

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
канд. техн. наук
Потанин Артём Юрьевич

Москва, 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка новых конкурентоспособных материалов и эффективных технологий их производства является приоритетным направлением современного материаловедения, от которого во многом зависит устойчивое развитие ряда наукоемких отраслей.

Бориды переходных металлов представляются перспективным классом материалов, отличающимся широким разнообразием химического состава и кристаллических структур. Высокие эксплуатационные характеристики моно- и диборидов, такие как твердость (20 ГПа), модуль упругости (> 400 ГПа), прочность на сжатие (> 400 ГПа), а также высокая температура плавления (> 3000 °С), теплопроводность и химическая стойкость, что обусловлено наличием прочных ковалентных связей между атомами бора. Это предопределяет их потенциальное применение в химически агрессивных средах или теплонагруженных узлах. Существенными недостатками большинства боридов являются низкая стойкость к высокотемпературному окислению в кислородсодержащих средах и трещиностойкость ($K_{1C} = 2-4$ МПа·м^{0.5}). Данные недостатки, наряду с энергоемкими способами синтеза компактных изделий, требующих дорогостоящего оборудования и длительной высокотемпературной обработки, ограничивают применение данного класса материалов в промышленности.

Одним из путей для снижения хрупкости керамики является создание материалов с атомно-слоистой структурой. Широко известны способы увеличения механических и прочностных свойств карбидов и нитридов за счет образования в них периодических наноструктур, в которых карбидные или нитридные блоки разделены монослоем из атомов одного элемента, обычно Al или Si. Данная группа материалов получила название МАХ-фаз. По сравнению с бинарными аналогами МАХ-фазы обладают значительно большей трещиностойкостью, а благодаря наличию алюминия или кремния в своем составе – высокой жаростойкостью за счет образования плотных поверхностных слоев оксидов, снижающих скорость диффузии кислорода вглубь материала.

В последнее время наблюдается активный исследовательский интерес к атомно-слоистым материалам на основе боридов переходных металлов, в которых боридные блоки разделены одним или несколькими слоями элемента А, в основном алюминия. Благодаря уникальной структуре они способны сочетать в себе как металлические свойства (высокие показатели тепло- и электропроводности, трещиностойкости), так и керамики (высокую твердость и модуль упругости). Данный класс материалов, по аналогии с МАХ-фазами, получил название МАВ-фаз. На сегодняшний день наибольшим потенциалом для практического применения в промышленности обладают МАВ-фазы состава MoAlB, обладающий высокой жаростойкостью и Fe₂AlB₂. В отличие от боридных аналогов, керамика на основе МАВ-фазы MoAlB проявляет значительную стойкость к высокотемпературному (до 1400 °С) окислению в кислородсодержащей среде за счет формирования защитного поверхностного слоя оксида алюминия, что делает MoAlB перспективным кандидатом для использования в качестве защитных покрытий в теплонагруженных узлах и механизмах. Керамика на основе Fe₂AlB₂ обладает значительным магнитокалорическим эффектом, что в сочетании с хорошими механическими и теплофизическими свойствами позволяет рассматривать ее в качестве рабочего тела в перспективных установках магнитного охлаждения. Однако традиционные методы получения керамических материалов на основе МАВ-фаз характеризуются высокими энергозатратами, применением большого избытка алюминия, а также последующей операцией химической очистки, что усложняет технологический процесс и негативно отражается на себестоимости конечного изделия. Альтернативным подходом синтеза материалов на основе МАВ-фаз может быть использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), апробированного для

получения атомно-слоистых материалов семейства МАХ-фаз с высоким выходом целевого продукта. Технологии СВС характеризуются высокими скоростями синтеза, простотой аппаратного оформления и позволяют получать за один цикл как компактные материалы, так и их в виде дисперсных порошков.

Таким образом, разработка и оптимизация технологий получения компактных изделий и порошков на основе перспективных МАВ-фаз является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит существенно расширить номенклатуру функциональных и жаростойких материалов нового поколения.

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

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

2. Проект Российского научного фонда № 23-49-00141: «Получение защитных гетерофазных покрытий методами импульсной плазменной и электроискровой обработки», 2023-2025.

3. 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 диссертационной работы является получение материалов на основе атомно-слоистых МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 методами СВС в режиме послойного и объемного горения, 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 активации.

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, и исследование 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 Депозитории 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.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установленные 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. Сравнительный анализ компактных образцов керамики на основе МАВ-фаз составов $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 , полученных методом силового СВС-компактирования и комплексной технологии СВС и горячего прессования.

4. Результаты комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств компактных материалов на основе МАВ-фаз составов $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 .

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.)

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.

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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 разделов, общих выводов, списка использованных источников и 6 приложения. Диссертация изложена на 22 страницах, содержит 18 таблиц, 88 рисунка. Список использованной литературы содержит 192 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость работы.

В первом разделе представлен аналитический обзор научно-технической литературы. Первый, второй и третий подразделы посвящены общим сведениям о атомно-слоистых МАВ-фазах, особенностям межатомного взаимодействия, кристаллического строения и фазовой стабильности, а также проведено их сравнение с бинарными боридами-аналогами и структурно-подобными МАХ-фазами. Установлено, что наиболее изученными и перспективными представителями МАВ-фаз являются MoAlB и Fe_2AlB_2 .

В четвертом подразделе описаны известные способы получения материалов на основе MoAlB и Fe_2AlB_2 , включая синтез порошков, монокристаллов, получение объемной

керамики и нанесение покрытий. Проведенный анализ показал, что по сравнению с известными способами, требующими дорогостоящее оборудование, продолжительные высокотемпературные процессы и химическую постобработку продуктов синтеза, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является энергоэффективным и высокопроизводительным методом изготовления МАВ-фаз. Получение керамики силовым СВС-компактированием или сочетанием методов горячего прессования (ГП) и СВС позволяет значительно снизить экономические затраты по сравнению с реакционным ГП при сопоставимом уровне остаточной пористости, поэтому также представляется перспективным направлением исследования.

В пятом и шестом подразделах приводятся основные свойства и области применения МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2 . Керамика на основе железосодержащей МАВ-фазы благодаря сочетанию высоких механических и теплофизических свойств со значительным магнитокалорическим эффектом (МКЭ) вблизи комнатной температуры может быть использована в установках твердотельного магнитного охлаждения. МАВ-фаза на основе MoAlB является потенциальным кандидатом для создания компактных материалов и покрытий, работающих в условиях высокотемпературного трибосопряжения.

Анализ литературных данных подтверждает актуальность и перспективность получения методом СВС и его комбинации с ГП керамик на основе атомно-слоистых МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 , обладающих высоким потенциалом к практическому применению.

Во втором разделе приведено описание исходных материалов, технологического и аналитического оборудования, а также применяемых методик исследования.

Для приготовления реакционных смесей применяли промышленно выпускаемые отечественные порошки, марки и характеристики которых приведены в таблице 1. Смешивание исходных компонентов проводили по двум схемам: 1) обработка в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) и 2) высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) в планетарно-центробежной мельнице Активатор-2SL (ЗАО «Активатор», Новосибирск) в среде Ar при варьировании времени активирования.

Таблица 1 – Характеристика исходных 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

Синтез реакционных смесей осуществляли в реакторе СВС-3 (ИСМАН, Черноголовка) в среде аргона. При реализации режима объемного горения брикеты из реакционной смеси помещали в кварцевый тигель с нагревательными элементами, обеспечивающими равномерное распределение тепловой энергии по поверхности образца, а при послойном горении реакцию инициировали локальным тепловым импульсом от резистивно нагретой вольфрамовой спирали.

Для проведения силового СВС-компактирования реакционные смеси прессовались в брикеты диаметром 48 или 78 мм и относительной плотностью 55-60 %, после чего помещались в стальные пресс-формы, внутреннее пространство которых было заполнено песком. Для поддержания стабильного фронта горения применяли одно- или двухстороннюю конфигурацию расположения брикетов из высокоэкзотермичной смеси Ti-B-C. Консолидацию горячих продуктов синтеза проводили на прессе ДБ-132 (Россия) при давлении 70 атм.

Температуру горения определяли с помощью вольфрам-рениевой термопары, а линейную скорость распространения фронта – методом высокоскоростной съемки. Измерение количества тепловыделений при СВС измеряли с помощью быстродействующего калориметра сжигания марки БКС-2Х (Россия).

Стадийность фазообразования при горении реакционных смесей исследовали методом динамической рентгенографии (ДР) на установке, основанной на базе дифрактометра ДРОН 2 (АО «НПП «БУРЕВЕСТИК», Россия), с применением однокоординатного позиционно чувствительного детектора ЛКД-41. Съемку проводили в среде He с временем экспозиции 0,25-0,5 с. Для исследования фазообразования в режиме объемного горения образец помещали в кварцевый тигель с нагревательными элементами. Эволюцию структурных превращений при СВС изучали на образцах с остановленным фронтом горения (ОФГ), полученных методом закалки в медном клине. Анализ гранулометрического состава исходных порошков и измельченных продуктов синтеза проводили на установке лазерного анализатора размеров частиц Analizette 22 MicroTec plus компании Fritsch (Германия).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на калориметре «Setaram Labsys» в атмосфере аргона в интервале температур 20–1350 °С при постоянной скорости нагрева, равной 1 °С/с.

Консолидацию СВС-порошков методом ГП проводили на установке DSP515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия). Относительную плотность объемной керамики определяли методами гелиевой пикнометрии и гидростатического взвешивания с применением аналитических весов с дискретностью измерения 10^{-4} г и пикнометра AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corporation, США).

Фазовый состав продуктов синтеза и консолидированной керамики определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) на установке рентгенофазового дифрактометра ДРОН-4 (АО «НПП «БУРЕВЕСТИК», Россия) с излучением Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ нм) и Co-K α ($\lambda = 0,17902$ нм). Структурные исследования и микрорентгеноспектральный анализ выполнялись на сканирующем электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN X-Ray System 7 (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Изучение тонкой структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония).

Теплоемкость и температуропроводность компактных образцов измеряли методами лазерной вспышки с использованием прибора LFA447 («Netzsch», Германия) и дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Netzsch Германия).

Твердость консолидированной керамики на основе МАВ-фаз измеряли методом Виккерса на твердомере HVS-50 по ГОСТ 2999-75. Исследование локальных механических свойств (твердости и модуля упругости) образцов проводили методом измерительного индентирования в соответствии с «Методикой выполнения измерений твердости на нанотвердомере «NanoHardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария). Прочность на изгиб определяли методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине LF-100KN (PTM walter+bai AG, Швейцария). Испытания на определение вязкости разрушения по методу трехточечного изгиба балки с надрезом в соответствии с ISO 15732:2003 проводили на установке AG-Xplus (Shimadzu, Япония).

Окислительную стойкость керамики на основе МАВ-фазы MoAlB определяли путем изотермического отжига на воздухе при температуре 1200 °С в течение 30 ч в электрической печи шахтного типа марки СШОЛ 1.1,6/12-МЗ с периодической фиксацией изменения массы исследуемых образцов на аналитических весах с дискретностью измерения 10^{-5} г.

Определение температурных зависимостей удельного электрического сопротивления в керамике на основе МАВ-фазы Fe₂AlB₂ проводилось четырех-зондовым

методом на установке фирмы ООО “КРИОТЭЛ” (Россия).

В третьем разделе представлены исследования влияния избытка алюминия, параметров приготовления реакционных смесей и способов получения на фазовый состав и структуру конечных продуктов синтеза, а также изучены механизмы структуро- и фазообразования при протекании процесса СВС.

Установлено, что при послойном горении реакционных смесей, приготовленных в ШВМ с применением порошков Al разной дисперсности, в продуктах синтеза основной фазой является орторомбическая МАВ-фаза MoAlB (84 %) с наличием примесных фаз MoB и Al₂O₃. При этом оксидная фаза располагается внутри пор. В образце, полученном с использованием более дисперсного порошка АСД-1, наблюдается увеличение количества оксида, что обусловлено бóльшим содержанием примесного кислорода в исходном порошке, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием более крупного порошка ПА-4. Применение предварительной ВЭМО в течение 5 минут всех компонентов не приводит к образованию продуктов механохимического синтеза и способствует уменьшению масштаба неоднородности реакционной смеси. Размер реакционной ячейки, содержащей все элементы смеси, снижается с 40 мкм (ШВМ-смесь) до 500-700 нм, что также сопровождается увеличением контактной площади компонентов (рис. 1). Однако установлено, что предварительная ВЭМО приводит к снижению конверсии МАВ-фазы в продуктах синтеза за счет образования примесных α-MoB и α-Al₂O₃ в количестве 6 и 5 % соответственно.

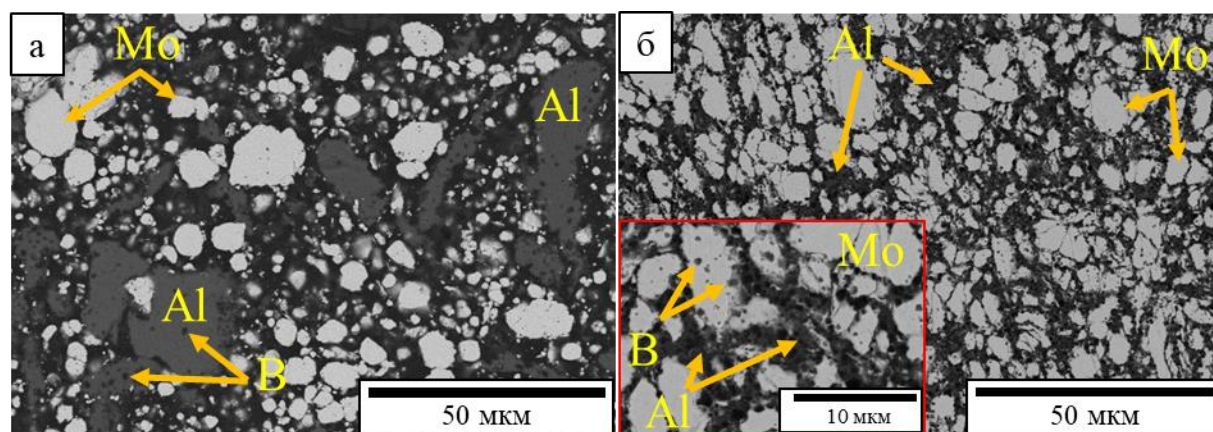


Рисунок 1 – Микроструктура реакционных смесей Mo-Al-B, полученных в ШВМ (а) и при ВЭМО в течение 5 мин

Установлено, что максимальное содержание МАВ-фазы 98 % достигается в случае приготовления реакционной смеси в ШВМ при введении 4,5 % избытка Al, а дальнейшее увеличение приводит к формированию примесных интерметаллидов состава Mo_xAl_y, поэтому избыток 4,5 % был выбран в качестве оптимального и применялся при дальнейшем исследовании.

Экспериментально измеренное количество теплоты, выделяемое при сгорании реакционной смеси Mo-Al-B с введенным 4,5 % избытком Al, составило 1160 Дж/г. Анализ зависимостей T_r и U_r от начальной температуры (T_0) инициации процесса СВС выявил линейную корреляцию до температуры 480 °С, что объясняется единым механизмом химических превращений, а при увеличении T_0 до 510 °С происходит переход от послойного горения в объемное (рис. 2а). При этом T_r увеличивается незначительно с 1340 °С до 1380 °С, а на профилях наблюдается широкая зона горения (рис. 2б), связанная с образованием значительного количества расплава в зоне горения за счет плавления Al ($T_{пл} = 660$ °С). Расчетная энергия активации процесса составила 152 кДж/моль, что согласуется с энергией растворения Mo в расплаве алюминия (88,4 кДж/моль) и свидетельствует о преобладании реакций, протекающих через расплав.

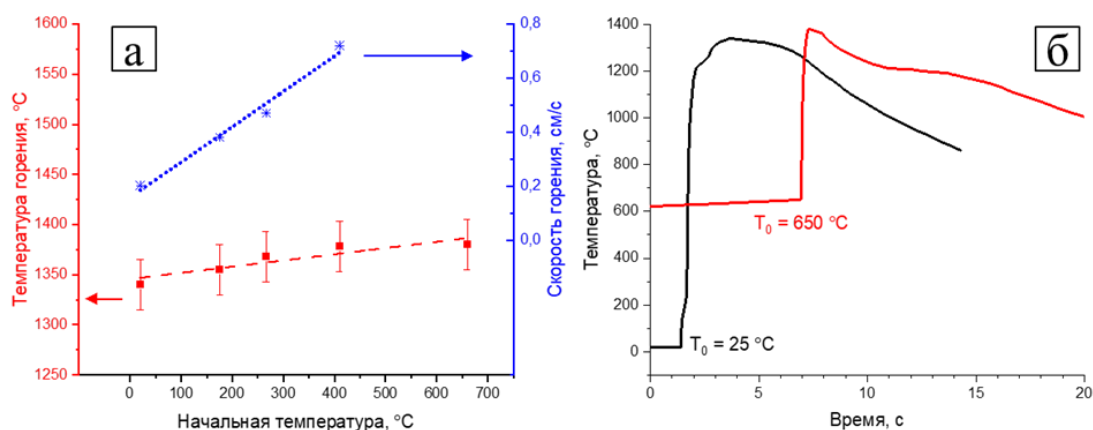


Рисунок 2 – Температурные зависимости экспериментальных $T_{Г}$ и $U_{Г}$ от T_0 (а) и термограммы горения при 293 К и 783 К (б)

При исследовании стадийности фазообразования методом ДР (рис. 3) было установлено, что за 1 с до образования первых пиков продуктов синтеза происходит снижение интенсивности линии Мо в 2 раза без изменений интенсивности линий Al, что связано с частичным окислением порошка адсорбированным кислородом и образованием летучего оксида MoO_x . Образование МАВ-фазы $MoAlB$ начинается с рефлекса 150 (рис. 3е) и происходит без образования промежуточных фаз.

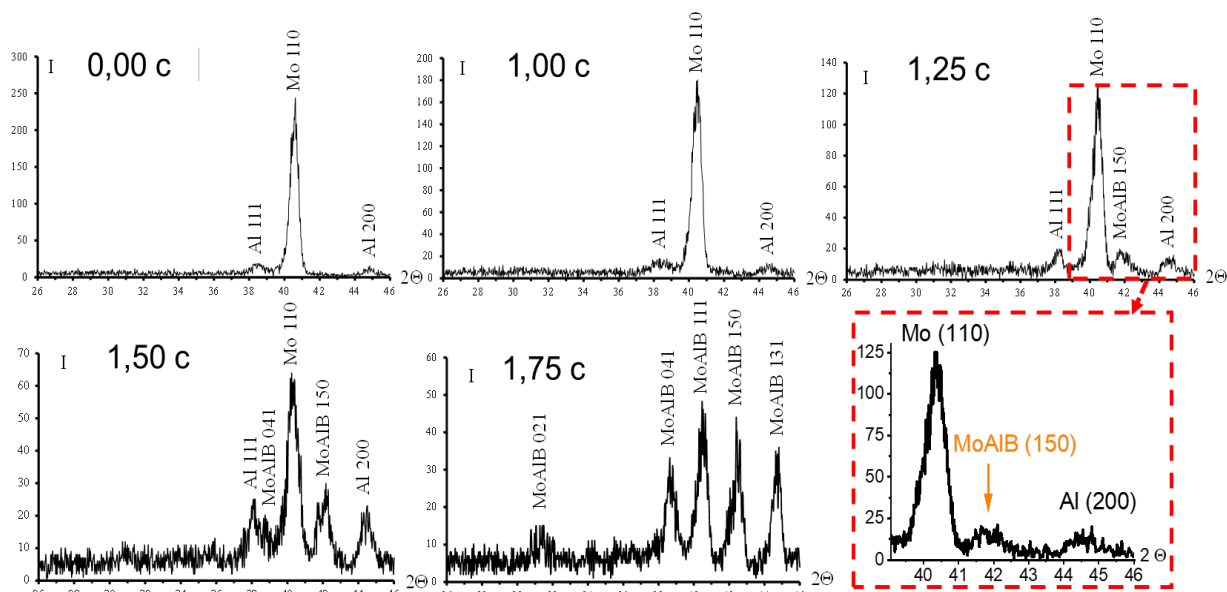
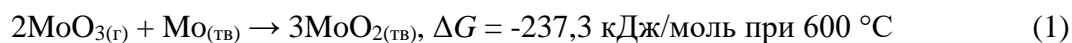


Рисунок 3 – Результаты динамического рентгеноструктурного исследования стадийности образования фаз в волне горения смеси Мо-Al-B

Микроструктурные исследования ОФГ (рис. 4) позволили зафиксировать образование игольчатых кристаллов в зоне прогрева, образующихся на поверхности частиц Мо (рис. 4б).

Для уточнения состава и структуры сформированных кристаллов данный участок образца был исследован методом ПЭМ ВР (рис. 5а). Из анализа электронной дифракции и ЭДС следует, что образовавшиеся игольчатые кристаллы соответствуют фазе MoO_2 с моноклинной сингонией и не имеют субзерен и дефектов кристаллической решетки, что может быть следствием протекания на поверхности частиц Мо восстановления летучего триоксида молибдена до низшего оксида по реакции (1):



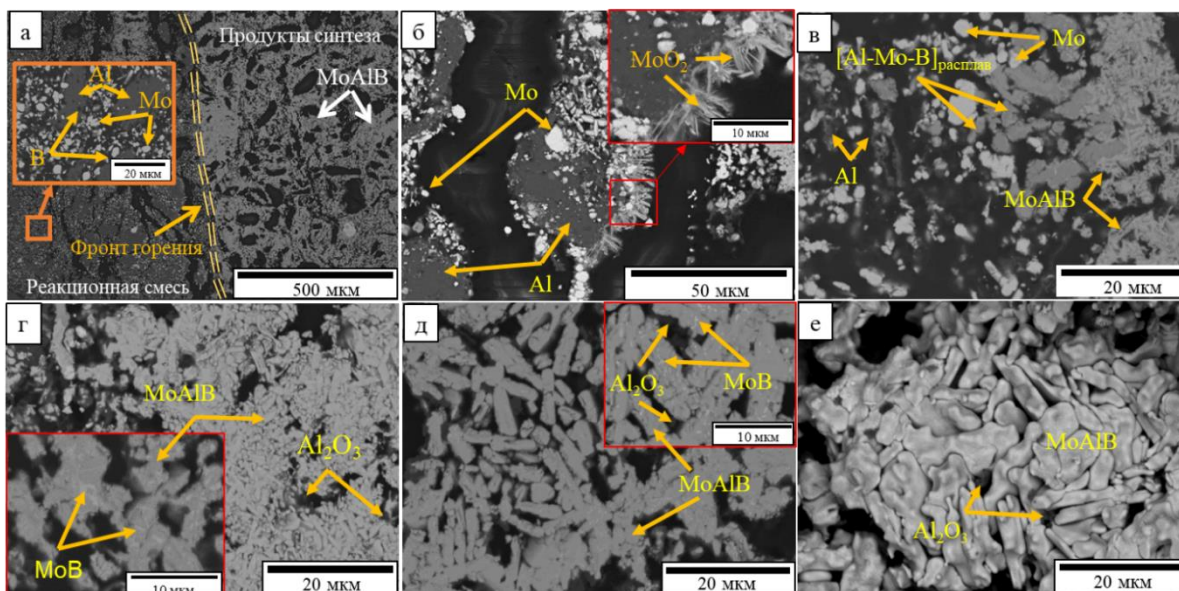


Рисунок 4 – Микроструктура закаленной волны горения: участок с остановленным фронтом (а), зона прогрева (б), участок закаленной волны горения (в), зона дореагирования (г) и конечные продукты синтеза: шлиф (д) и излом (е)

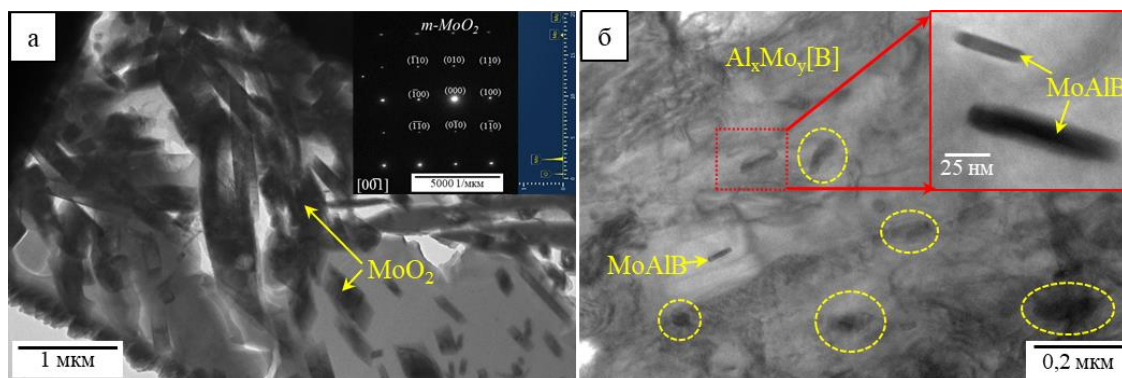


Рисунок 5 – Особенности структуры игольчатых кристаллов MoO_2 на поверхности частиц молибдена в зоне прогрева (а) и ПЭМ изображение зоны горения с образующимися нанокристаллами МАВ-фазы MoAlB (б)

В области фронта горения (рис. 4в) происходит плавление Al и капиллярная пропитка порошковой смеси с растворением частиц бора и молибдена. В образовавшемся расплаве Al-Mo-B, вероятно, происходит алюмотермическое восстановление кристаллов MoO_2 , с образованием Mo и Al_2O_3 . Нуклиация зерен MoAlB размером 25-50 нм происходит непосредственно из расплава без образования промежуточных фаз (рис. 5б). В зоне догорания (рис. 4г) наблюдается рост зерен МАВ-фазы с одновременным формированием внутри них дисперсных частиц MoB, что обусловлено смещением стехиометрии по Al вследствие его расходования на связывание свободного кислорода. Основной структурной составляющей конечных продуктов являются пластинчатые зерна MoAlB толщиной 0,4 мкм и длиной до 10 мкм, а также примесные дисперсные выделения MoB и Al_2O_3 (рис. 4д,е).

При исследовании влияния способа приготовления реакционной смеси (рис. 1) на процесс СВС в режиме объемного горения в системе Mo-Al-B выявлено, что температура инициации для ШВМ смеси близка к температуре плавления алюминия 660 °С, при этом T_f составляет 1234 °С (рис. 6а), а для смеси, подвергнутой ВЭМО в течение 5 мин, температура самовоспламенения снизилась до 490 °С, что обусловлено дефектностью структуры исходных реагентов и уменьшением масштаба гетерогенности смеси. Температура горения также оказалась более низкой по сравнению с ШВМ смесью и составила 992 °С.

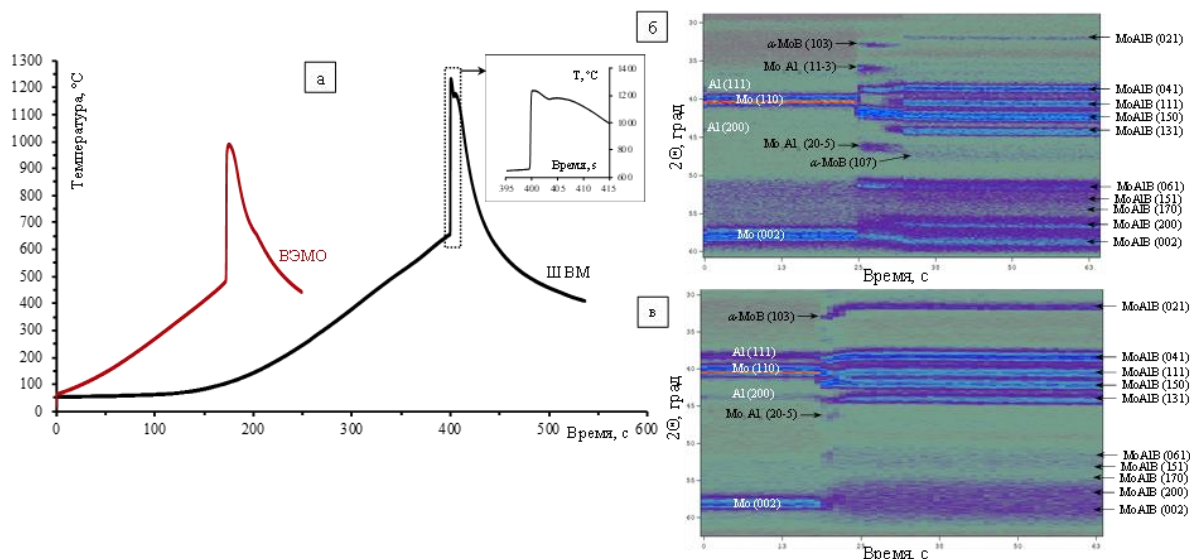


Рисунок 6 – Термограммы объемного горения MoAlB из смесей, приготовленных в ШВМ и ПЦМ (а), и дифракционная картина фазообразования MoAlB в режиме объемного горения из смеси аналогичных смесей: ШВМ (б) и ПЦМ (в)

Для ШВМ смеси в режиме объемного горения обнаружен двухстадийный механизм фазообразования МАВ-фазы. В начале объемного горения зафиксировано образование интерметаллида Mo_3Al_8 (рис. 6б), а рефлексы МАВ-фазы MoAlB появляются вместе с линиями MoB через 0,5 с после начала процесса. Спустя 6,5 с от начала горения происходит взаимодействие интерметаллида Mo_3Al_8 и бориды α -MoB, приводящее к увеличению интенсивности линий МАВ-фазы. В течение последующих 1,5 с происходит исчезновение рефлексов Mo_3Al_8 вследствие твердофазной реакции с участием MoB.

Применение ВЭМО приводит к ускорению реакций и изменению механизма фазообразования. В начальный момент объемного горения происходит формирование МАВ-фазы без образования промежуточных соединений (рис. 6в), при этом в первые 0,5 с зафиксировано одновременное ее сосуществование с исходными реагентами: Mo (линия 110) и Al (111). Это косвенно свидетельствует о твердофазном механизме формирования MoAlB, который обусловлен снижением энергии твердофазного взаимодействия вследствие накопленной энергии деформации и уменьшением размера реакционной ячейки. Рефлексы побочной фазы MoB и короткоживущей Mo_3Al_8 появляются только через 1 с после начала горения, а в течение последующей секунды происходит снижение и исчезновение интерметаллидной фазы с пропорциональным увеличением интенсивности рефлексов MoAlB, что свидетельствует об участии Mo_3Al_8 в формировании МАВ-фазы.

Продукты синтеза, полученные из ШВМ и ВЭМО реакционных смесей, содержали до 95 % МАВ-фазы MoAlB и примесные фазы α -MoB и Al_2O_3 , однако в образце из ШВМ смеси методом РСФА также было обнаружено образование метастабильной высокотемпературной модификации β -MoB. Микроструктурные исследования (рис. 7) выявили уменьшение размера пластинчатых зерен МАВ-фазы до 7 мкм в образце из ВЭМО смеси, что связано со снижением температуры горения и возможным большим газовыделением вследствие образования газовой пористости при ВЭМО.

На основании проведенных исследований был сделан вывод, что применение метода СВС в режиме послыонного горения является наиболее оптимальным способом для получения МАВ-фазы состава MoAlB, позволяющим достичь содержания целевой фазы 98 % и минимизировать образование примесных фаз.

В четвертом разделе изложены результаты исследования влияния избытка алюминия и параметров приготовления реакционных смесей на фазовый состав и структуру конечных продуктов синтеза, а также изучены механизмы структуро- и фазообразования при протекании процесса СВС.

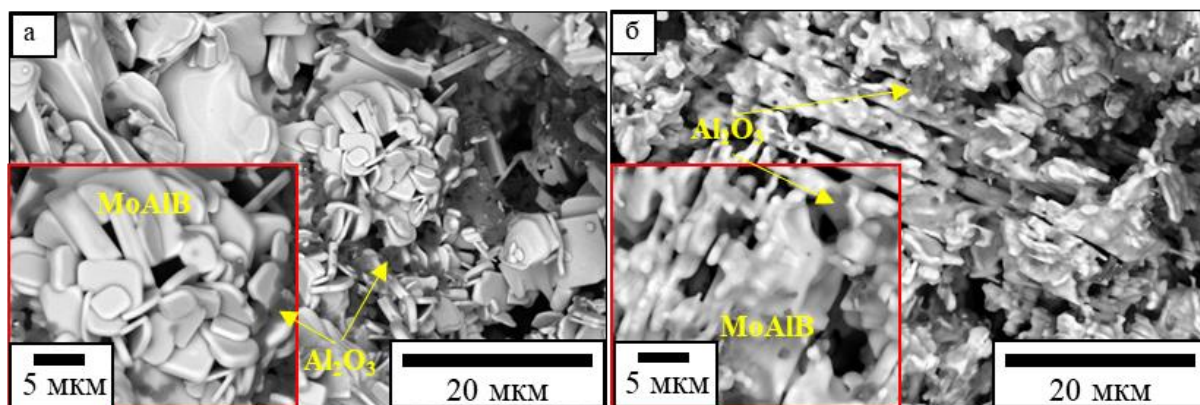


Рисунок 7 – Микроструктура продуктов синтеза, полученных в режиме объемного горения в системе Mo-Al-B из ШВМ (а, б) и ВЭМО 5 минут (в, г) реакционных смесей

В реакционных смесях, приготовленных с применением различных порошков Fe и Al в ШВМ (рис. 8а) и при ВЭМО менее 7 минут, процесс СВС в режиме послойного горения инициировать не удалось. При 7 минутах обработки в ПЦМ реализовывался нестационарный режим горения, поэтому продолжительность ВЭМО смеси была увеличена до 10 мин. Анализ дифрактограмм ВЭМО смесей не выявил образование продуктов механохимического синтеза, а гранулы обладали композиционной структурой (рис. 8б) размером от 20 до 100 мкм с равномерно распределенными Fe, Al и B внутри частиц.

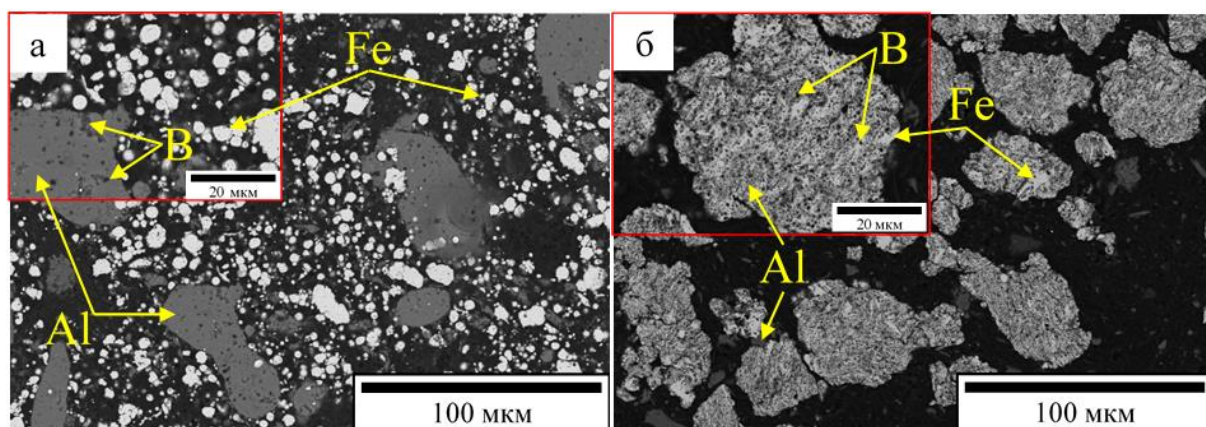


Рисунок 8 – Микроструктура реакционных смесей 2Fe-Al-2B, приготовленных в ШВМ (а) и при ВЭМО в течение 10 минут (б)

Наибольшая конверсия исходных компонентов в процессе СВС была зафиксирована в ВЭМО смеси, полученной с применением порошков ВК-3 и ПА-4. Продукты синтеза содержали 93 % орторомбической МАВ-фазы Fe_2AlB_2 и 7 % примесного FeB. Введение избытка Al в количестве 2 % способствовало увеличению количества МАВ-фазы до 99 %, а дальнейшее повышение избытка Al приводило к образованию примесной фазы интерметаллида Fe_4Al_{13} .

Экспериментально измеренная величина тепловыделений составила 712 Дж/г. Анализ макрокинетических параметров горения от T_0 выявил линейную зависимость T_r и U_r , что говорит об едином механизме химических реакций в волне горения. При увеличении начальной температуры до 210 °С наблюдался переход от послойного в режим объемного горения, при этом максимальная температура увеличилась с 1110 °С ($T_0 = 18$ °С) до 1220 °С. Расчетная величина эффективной энергии активации составила 122 кДж/моль, что свидетельствует о преобладании процессов растворения – кристаллизация в волне горения и значительной роли жидкофазных процессов при формировании МАВ-фазы Fe_2AlB_2 .

При исследовании динамики фазообразования в волне горения (рис. 9) было установлено одностадийное формирование МАВ-фазы с наиболее сильной линией 130 в течение первых 0,25 с, при этом рефлексы исходного Al исчезают, а линии Fe пропадают лишь через 0,5 с от начала горения, что вызвано наличием крупных (до 4 мкм) частиц в реакционных гранулах.

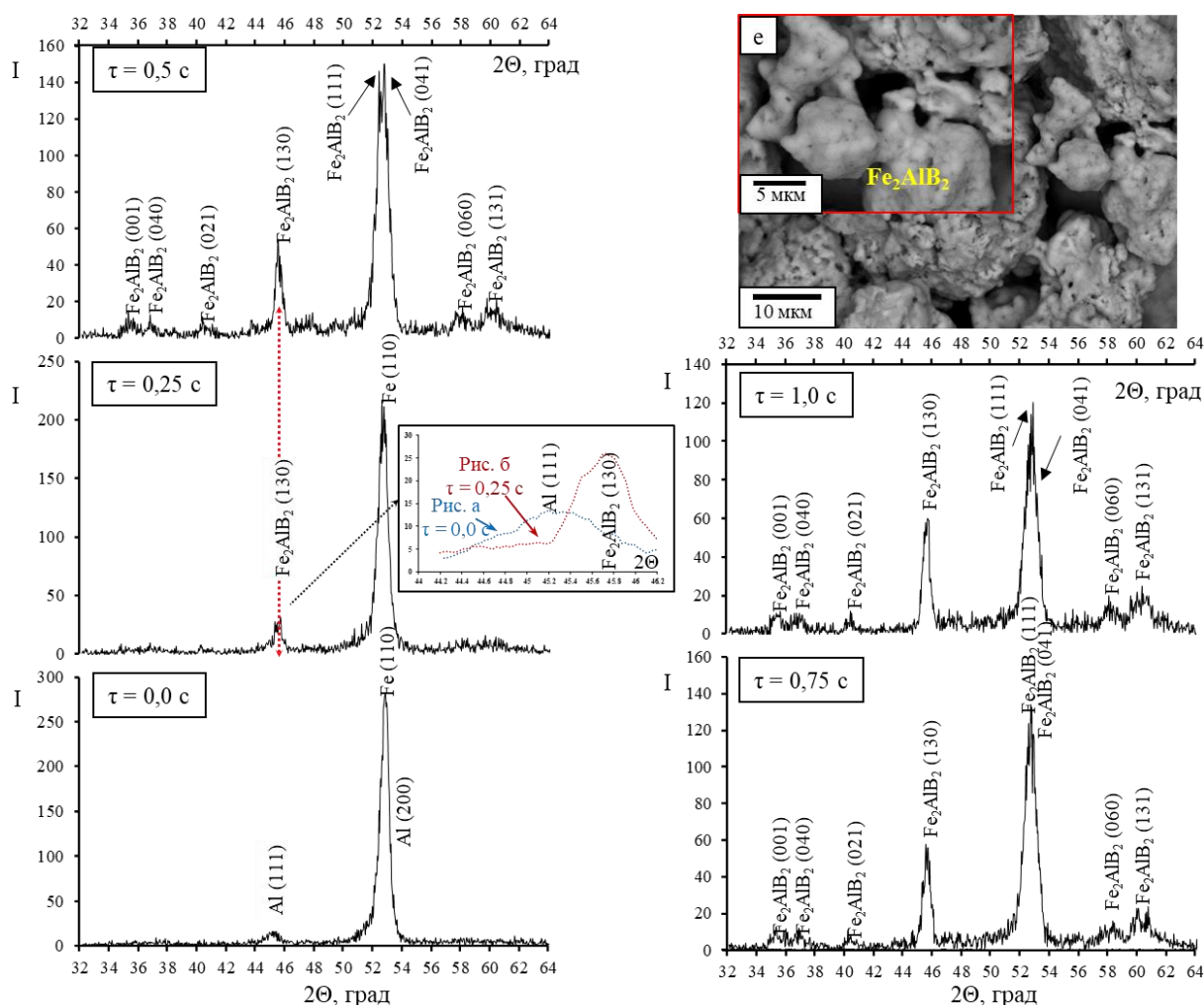


Рисунок 9 – Стадийность образования фаз в волне горения смеси 2Fe-Al-2B (а-д) и микроструктуры продуктов синтеза (е)

При изучении микроструктуры ОФГ (рис. 10а) зафиксировано совпадение форм и размеров исходных реакционных гранул и кластеров продуктов синтеза, состоящих из композиционных агломерированных частиц размером до 30 мкм, что подтверждает высокую скорость химического взаимодействия и образование расплава в пределах реакционной гранулы. При детальном исследовании участка фронта горения (рис. 10б) установлена нуклеация дисперсных зерен Fe_2AlB_2 размером 70-100 нм из металлического борсодержащего расплава Al-Fe-B, образующегося после плавления и капиллярного растекания Al и последующей реакционной диффузии в расплав Fe и B. В зоне догорания (рис. 10в) происходит рост зерен МАВ-фазы до 2-3 мкм и образование дисперсных выделений FeV размером до 1 мкм вследствие смещения стехиометрии компонентов из-за возможного частичного испарения Al при протекании процесса СВС.

Конечные продукты синтеза (рис. 9е и 10г) состояли из агломератов дисперсных зерен МАВ-фазы овализованной формы до 2 мкм, размерный фактор которых обусловлен образованием большого количества центров кристаллизации вследствие низкого масштаба гетерогенности шихтовой смеси и увеличением реакционной поверхности между исходными компонентами.

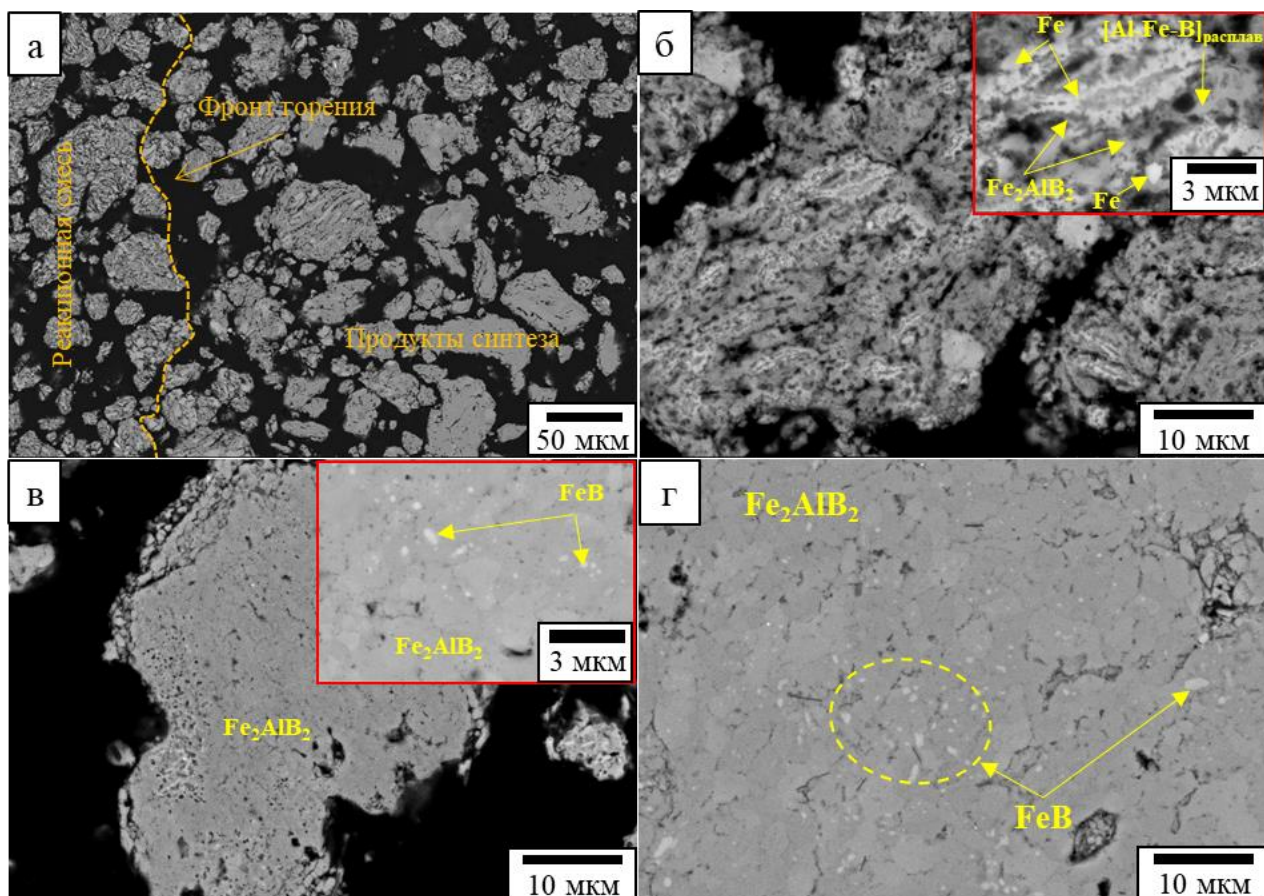


Рисунок 10 – Микроструктура участка с закаленным фронтом (а), участки зоны горения (б), дореагирования (в) и конечных продуктов синтеза (г)

Проведенные исследования позволили установить, что оптимальным способом, обеспечивающим наибольшее содержание МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , является предварительная ВЭМО смеси исходных порошков в течение 10 минут с последующим синтезом в режиме послыонного горения.

В пятом разделе приведены исследования возможности получения компактной керамики на основе МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 методами силового СВС-компактирования и горячего прессования СВС-порошков, а также изучены свойства консолидированной керамики.

Для получения компактных образцов в системе Mo-Al-B методом силового СВС-компактирования проводилось исследование влияния избытка Al , соотношения высокоэкзотермической смеси к шихте, конфигурации сборки шихтового брикета, а также времени задержки прессования. Установлено, что наименьшая остаточная пористость 9,6 % достигается при односторонней конфигурации сборки брикета и массовом соотношении поджигающей смеси к шихте, равном 1:2. Введение 10 % избытка алюминия в реакцию смесь обеспечило максимальное содержание МАВ-фазы MoAlB в количестве 97 %.

Основной структурной составляющей керамики являются пластинчатые зерна MoAlB длиной 10 мкм и толщиной до 2 мкм, обладающие слоистой структурой (рис. 11). В качестве примесных фаз присутствовали интерметаллид Mo_3Al_8 , расположенный в межзеренном пространстве, дисперсные выделения моноборида MoB размером менее 1 мкм, образующиеся внутри зерен МАВ-фазы, и частицы оксида алюминия, локализованные преимущественно в порах.

Методом измерительного индентирования установлено, что твердость, модуль упругости и упругое восстановление материала составляют 11,6 ГПа, 249,3 ГПа и 46 % соответственно, что хорошо коррелирует с литературными данными.

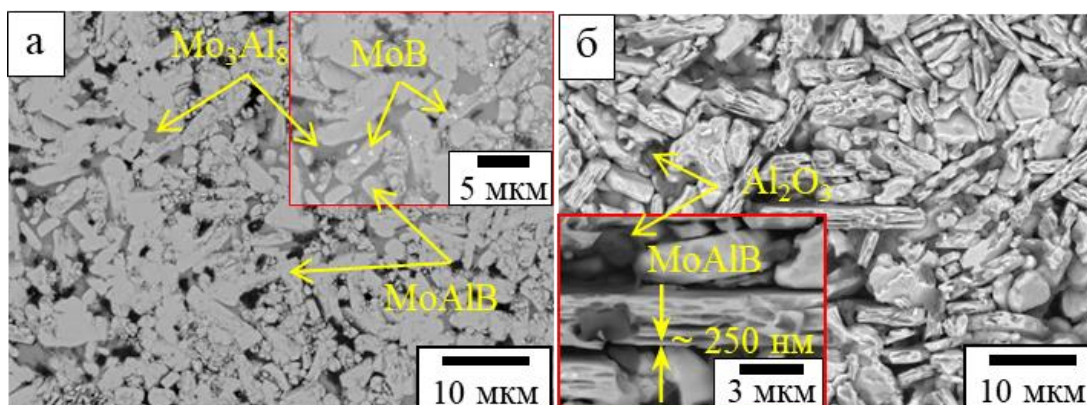


Рисунок 11 – Микроструктура компактной керамики на основе MoAlB, полученной методом силового СВС-компактирования: до (а) и после (б) химического травления

Для получения высокоплотной керамики на основе МАВ-фаз были проведены эксперименты по консолидации СВС-порошков MoAlB и Fe₂AlB₂ методом горячего прессования.

На основании данных ДСК оптимизацию температуры консолидации керамического СВС-порошка на основе MoAlB проводили в диапазоне 1200 °С – 1400 °С. Керамика, консолидированная при температуре 1200 °С и 1300 °С, характеризовалась схожим фазовым составом и микроструктурой (рис. 12а), состоящей из зерен основной фазы MoAlB со средним размером 5–10 мкм и примесной фазы моноклинного Mo₃Al₈ (4 об. %) с характерным размером 6 мкм, содержание которой снижалось с 6 до 4 об. % при увеличении температуры ГП до 1300 °С. Дополнительно в объеме зерен MoAlB было установлено образование дисперсных выделений α-MoB (~0,5 об. %), а примесный Al₂O₃ (~5 об. %) был преимущественно локализован в порах. На поверхностях излома керамики наблюдается смешанный тип транскристаллитного и межзеренного разрушения, при этом в зернах МАВ-фазы проявляется слоистая текстура (вставка рис. 12а).

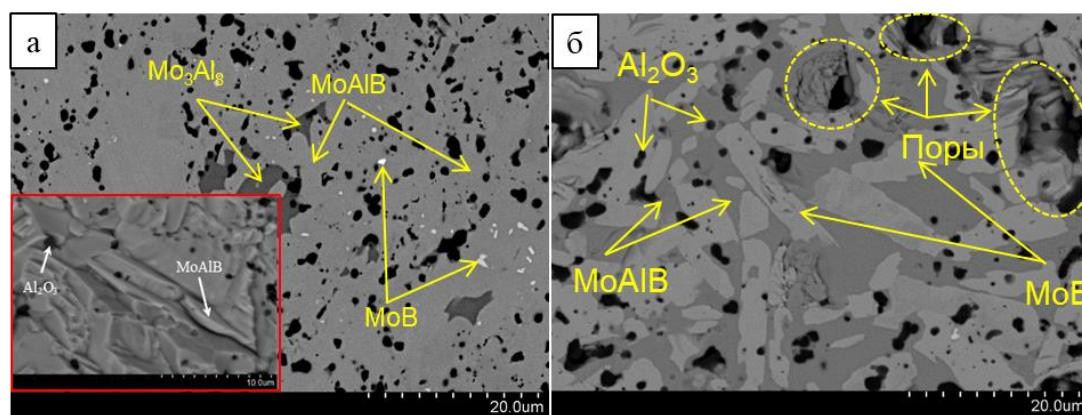


Рисунок 12 – Керамики на основе МАВ-фазы MoAlB, полученная при температурах ГП 1300 °С (а), 1400 °С (б)

При увеличении температуры консолидации до 1400 °С зафиксировано выдавливание жидкой фазы из пресс-формы в процессе ГП и установлено резкое увеличение доли α-MoB до 63 %. Микроструктура керамики состояла из зерен МАВ-фазы MoAlB размером до 20 мкм и вытянутых зерен MoB размером до 18 мкм, образовавшихся вследствие перетектического распада MoAlB (рис. 12б) по уравнению (2):



Экспериментально измеренная остаточная пористость полученных керамик на

основе MoAlB, консолидированных при температурах 1200, 1300 и 1400 °С составила соответственно 2,4 %, 1,2 % и 7,0 %, поэтому в качестве оптимальной температуры ГП была выбрана 1300 °С.

Характеристика керамики, полученной по оптимальным режимам, приведены в таблице 2 и хорошо согласуются с известными данными из литературных источников.

Таблица 2 – Характеристика консолидированной керамики на основе MoAlB.

Параметр	Значение
Содержание МАВ-фазы, масс. %	95
Пикнометрическая плотность, г/см ³	6,04
Остаточная пористость, %	1,2
Твердость, ГПа	11,3
Трещиностойкость, МПа×м ^{0,5}	6,35
Предел прочности на изгиб, МПа	397
Теплоемкость, Дж/(г×К)	0,56
Температуропроводность, мм ² /с	7,93
Теплопроводность, Вт×(м×К)	26,91

Зависимость удельного прироста массы компактной керамики на основе MoAlB при окислении на воздухе при 1200 °С в течение 30 ч описывалось параболическим законом (Рис. 15а), что характерно для снижения диффузионной подвижности кислорода вследствие увеличения толщины продуктов окисления. Средняя расчетная скорость коррозии составила $2,1 \times 10^{-6}$ мг/(см²×с). Изучение окисленного слоя (рис. 13) выявило образование на поверхности керамики плотного слоя α -Al₂O₃ толщиной ~ 14 мкм, состоящего из продольно вытянутых полигональных зерен, а в поверхностных порах обнаружены дисперсные Мо-содержащие частицы, идентифицированные с помощью ЭДС как MoO_x, образующиеся в результате окисления МАВ-фазы и встречной диффузии оксида молибдена через окисленный слой к поверхности.

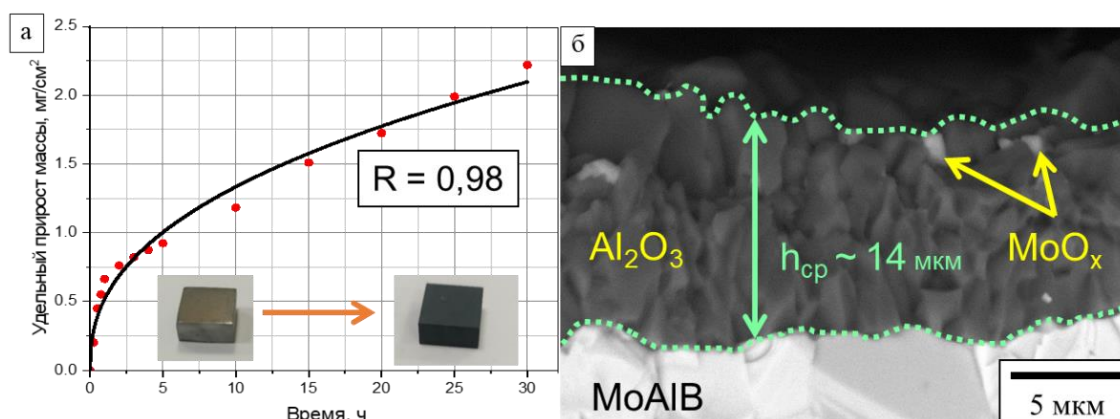


Рисунок 13 – Кинетика окисления (а), и микроструктура окисленного слоя (б) керамики на основе MoAlB после изотермической выдержки 30 ч при температуре 1200 °С

По данным ДСК температура плавления СВС-порошка Fe₂AlB₂ составила 1284 °С, после которой происходило разложение МАВ-фазы на моноборид и алюминий, поэтому консолидацию СВС-порошка проводили при температурах ГП 1000 °С и 1100 °С, причем с ростом температуры наблюдалось снижение остаточной пористости с 11,3 % до 2,3 %, поэтому дальнейшее исследование проводили на образцах, полученных при 1100 °С. По данным РСФА (рис. 14а) керамика являлась однофазной и состояла из орторомбической МАВ-фазы Fe₂AlB₂, однако при детальном исследовании микроструктуры были обнаружены субмикронные частицы моноборида железа и Al₂O₃, содержание которых не превышает 1 % (рис. 14б).

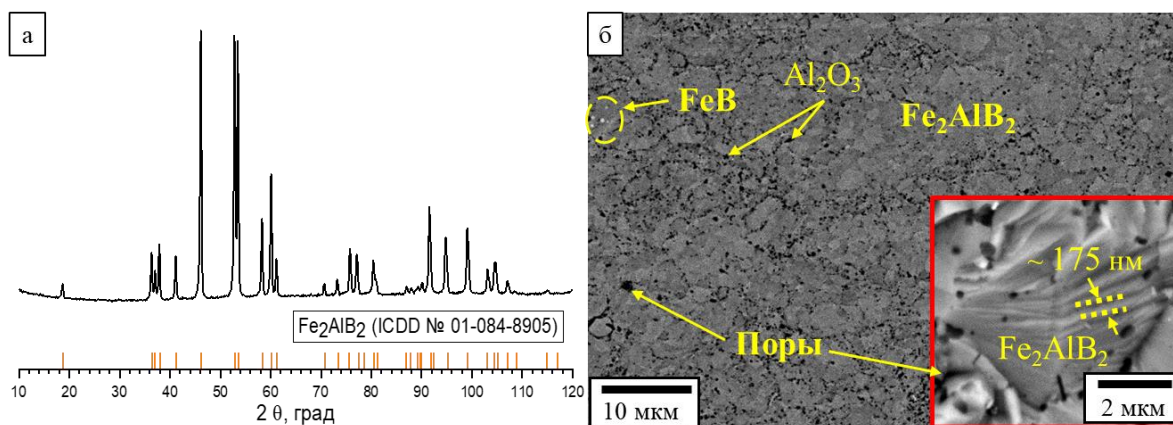


Рисунок 14 – Рентгенограмма (а) и структура консолидированной керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , полученной методом ГП при $1100\text{ }^\circ\text{C}$: шлиф (б) и излом (в)

Наличие равномерно распределенных частиц Al_2O_3 размерами от 70 до 500 нм в структуре способствует дисперсионному упрочнению композита и препятствует росту зерен Fe_2AlB_2 при горячем прессовании, что дополнительно повышает прочность по механизму Холла-Петча. Исследование поверхности излома керамики (вставка на рис. 14б) выявило смешанный тип транскристаллитного и межкристаллитного механизмов разрушения, указывающих на хрупкий режим разрушения, а зерна Fe_2AlB_2 обладали слоистой структурой с толщиной одного слоя от 170 до 200 нм.

Характеристики керамики на основе МАВ-фазы Fe_2AlB_2 , полученной по оптимальным режимам, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика консолидированной керамики на основе Fe_2AlB_2 .

Параметр	Значение
Содержание МАВ-фазы, масс. %	99,0
Пикнометрическая плотность, г/см ³	5,41
Остаточная пористость, %	2,3
Твердость, ГПа	12,8
Трещиностойкость, МПа×м ^{0,5}	5,2
Предел прочности на изгиб, МПа	429
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	1,62
Теплоемкость, Дж/(г×К)	0,66
Температуропроводность, мм ² /с	2,20
Теплопроводность, Вт×(м×К)	7,47

Шестой раздел посвящен апробированию полученных материалов на основе МАВ-фаз для нанесения защитных покрытий и исследованию магнитокалорического эффекта компактной керамики.

На основе СВС-порошка $MoAlB$ на подложки из молибденового сплава ТСМ-7 методом искрового плазменного спекания (ИПС) при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, 30 МПа, 15 мин были нанесены защитные покрытия толщиной $\sim 1,33$ мм (рис. 15). Основу покрытия составляли пластинчатые зерна $MoAlB$ размером 7–8 мкм с включениями MoV и Al_2O_3 (рис. 15б).

В приграничной к подложке области формировалась многослойная переходная зона: со стороны подложки располагался слой интерметаллида Mo_3Al_8 толщиной ~ 26 мкм, за которым следовал подслой из крупных зерен MoV размером 5–8 мкм с морфологией, подобной зернам МАВ-фазы, а также прослойками Mo_3Al_8 (рис. 15в,г). Формирование данной зоны обусловлено реакционной диффузией молибдена в процессе ИПС, которая приводит к нарушению стехиометрии МАВ-фазы и ее разложению с образованием MoV и Mo_3Al_8 .

Механические характеристики на границе раздела «подложка–покрытие» определяли методом измерительного индентирования при нагрузке 30 мН. Установлено, что при переходе от материала подложки к покрытию наблюдается значительное увеличение твердости (с 4 до 23 ГПа) и модуля упругости (с 340 до 420 ГПа).

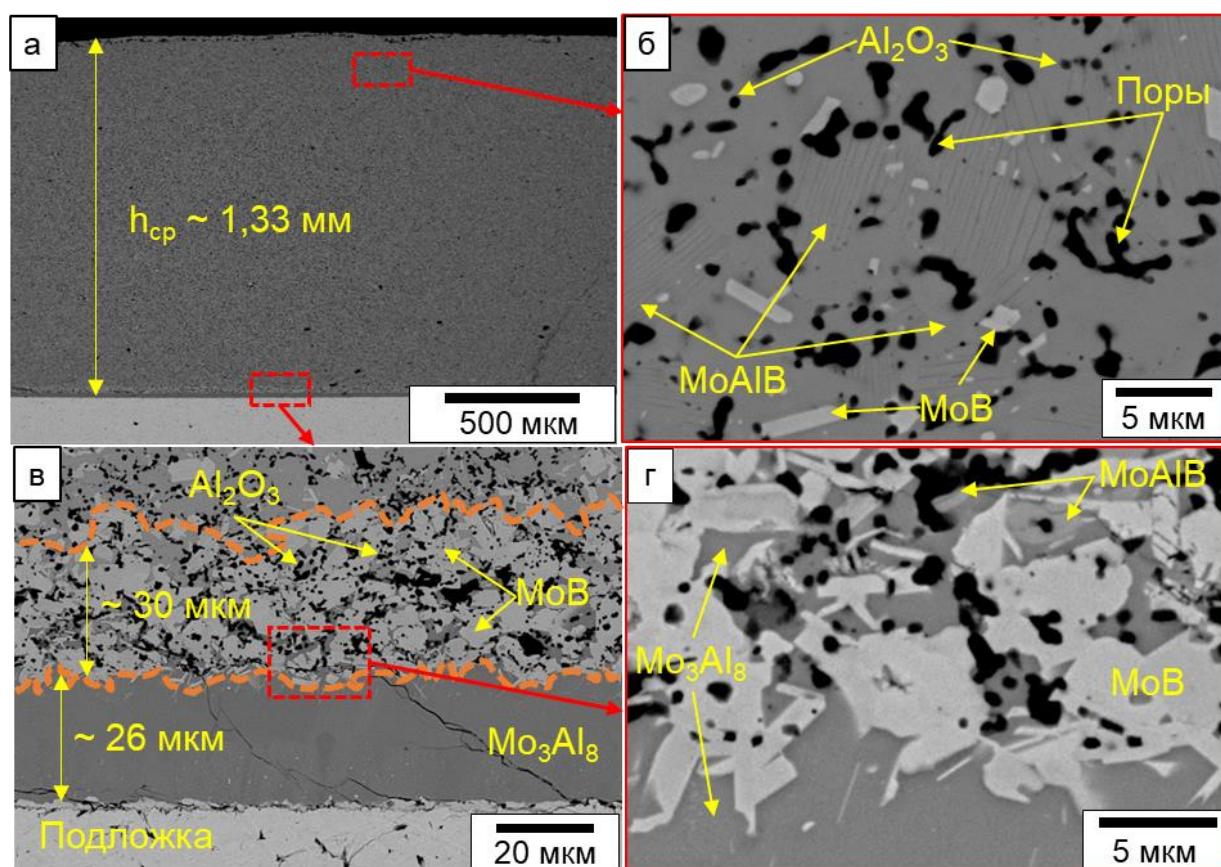


Рисунок 15 – Микроструктура полученного ИПС покрытия на основе MoAlB: общий вид (а), структура вблизи поверхности (б) и зона интерфейса (в, г)

Трибологические испытания в паре с контртелом из Al_2O_3 при нагрузке 1 Н и скорости вращения 10 м/с показали, что приведенный износ ИПС-покрытия на основе MoAlB составляет $5,4 \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$, что на три порядка ниже по сравнению с материалом подложки. Высокая износостойкость покрытия обусловлена природой МАВ-фазы MoAlB и дисперсионным упрочнением микроструктуры покрытия твёрдыми частицами моноборида MoB.

Также из компактной керамики MoAlB, полученной комбинацией методов СВС и ГП, были изготовлены и испытаны электроды для электроискровой обработки молибденового сплава. Полученные покрытия толщиной $\sim 30 \text{ мкм}$ после вакуумного отжига обладали сплошной плотной структурой, основу которой составляли дисперсные зерна МАВ-фазы, с включениями примесных MoB, Al_2O_3 и образующейся преимущественно на границе с подложкой MoAl_x (рис. 19а). Локально измеренные твердость и модуль упругости электроискровых покрытий на основе MoAlB составили 21,3 ГПа и 370 ГПа соответственно. Измеренный коэффициент трения в паре с WC-Co показал, что полученные покрытия способствуют снижению коэффициента трения с 0,43 до 0,08 по сравнению с материалом подложки (рис. 19б), при этом приведённый износ покрытия составил $9 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$, что на порядок ниже износа подложки (вставки на рис. 19б). Полученный эффект связан с формированием мелкодисперсной структуры покрытия и образованием продуктов трибоокисления (H_3BO_3 , V_2O_5 и MoO_3), которые способствуют снижению коэффициента трения и приведенного износа.

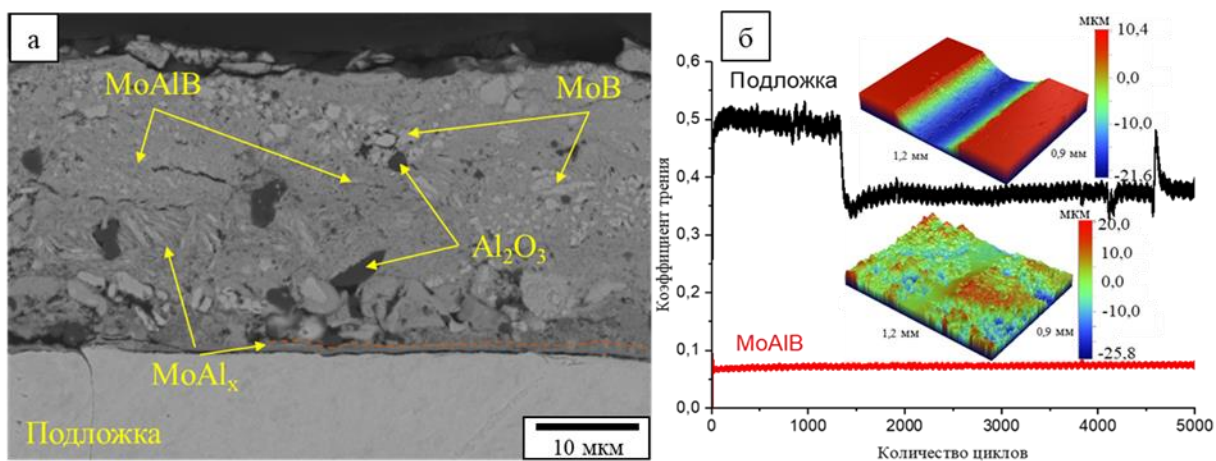


Рисунок 16 – Микроструктура покрытия на основе MoAlB после вакуумного отжига (а) и зависимость коэффициента трения от количества циклов (б)

В сотрудничестве с кафедрой физики конденсированного состояния Тверского государственного университета были произведены экспериментальные измерения магнитокалорического отклика вблизи комнатной температуры керамики на основе Fe_2AlB_2 , полученной по комплексной технологии СВС и ГП. Определение магнитокалорического эффекта проводилось прямым методом по адиабатическому изменению температуры образца при изменении величины внешнего магнитного поля в диапазоне от -1,85 до 1,85 Тл. Наибольшее изменение адиабатической температуры 0,92 К наблюдалось при температуре окружающей среды 291 К (18 °С) и напряженности поля 1,85 Тл. Также следует отметить, что при прохождении цикла намагничивание–размагничивание изменение величины адиабатической температуры не было обнаружено, что делает керамику на основе Fe_2AlB_2 перспективным кандидатом для применения в холодильных установках, работающих на магнитном охлаждении вблизи комнатной температуры.

Основные выводы и результаты работы

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 °С) 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 °С.

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 $\text{HV} = 11,3$ ГПа, трещиностойкость $K_{Ic} = 6,4$ МПа $\times\text{м}^{0,5}$, 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 %, твёрдость – 12,8 ГПа, предел прочности на изгиб – 429 МПа, трещиностойкость – 5,2 МПа $\times\text{м}^{0,5}$, удельное электрическое сопротивление – 1,62 мкОм $\times\text{м}$, 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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.

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>

Результаты интеллектуальной деятельности:

«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. номер государственного учета РИД 624111300208-2 от 13.11.2024 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. Рupasov, 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, 215-218.

8. A.Yu. Potanin, **Е.А. 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. **Е.А. 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 Fe₂AlB₂, 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.