

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический
университет», доктор
технических наук, доцент



Еремин Антон Владимирович
« 26 » апреля 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Башкирова Евгения Алексеевича
на тему: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе атомно-слоистых МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2 », представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы диссертации

Современное развитие материаловедения требует создания новых классов керамических материалов, сочетающих высокую твёрдость, теплопроводность, износостойкость и термическую стабильность. В последние годы особое внимание привлекают материалы, обладающие атомно-слоистой структурой, в частности на основе боридов переходных металлов. Данные соединения, получившие название МАВ-фазы, благодаря специфичному набору химических связей сочетают в себе как свойства керамики (твёрдость и высокотемпературная прочность), так и металлов (высокое сопротивление развитию трещин и теплопроводность).

В диссертационной работе обоснован выбор двух представителей семейства МАВ-фаз: MoAlB и Fe_2AlB_2 . Материалы на основе MoAlB представляют практический интерес при создании защитных покрытий и высокотемпературных компонентов благодаря сочетанию высокой твердости (до 12 ГПа), модуля упругости (до 420 ГПа), трещиностойкости (до $6,5 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$) и формированию плотного защитного оксидного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высокотемпературном окислении. МАВ-фаза Fe_2AlB_2 , обладая магнитокалорическим эффектом при 290 К, является перспективным кандидатом для создания высокоэффективных твёрдотельных установок магнитного охлаждения, работающих при комнатной температуре. Однако традиционные методы получения этих материалов (дуговая плавка, горячее прессование (ГП), реакционное спекание) являются многостадийными и энергозатратными, что усложняет технологический процесс, негативно сказывается на себестоимости конечного изделия и затрудняет промышленное внедрение.

Актуальность диссертации заключается в получении атомно-слоистых МАВ-фаз составов MoAlB и Fe_2AlB_2 энергоэффективным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В работе представлены комплексные исследования различных подходов синтеза: послойное горение, тепловой взрыв, силовое СВС-компактирование и комбинированная технология СВС с последующим ГП.

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 работы состоит в следующем:

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.

Структура и основное содержание работы

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

Во введении описана актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи, отражены научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены положения, вносимые на защиту.

В первом разделе представлен аналитический обзор научно-технической литературы, в котором рассмотрены особенности межатомного взаимодействия, кристаллического строения и фазовой стабильности МАВ-фаз, способы получения, а также их свойства. Установлено, что наиболее изученными и перспективными для промышленного применения являются МАВ-фазы MoAlB и Fe_2AlB_2 . Проведенный анализ способов получения данных МАВ-фаз показал, что СВС является энергоэффективным и высокопроизводительным методом изготовления МАВ-фаз. Для исследования были выбраны несколько способов получения: послойное и объемное горение, силовое СВС-компактирование и комбинация СВС с последующим ГП.

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.

Второй раздел посвящен описанию исходных материалов, технологического и аналитического оборудования, а также применяемых методик исследований и испытаний.

В третьем разделе представлены исследования влияния избытка алюминия, параметров приготовления реакционных смесей и способов получения на фазовый состав и структуру конечных продуктов синтеза системы Mo-Al-B , а также изучены механизмы структуро- и фазообразования при протекании процесса СВС. Установлено, что при послойном горении в зоне прогрева образуются игольчатые зерна MoO_2 размером до 800 нм, которые в дальнейшем восстанавливаются алюминием в зоне горения, а нуклеация зерен MoAlB происходит непосредственно из расплава, содержащего все исходные компоненты. Показано, что при объемном горении определяющее влияние на стадийность образования оказывает способ приготовления реакционной смеси. Так температура перехода в режим объемного горения смеси, приготовленной в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ), совпадает с температурой плавления Al , а образование MoAlB происходит через промежуточную фазу Mo_3Al_8 . После высокоэнергетической механической обработки температура инициации снижается примерно на 150 °С и доминирующей реакцией становится твердофазный синтез MoAlB .

Наибольшее содержание целевой фазы 98 % достигается при приготовлении реакционной смеси в ШВМ и введении 4,5 % изб. Al и проведения синтеза в режиме послойного горения.

Четвертый раздел посвящен исследованию влияния способа приготовления реакционной смеси и избытка алюминия на фазовый состав продуктов синтеза в системе Fe-Al-B . Показано, что стационарный режим горения достигается только после ВЭМО в

течение не менее 10 минут. Введение 2 % избытком алюминия в реакционную смесь приводит к увеличению содержания целевой фазы Fe_2AlB_2 до 99 %.

Методами закалки фронта горения и времяразрешающей рентгенографии установлено, что Fe_2AlB_2 образуется непосредственно из расплава Al-Fe-B без промежуточных фаз за время менее 0,25 с. В конечных продуктах формируются кластеры продуктов размером до 30 мкм, состоящие из дисперсных (2-3 мкм) зерен Fe_2AlB_2 и включения фазы FeB размером менее 1 мкм, возникающих из-за частичного испарения алюминия. Структура продуктов наследует морфологию механокомпозитных гранул, что обусловлено локализацией реакций в пределах отдельных реакционных ячеек.

В пятом разделе приведено описание получения и исследования свойств компактной керамики на основе МАВ-фаз MoAlB и Fe_2AlB_2 . Керамика на основе MoAlB , полученная методом силового СВС-компактирования, на 97 % состояла из целевой фазы и характеризовалась плотностью более 90 %. Применение комбинированной технологии СВС и ГП при 1300 °С позволило получить керамику плотностью более 98 % и твёрдостью 11,3 ГПа, трещиностойкостью 6,4 МПа \times м^{0,5} и пределом прочности на изгиб 397 МПа.

Применение консолидации СВС-порошка Fe_2AlB_2 методом ГП при 1100 °С позволило достичь содержания целевой фазы 99 %, снизить пористость до 2,3 % и достичь высоких механических свойств (твёрдость 12,8 ГПа, прочность на изгиб 429 МПа, трещиностойкость), за счет формирования мелкозернистой структуры, упрочненной равномерно распределёнными дисперсными частицами Al_2O_3 и FeB .

Шестой раздел посвящен апробированию полученных материалов на основе исследуемых МАВ-фаз для нанесения защитных покрытий и исследованию магнитокалорического эффекта компактной керамики. На основе СВС-порошка MoAlB на подложки из молибденового сплава методом искрового плазменного спекания (ИПС) при 1300 °С были нанесены защитные покрытия толщиной ~1,33 мм. Полученные покрытия характеризовались высокой твердостью 23 ГПа и модулем упругости 420 ГПа. Трибологические испытания приведенный износ ИПС-покрытия в паре с контртелом из Al_2O_3 составил $5,4 \times 10^{-7}$ мм³/(Н \times м), что на три порядка ниже по сравнению с материалом подложки. Сочетание высоких механических свойств и износостойкости достигается за счет создания мелкозернистой структуры и дисперсионного упрочнения твердыми частицами MoB и Al_2O_3 .

Компактная керамика на основе MoAlB была апробирована в качестве электродного материала для нанесения электроискровых покрытий на молибденовом сплаве. Покрытия после вакуумного отжига обладали высокими механическими свойствами (твёрдость 21,3 ГПа и модуль упругости 370 ГПа), а также характеризовались низким коэффициентом трения 0,08 в паре с контртелом из WC-Co , что объясняется формированием в дорожках продуктов трения H_3BO_3 , V_2O_5 и MoO_3 , выступающих в роли твердой смазки.

Для керамики на основе Fe_2AlB_2 были произведены экспериментальные измерения магнитокалорического отклика вблизи комнатной температуры. Наибольшее изменение адиабатической температуры 0,92 К наблюдалось при температуре окружающей среды 291 К (18 °С) и напряженности поля 1,85 Тл, а при прохождении цикла намагничивание-размагничивание не происходило изменения величины адиабатической температуры, что позволяет рассматривать керамику Fe_2AlB_2 в качестве перспективного материала для устройств магнитного охлаждения вблизи комнатной температуры.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации:

В работе получен ряд результатов, которые представляют интерес для специалистов, занимающихся исследованиями и разработками в области перспективных керамических материалов на основе боридов, а также для специалистов, занимающихся внедрением новых материалов в области систем охлаждения, энергетического машиностроения и аэрокосмической промышленности. Результаты и выводы диссертационной работы Башкирова Е.А. могут быть использованы в ряде научно-исследовательских организаций и промышленных предприятий в том числе НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, Сколковский институт науки и технологий, РХТУ имени Д.И. Менделеева, МГУ имени М.В. Ломоносова, АО «Композит» и ряд других.

Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации

Диссертационная работа Башкирова Е.А. выполнена на высоком научном уровне. Полученные результаты обладают научной новизной и имеют большое практическое значение. К замечаниям по содержанию диссертации следует отнести следующее:

1. Для исследуемых систем в работе представлены термодинамические расчеты адиабатической температуры горения, выполненные с помощью программного обеспечения «Thermo», однако не сказано, содержатся ли в базах данных программы термодинамические функции МАВ-фаз $MoAlB$ и Fe_2AlB_2 .

2. Образование примесных частиц оксида алюминия автор работы связывает с реакционным взаимодействием алюминия с примесным и адсорбированным кислородом на поверхности частиц реакционной смеси. Проводился ли предварительный анализ исходных порошков и реакционных смесей после ВЭМО на содержание в них кислорода?

3. В работе неоднократно упоминается, что расчёт содержания примесного оксида алюминия, а также моноборидов выполнялся с помощью анализа изображений в программе ImageJ. Однако в разделе 2 «Исходные материалы, оборудование и методики исследования» отсутствует подробное описание данной методики. Целесообразно дать соответствующие пояснения.

4. Указанный в работе диапазон измерения величины внешнего магнитного поля при исследовании магнитокалорического эффекта в керамике на основе Fe_2AlB_2 составляет 1,85 Тл, тогда как в большинстве литературных источников указывается максимальное значение 5 Тл. Чем обоснован выбор ограничения диапазона измерений?

5. В тексте диссертации встречаются грамматические и пунктуационные ошибки.

Вышеуказанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на положительную оценку диссертационной работы Башкирова Е.А. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, поставленные цели и задачи достигнуты. Работа имеет научную и практическую значимость, а положения, выносимые на защиту, экспериментально подтверждены.

Заключение

Диссертационная работа Башкирова Е.А. представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной научно-практической задачи в области материаловедения и порошковой металлургии - получение керамических материалов на основе атомно-слоистых боридов переходных металлов. В работе решен ряд важных задач,

