P. 251–256.
137. Franco V., Blázquez J.S., Ingale B., Conde A. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models // *Annual Review of Materials Research*.– 2012.– Vol. 42.– P. 305–342.
138. Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // *Progress in Materials Science*.– 2018.– Vol. 93.– P. 112–232.
139. Levin E.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Magnetic-field and temperature dependencies of the electrical resistance near the magnetic and crystallographic first-order phase transition of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ // *Phys. Rev. B*.– American Physical Society, 1999.– Vol. 60, № 11.– P. 7993–7997.
140. Rosenkranz A., Zambrano D., Przyborowski A., Shah R., Jastrzębska A.M. MAB-Phases and Beyond—A Tribological Success Story? // *Adv Materials Inter*.– 2022.– Vol. 9, № 26.– P. 2200869.
141. Ruiz S., Yoo Y., Wadle L., Chen X., Li N., Lu Y., Wohl C.J., Wiesner V., Cui B. Laser ablative patterning of B_4C and MoAlB ceramics for hydrophobic surfaces // *Journal of the American Ceramic Society*.– 2023.– Vol. 106, № 10.– P. 5712–5722.
142. Wei Y., Liu J., Yang C., Liu M. Recent advances in irradiation of MAX/MAB phases for nuclear energy systems // *Extreme Materials*.– 2025.– Vol. 1, № 4.– P. 1–26.
143. Nair V.G., Birowska M., Bury D., Jakubczak M., Rosenkranz A., Jastrzębska A.M. 2D MBenes: A Novel Member in the Flatland.
144. Zhang B., Zhou J., Guo Z., Peng Q., Sun Z. Two-dimensional chromium boride MBenes with high HER catalytic activity // *Applied Surface Science*.– 2020.– Vol. 500.– P. 144248.
145. Cheng Y., Mo J., Li Y., Zhang Y., Song Y. A systematic computational investigation of the water splitting and N_2 reduction reaction performances of monolayer MBenes // *Physical Chemistry Chemical Physics*.– The Royal Society of Chemistry, 2021.– Vol. 23, № 11.– P. 6613–6622.
146. Zhang T., Zhang B., Peng Q., Zhou J., Sun Z. Mo_2B_2 MBene-supported single-atom catalysts as bifunctional HER/OER and OER/ORR electrocatalysts // *Journal of Materials Chemistry A*.– The Royal Society of Chemistry, 2021.– Vol. 9, № 1.– P. 433–441.
147. Yuan H., Li Z., Yang J. Transition-Metal Diboride: A New Family of Two-Dimensional Materials Designed for Selective CO_2 Electroreduction // *The Journal of Physical Chemistry C*.– American Chemical Society, 2019.– Vol. 123, № 26.– P. 16294–16299.
148. Xiao Y., Li Y., Guo Z., Tang C., Sa B., Miao N., Zhou J., Sun Z. Functionalized Mo_2B_2 MBenes: Promising anchoring and electrocatalysis materials for Lithium-Sulfur battery // *Applied Surface Science*.– 2021.– Vol. 566.– P. 150634.
149. Jia J., Li B., Duan S., Cui Z., Gao H. Monolayer MBenes: prediction of anode materials for high-performance lithium/sodium ion batteries // *Nanoscale*.– The Royal Society of Chemistry, 2019.– Vol. 11, № 42.– P. 20307–20314.
150. Oses C., Gossett E., Hicks D., Rose F., Mehl M.J., Perim E., Takeuchi I., Sanvito S., Scheffler M., Lederer Y., Levy O., Toher C., Curtarolo S. AFLOW-CHULL: Cloud-

- Oriented Platform for Autonomous Phase Stability Analysis // Journal of Chemical Information and Modeling.– 2018.– Vol. 58, № 12.– P. 2477–2490.
151. Kas J.J., Vila F.D., Pemmaraju C.D., Prange M.P., Persson K.A., Yang R.X., Rehr J.J. Full spectrum optical constant interface to the Materials Project // Computational Materials Science.– 2022.– Vol. 201.– P. 110904.
 152. Shiryayev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.– 1995.– Vol. 4, № 4.– P. 351–362.
 153. Машкинов Л.Б., Васильев П.К., Батылин В.В. Быстродействующий диатермический бомбовый калориметр сжигания БКС-2Х // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2008.– Vol. 74, № 4.– P. 42–44.
 154. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.– М.: БИНОМ, 1999.– 173 с.
 155. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетiku. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.
 156. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение.– Черногловка: ИСМАН, 2000.
 157. Egerton R.F. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. 2nd ed.– Springer International Publishing, 2016.
 158. Kovalev D.Y., Ponomarev V.I. Time-resolved X-Ray diffraction in SHS research and related areas: An Overview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.– 2019.– Vol. 28.– P. 114–123.
 159. ГОСТ Р 57923-2017. Композиты керамические. Определение гранулометрического состава керамических порошков методом лазерной дифракции.– Москва: Стандартинформ, 2018.– 7 р.
 160. ISO 13320:2020. Particle size analysis. Laser diffraction methods.– Женева, 2020.
 161. ISO 15732:2003. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for fracture toughness of monolithic ceramics at room temperature by single edge precracked beam (SEPB) method.– Geneva, 2003.
 162. Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Погожев Ю.С., Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Логинов П.А., Левашов Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе МАВ-фазы состава MoAlB // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2022.– Т. 2.– С. 38–51.
 163. Rogachev A.S. Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixtures // Russian Chemical Reviews.– 2019.– Vol. 88, № 9.– P. 875–900.
 164. Luo H.F., Wu J., Liu Z., Chen W.P. Corrosion Behavior of Molybdenum in Molten Aluminum // Mechanical Engineering and Green Manufacturing II.– Trans Tech Publications Ltd, 2012.– Vol. 155.– P. 969–973.
 165. Babkin S.B., Bloshenko V.N., Borovinskaya I.P. Mechanism of mass transfer with combustion of the SHS-system Mo + B // Combustion, Explosion and Shock Waves.– 1991.– Vol. 27, № 3.– P. 333–338.
 166. Egishyan A.V., Manukyan K.V., Harutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Influence of Molybdenum and Boron Oxides on Combustion in the Mo-B Gasless System.
 167. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Asl M.S., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // Ceramics International.– 2018.– Vol. 44, № 8.– P. 9671–9678.
 168. 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 // Journal of the European Ceramic Society.– 2010.– Vol. 30, № 4.– P. 1049–1057.

169. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Mechanoactivation of SHS systems and processes // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*.– 2007.– Vol. 16, № 1.– P. 46–50.
170. Gaffet E., Charlot F., Klein D., Bernard F., Niepce J.C. Mechanically activated SHS reaction in the Fe-Al system: in-situ time resolved diffraction using synchrotron radiation // *Materials Science Forum*.– 2024.– Vol. 269–272, № pt.1.
171. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I., Mukasyan A.S. Effect of mechanical activation on thermal explosion in Ni-Al mixtures // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*.– 2010.– Vol. 19, № 2.– P. 120–125.
172. Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Obtaining the Composite MoB Material by Means of Force SHS Compacting with Preliminary Mechanical Activation of Mo-10 % B Mixture.
173. Su X., Dong J., Chu L., Sun H., Grasso S., Hu C. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics prepared by in situ reactive spark plasma sintering // *Ceramics International*.– 2020.– Vol. 46, № 10, Part A.– P. 15214–15221.
174. Potanin A.Yu., Bashkirov E.A., Kovalev D.Yu., Sviridova T.A., Levashov E.A. Phase Formation during the Synthesis of the MAB Phase from Mo-Al-B Mixtures in the Thermal Explosion Mode // *Materials*.– 2024.– Vol. 17, № 5.– P. 1025.
175. Potanin A.Y., Bashkirov E.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Berezin M.A., Kovalev D.Y. Nucleation and growth of the Fe₂AlB₂ MAB phase in the combustion wave of mechanically activated Fe–Al–B reaction mixtures // *Ceramics International*.– 2023.– Vol. 49, № 23.– P. 37849–37860.
176. Sina H., Corneliusson J., Turba K., Iyengar S. A study on the formation of iron aluminide (FeAl) from elemental powders // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2015.– Vol. 636.– P. 261–269.
177. Gauthier V., Josse C., Bernard F., Gaffet E., Larpin J.P. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process // *Materials Science and Engineering: A*.– 1999.– Vol. 265, № 1.– P. 117–128.
178. Charlot F., Bernard F., Gaffet E., Klein D., Niepce J.C. In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal i.r. camera to study mechanically activated SHS reaction: case of Fe–Al binary system // *Acta Materialia*.– 1999.– Vol. 47, № 2.– P. 619–629.
179. Башкиров Е.А., Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. Получение методом силового СВС-компактирования перспективной керамики на основе МАВ-фазы MoAlB // *Цветные металлы*.– 2022.– С. 39–44.
180. Wang S., Xu Y., Yu Z., Tan H., Du S., Zhang Y., Yang J., Liu W. Synthesis, microstructure and mechanical properties of a MoAlB ceramic prepared by spark plasma sintering from elemental powders // *Ceramics International*.– 2019.– Vol. 45, № 17.– P. 23515–23521.
181. Potanin A.Yu., Bashkirov E.A., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Levashov E.A. Synthesis, structure and properties of MAB phase MoAlB ceramics produced by combination of SHS and HP techniques // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2022.– Vol. 42, № 14.– P. 6379–6390.
182. Gong Y., Guo B., Wang X., Ye W., Li R., Chen X., Wang J., Zhang G. Preparation of fine-grained MoAlB with preferable mechanical properties and oxidation resistance // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*.– 2020.– Vol. 93.– P. 105345.
183. Кудряшов А.Е., Доронин О.Н., Левашов Е.А., Крахт В.Б. О применении СВС-Электродных материалов для электроискрового упрочнения валков стана горячей прокатки // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2013.– Vol. 1.– С. 64–72.

184. Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Mukanov S.K., Ageev M.I., Petrzhik M.I., Levashov E.A. Formation Features of Electrospark Coatings on Chromium Substrate Using $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ – ZrB_2 and $HfSi_2$ – $MoSi_2$ – HfB_2 Ceramic Electrodes // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*.– 2024.– Vol. 60, № 6.– P. 717–727.
185. Dey M., Tran Q., Zhang J., Ngige G., Javaid S., Pantoya M., Gupta S. Rapid and low-temperature synthesis of $MoAlB$ MAB phase by using stress-induced Al-particles // *International Journal of Ceramic Engineering & Science*.– 2025.– Vol. 7, № 1.– P. e10247.
186. Evertz S., Pöllmann P., Holzapfel D.M., Mayer E., Schneider J.M. Low temperature synthesis of dense $MoAlB$ thin films // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2021.– Vol. 41, № 13.– P. 6302–6308.
187. Thomas R. Determination of the H_3BO_3 concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by laser Raman microprobe spectroscopy // *American Mineralogist*.– 2002.– Vol. 87, № 1.– P. 56–68.
188. Cherednichenko K.A., Le Godec Y., Kalinko A., Mezouar M., Solozhenko V.L. Orthorhombic boron oxide under pressure: In situ study by X-ray diffraction and Raman scattering // *Journal of Applied Physics*. – 2016.– Vol. 120, № 17.– P. 175901.
189. Shah F.U., Glavatskih S., Antzutkin O.N. Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids // *Tribology Letters*. – 2013.– Vol. 51, № 3.– P. 281–301.
190. Choudhary R.B., Pande P.P. Lubrication potential of boron compounds: An overview // *Lubrication Science*.– 2002.– Vol. 14, № 2.– P. 211–222.
191. Karpenkov D.Yu., Makarin R.A., Karpenkov A.Yu., Korotitskiy A.V., Komlev A.S., Zhelezniy M.V. Adjusting of the performance characteristics of the $La(Fe,Si)_{13}$ compounds and their hydrides for multi-stimuli cooling cycle application // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2023.– Vol. 962.– P. 171154.
192. Beckmann B., El-Melegy T.A., Koch D., Wiedwald U., Farle M., Maccari F., Snyder J., Skokov K.P., Barsoum M.W., Gutfleisch O. Reactive single-step hot-pressing and magnetocaloric performance of polycrystalline $Fe_2Al_{1.15-x}B_2Ge_xGa_x$ ($x=0, 0.05$) MAB phases // *Journal of Applied Physics*.– 2023.– Vol. 133, № 17.– P. 173903.

Приложение А



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Соглашения № 23-49-00141 от 20.12.2022 г.:

Состав и способ получения керамических атомно-слоистых боридов на основе МАВ-фаз

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: Башкиров Евгений Алексеевич,
Потанин Артем Юрьевич,
Левашов Евгений Александрович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 12-732-2024 ОИС от " 15 " октября 2024 г



Проректор по науке и инновациям

 М.Р. Филонов /

Приложение Б

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСИС
по науке и инновациям



М.Р.Филонов
2025 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов
2025 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления керамических трехкомпонентных боридных порошков на основе МАВ-фаз состава $MoAlB$, Fe_2AlB_2 и Mn_2AlB_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

ТИ 69-11301236-2025

Имп. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Инд. № дубл.
Взам. инв. №	Подп. и дата
Имп. № подл.	Подп. и дата

Приложение В

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСИС
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
2025 г.


УТВЕРЖДАЮ
Зам. генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Кудряшов
2025 г.


ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на производство керамических мишеней-катодов и электродов на основе
МАВ-фаз для ионно-плазменного осаждения и электроискрового
нанесения функциональных покрытий

ТИ 70-11301236-2025

Иив. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Иив. № дубл.	Подп. и дата

Приложение Г



АКТ ИСПЫТАНИЙ

Экспериментальная оценка величины магнитокалорического эффекта керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 вблизи комнатной температуры

- 1. Объект исследования:** образец керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , полученной в НИТУ МИСИС в рамках диссертационной работы аспиранта Башкирова Евгения Алексеевича и изготовленной в соответствии с ТИ 70-11301236-2025.
- 2. Цель исследования:** экспериментальное измерение величины магнитокалорического эффекта в образце керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 вблизи комнатной температуры при изменении внешнего магнитного поля от -1,85 до 1,85 Тл.
- 3. Дата начала исследования:** 19.01.2026
- 4. Дата окончания исследования:** 23.01.2026
- 5. Результаты испытания:**

Результаты измерения величины магнитокалорического эффекта в образце керамики на основе Fe_2AlB_2 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний

Величина магнитной индукции, Тл	Температура фазового перехода, К	Изменение температуры (ΔT_{ad}), К
0,2	290	0,11
0,6	290	0,34
1,0	290	0,55
1,4	291	0,74
1,8	291	0,92

Максимальная величина МКЭ была зафиксирована при температуре 291 К и величине внешнего магнитного поля 1,8 Тл и составила 0,92 К. При прохождении цикла намагничивание–размагничивание от Н до –Н (при $|H| \leq 1,8$ Тл) изменение величины ΔT_{ad} не обнаружено.

Заключение: Результаты проведенных измерений показывают перспективность применения керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 в качестве рабочего материала в установках твердотельного магнитного охлаждения, предназначенных для эксплуатации вблизи комнатной температуры.

Испытания проводил:

Заведующий кафедрой физики
конденсированного состояния,
к. ф. - м. н., доцент

 Карпенков А.Ю.

Приложение Д

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов
2025 г.

апробации керамических электродов на основе МАВ-фазы MoAlB в технологии
электроискрового осаждения функциональных покрытий

Настоящий акт составлен о том, что в период с 20.05.2025 по 16.11.2025 на научно-производственной базе Общества с ограниченной ответственностью «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» (ООО «НПО «МЕТАЛЛ») была проведена апробация керамических электродов на основе МАВ-фазы MoAlB в технологии электроискровой обработки. Керамические электроды были изготовлены в строгом соответствии с Технологической инструкцией на производство керамических мишеней-катодов и электродов на основе МАВ-фаз для ионно-плазменного осаждения и электроискрового нанесения функциональных покрытий (ТИ 70-11301236-2025). Электроискровую обработку подложек из молибденового сплава марки МЧ-1 проводили на автоматизированном комплексе «Alier-303 Metal».

Проведены сравнительные испытания твердости (HV₁₀) в соответствии с ГОСТ 2999-75 и трибологические испытания полученных функциональных покрытий и исходного молибденового сплава при измерительном скольжении в условиях возвратно-поступательного движения в соответствии с международным стандартом ASTM G133-22 с использованием контртела из WC-Co. Трибологические испытания проводили на следующих режимах: нагрузка – 1 Н; длина дорожки – 4 мм; количество циклов – 5000.

Результаты испытаний (измерения твердости, коэффициента трения и приведенного износа) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты проведенных испытаний

Наименование параметра	До ЭИО	После ЭИО
Твердость, ГПа	5,0	21,3
Приведенный износ, мм ³ ×Н ⁻¹ ×м ⁻¹	90,4×10 ⁻⁵	9,2×10 ⁻⁵
Коэффициент трения	0,43	0,08

Установлено, что электроискровая обработка молибденового сплава марки МЧ-1 электродом на основе МАВ-фазы MoAlB позволяет повысить твердость на 70 %, уменьшить скорость износа практически в 10 раз и снизить коэффициент трения более чем в 5 раз.

Разработанные керамические электроды на основе МАВ-фазы MoAlB могут быть рекомендованы к внедрению в технологический процесс нанесения функциональных покрытий на изделия из молибденовых сплавов в условиях опытно-производственного сектора ООО «НПО МЕТАЛЛ».

Начальник сектора, канд. техн. наук

Ю.С. Погожев

Приложение Е

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«МЕТАЛЛ»»
А.Е. Кудряшов
2025 г.

АКТ
МОСКВА

апробации дисперсного керамического СВС-порошка на основе МАВ-фазы MoAlB в технологии получения функциональных покрытий методом искрового плазменного спекания

Настоящий акт составлен в том, что в период с 01.06.2025 г. по 15.09.2025 г. на научно-производственной базе Общества с ограниченной ответственностью «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» (ООО «НПО «МЕТАЛЛ») была проведена апробация СВС-порошков на основе МАВ-фазы MoAlB в технологии нанесения функциональных покрытий методом искрового плазменного спекания (ИПС). Керамические СВС-порошки на основе MoAlB ($D < 63$ мкм) были изготовлены в соответствии с Технологической инструкцией на процесс изготовления керамических трехкомпонентных боридных порошков на основе МАВ-фаз составов MoAlB, Fe₂AlB₂ и Mn₂AlB₂ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (ТИ 69-11301236-2025).

Функциональные покрытия на молибденовом сплаве марки ТСМ-7 были получены искровым плазменным спеканием СВС-порошка MoAlB на установке Labox 650 (Sinter Land Inc.) при следующих параметрах процесса: температура – 1300 °С, давление – 30 МПа; продолжительность изобаротермической выдержки – 15 мин.

Проведены сравнительные испытания механических и трибологических характеристик исходного молибденового сплава и функционального покрытия на его поверхности. Испытания твердости, модуля упругости и упругого восстановления проводили методом наноиндентирования в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577). Трибологические испытания проводили при измерительном скольжении по схеме «pin-on-disk» в соответствии с международным стандартом ASTM G99-17 с использованием контртела из WC-Co при нагрузке – 1 Н, суммарной длине пробега – 100 м.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства ИПС-покрытий на основе МАВ-фазы MoAlB

Наименование параметра	Сплав без покрытия	ИПС-покрытие
Твердость, ГПа	5,0 ± 0,6	20,5 ± 0,7
Модуль упругости, ГПа	330 ± 20	410 ± 15
Упругое восстановление, %	11,0 ± 0,5	39,0 ± 0,5
Приведенный износ, мм ³ ×Н ⁻¹ ×м ⁻¹	90,4×10 ⁻⁵	5,43×10 ⁻⁷
Коэффициент трения	0,43	0,62

Установлено, что функциональные покрытия на основе МАВ-фазы MoAlB, нанесенные методом ИПС на молибденовый сплав, позволяют повысить его твердость в 4 раза и снизить приведенный износ более чем в 100 раз.

Разработанные дисперсные керамические СВС-порошки на основе МАВ-фазы MoAlB могут быть рекомендованы к внедрению в технологический процесс нанесения функциональных покрытий методом ИПС на изделия из молибденовых сплавов в условиях опытно-производственного сектора ООО «НПО МЕТАЛЛ».

Начальник сектора, канд. техн. наук

Ю.С. Погожев