

УДК 621.762.242

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридной керамики на основе МАВ-фазы состава MoAlB

© 2022 г. А.Ю. Потанин¹, Е.А. Башкиров¹, Ю.С. Погожев¹, Д.Ю. Ковалев²,
Н.А. Кочетов², П.А. Логинов¹, Е.А. Левашов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 25.02.22 г., доработана 10.03.22 г., подписана в печать 18.03.22 г.

Аннотация: Работа посвящена исследованию кинетики и механизмов горения реакционных смесей в тройной системе Mo-Al-B , рассчитанных на образование МАВ-фазы состава MoAlB . Показано влияние начальной температуры на основные параметры процесса горения. Установлено, что предварительный подогрев реакционной смеси слабо влияет на максимальную температуру горения. Рассчитано значение эффективной энергии активации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). С применением баз данных AFLOW и Materials Project построены фазовые диаграммы в системе Mo-Al-B . Изучены фазовый состав и структура синтезированной керамики, в которой основной составляющей являются пластинчатые зерна MoAlB толщиной 0,4 мкм и длиной 2–10 мкм. Также идентифицированы линии промежуточных боридов MoB и Mo_2B_5 , суммарная доля которых не превышает 3 %. Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии в межзеренных порах установлено наличие фазы Al_2O_3 . Изучена стадийность химических превращений в волне горения и сделано предположение о механизме структурообразования. В процессе СВС первичными фазами могут являться MoO_2 и Al_2O_3 , при этом фаза MoAlB образуется из борсодержащего алюминий-молибденового расплава. Выявлено, что субмикронные выделения MoB формируются в зоне дореагирования в результате частичного окисления алюминия по механизму дисперсного упрочнения.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), фазообразование, кинетика и механизмы горения, МАВ-фаза, MoAlB .

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Башкиров Е.А. – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: evgenij_010397@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС», вед. научный сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.
E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Ковалев Д.Ю. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН.
E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений», ст. преподаватель кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС».
E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: 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. 16. № 2. С. 38–51.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51.

Self-propagating high-temperature synthesis of MoAlB boride ceramics based on MAB-phase

A.Yu. Potanin¹, E.A. Bashkirov¹, Yu.S. Pogozev¹, D.Yu. Kovalev², N.A. Kochetov²,
P.A. Loginov¹, E.A. Levashov¹

¹ National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS»), Moscow, Russia

² Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 25.02.2022, revised 10.03.2022, accepted for publication 18.03.2022

Abstract: This study focuses on the combustion kinetics and mechanisms of reaction mixtures in the Mo–Al–B ternary system taken so that the MoAlB MAB phase was formed. The effect of the initial temperature on the key combustion parameters was demonstrated. Reaction mixture preheating was found to weakly affect the maximum combustion temperature. The effective activation energy of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) was calculated. Phase diagrams in the Mo–Al–B system were built using the AFLOW and Materials Project databases. The phase composition and structure of the synthesized ceramics with MoAlB lamellar grains 0.4 μm thick and ~2–10 μm long as a main component were studied. The DXRD lines of MoB and Mo₂B₅ intermediate borides with their total content of ≤3 % were also identified. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy studies revealed that the Al₂O₃ phase was present in the intergranular pores. A sequence of chemical transformations in the combustion wave was studied, and a hypothesis about the structure formation mechanism was put forward. MoO₂ and Al₂O₃ can be the primary phases during SHS, and the MoAlB phase is formed from the boron-containing aluminum–molybdenum melt. Submicron-sized MoB precipitates are formed in the post-combustion zone due to the partial oxidation of aluminum by the dispersion strengthening mechanism.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), phase formation, combustion kinetics and mechanisms, MAB phase, MoAlB.

Potanin A.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Bashkirov E.A. – Scientific project engineer, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: evgenij_010397@mail.ru.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of NUST «MISIS», Leading researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Kovalev D.Yu. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of X-ray diffraction studies, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Loginov P.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», senior lecturer of the Department of PM&FC, NUST «MISIS». E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», Head of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

For citation: Potanin A.Yu., Bashkirov E.A., Pogozev Yu.S., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Loginov P.A., Levashov E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of MoAlB boride ceramics based on MAB-phase. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 38–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-38-51.

Введение

Бориды бинарных переходных металлов (БПМ) известны своими высокими температурой плавления, твердостью, электро- и теплопроводностью, инертностью во многих агрессивных средах, а иногда и магнитными свойствами [1]. В сочетании с третьим элементом бориды и карбиды могут со-

хранять или образовывать слоистые структуры [2]. Структурное разнообразие тройных соединений БПМ постоянно расширяется. За последние 6 лет стали появляться публикации о получении боридной керамики на основе МАВ-фазы. По аналогии с МАХ-фазами они имеют большую палитру струк-

турных вариаций и представляют собой семейство тройных слоистых соединений с орторомбической кристаллической решеткой, где М — переходный металл (например, Мо, W, Cr, Fe и др.), А — алюминий или цинк, В — бор [3].

Известны работы об успешном синтезе МАВ-фаз следующих составов: $MAiB$ (где М — Мо, W), M_2AlB_2 (М — Cr, Mn, Fe), $M_3Al_2B_2$ (М — Ru), M_3AlB_4 и M_4AlB_6 (М — Cr). Расчетными методами изучена динамическая стабильность и энергия образования фаз $MAiB$, M_2AlB_2 , $M_3Al_2B_2$, M_3AlB_4 и M_4AlB_6 (М — Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Fe, Ru, Co, Rh и Ni) и обозначен спектр стабильных МАВ-фаз на основе Cr, Мо, W, Mn и Fe. Выявлено, что МАВ-фазы на основе Sc, Ti, и V являются метастабильными [4].

$MoAlB$ — один из самых популярных материалов семейства МАВ-фаз. Впервые данное соединение было исследовано немецкими учеными в 1942 г. и записано как $Mo_7Al_6B_7$ с пространственной группой $Pmmm$ [5]. В 1966 г. структура $MoAlB$ была уточнена авторами [6]. Установлено, что $MoAlB$ имеет орторомбическую структуру с базоцентрированной ячейкой (пространственная группа $Cmcm$), состоящую из подрешетки Мо—В, чередующейся с двойными слоями Al. Дальнейшие исследования связаны с получением и исследованием монокристалла фазы $MoAlB$, что позволило более точно определить параметры ее решетки [7–11]. Область гомогенности данной фазы оказалась чрезвычайно узкой (31,3–34,1 ат.% Мо, 32,8–36,5 ат.% Al и 31,4–34,2 ат.% В [12]), и для синтеза однофазного продукта требуется строгое соблюдение стехиометрии.

Компактную керамику на основе $MoAlB$ получают путем спекания [13], горячего прессования [14] и искрового плазменного спекания [15]. Например, монокристаллические материалы $MoAlB$ с пластинчатой или игловидной морфологией могут быть получены в результате 20-часовой термообработки при $t = 1100\div1500$ °С с использованием в качестве исходного сырья порошков МоВ и Al [13]. В работе [16] была получена керамика $MoAlB$ путем вакуумного отжига при $t = 1500$ °С в течение 24 ч элементных порошков Мо, В и избытка Al.

В качестве альтернативного способа получения МАВ-фаз может использоваться метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [17], который относится к числу энергоэффективных и позволяет за один технологический цикл синтезировать не только тугоплавкие соеди-

нения, но и твердые растворы и композиционные материалы на их основе, в том числе порошковые и объемные [18]. В основе СВС-технологии лежит использование энергии экзотермической химической реакции между исходными порошковыми компонентами.

На сегодняшний день выполнено большое количество фундаментальных и прикладных работ по получению методом СВС композиционных и керамических материалов на основе МАХ-фаз [19, 20]. Опубликованы статьи, связанные с изучением механизмов и кинетики процессов горения, стадийности фазо- и структурообразования при синтезе МАХ-фаз [21–25]. Авторами [26] получена борсодержащая МАХ-фаза состава $Ti_3Al(C_{1-x}B_x)_2$ с частичной заменой атомов углерода на бор. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что такая замена до половины их содержания не меняет фазовый состав продукта синтеза.

Обзор литературы не выявил работ по получению МАВ-фаз в режиме послойного горения, хотя в условиях теплового взрыва синтезированы МАВ-фазы $MoAlB$ [27] и Mn_2AlB_2 [28]. Таким образом, развитие метода СВС в качестве технологического направления получения МАВ-фаз является перспективной и малоизученной задачей.

Создание керамических материалов на основе МАВ-фаз требует комплексных исследований в области термодинамики, кинетики и механизмов горения, стадийности протекания химических реакций в волне горения, механизмов фазо- и структурообразования продуктов в зависимости от условий проведения синтеза, параметров зашихтовки и свойств порошковых реагентов. Результаты таких исследований составят основу технологии получения нового класса керамических материалов.

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизма послойного горения в системе Мо—Al—В, анализу стадийности химических превращений и структурообразования боридной керамики на основе МАВ-фазы $MoAlB$.

Методика исследований

В качестве исходных реагентов для проведения экспериментов использовали следующие порошки: молибден марки ПМ-99,95 (чистота 99,95 %, размер частиц $d = 2\div10$ мкм); алюминий марки ПА-4 (98,0 %, $d = 20\div200$ мкм); аморфный бор мар-

ки Б-99А (94,0 %, $d_{\text{ср}} = 0,2$ мкм). Реагенты из расчета образования соединения MoAlB смешивали в шаровой вращающейся мельнице в течение 8 ч при использовании стальных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1 : 15. Из-за частичного окисления алюминиевого порошка, а также его потерь в результате оседания на стенках и шарах барабана для обеспечения стехиометрического соотношения элементов в смеси Al -порошок вводили с избытком 4,5 мас. %.

В работе проведены расчеты в тройной системе Mo—Al—B с использованием базы данных квантово-механических вычислений: AFLOW (при 0 K) [29] и Materials Project (при 300 K) [30] и были построены соответствующие фазовые диаграммы.

Для измерения температуры (T_r) и скорости (U_r) горения в зависимости от начальной температуры подогрева (T_0) процесс проводили в СВС-реакторе постоянного давления в среде аргона, а для контроля параметров горения использовали высокоскоростную видеокамеру HDR-CX405 («Sony», Япония) и W—Re-микротермопары.

Стадийность фазовых превращений в волне горения исследовали с помощью метода динамической рентгенографии (ДР) в среде гелия [31]. Установка оснащена рентгеновской трубкой на медном излучении и однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ЛКД-41. Экспозиция кадров составляла от 0,25 до 1,0 с, угловой интервал регистрации дифракционной картины $2\theta = 25^\circ \div 50^\circ$ и соответствовал положению основных дифракционных линий исходных компонентов и образующихся фаз.

Для исследования структурных превращений в волне горения проводили остановку фронта горения (ОФГ) путем закалки в медном клине по методике [32]. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Съемку осуществляли в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ \div 100^\circ$ с шагом съемки $0,1^\circ$ при 3-секундной экспозиции на каждую точку. Полученные спектры обрабатывали с использованием картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

Структурные исследования и микрорентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N («Hitachi», Япония) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 («JEOL», Япония). Оба микроскопа оборудованы рентгенов-

скими энергодисперсионными спектрометрами (ЭДС). Ламели для ПЭМ готовили методом сфокусированного ионного пучка (ФИБ) на приборе Quanta 200 3D («FEI», США).

Результаты и их обсуждение

Фазовая диаграмма тройной системы Mo—Al—B , построенная по базе данных AFLOW, приведена на рис. 1, а. Цветом отмечена энергия образования соответствующих фаз из элементов — темные области соответствуют фазам с наиболее отрицательной ее величиной. В системе предсказано формирование одной тройной фазы — MoAlB , а также ряда простых боридов (MoB , MoB_2 , AlB_2) и интерметаллидов (Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_3Mo , Al_8Mo_3 , AlMo_3). Видно, что фаза MoAlB находится в следующих трехфазных равновесиях: $\text{Al}_5\text{Mo—Al}_3\text{Mo—MoAlB}$, $\text{Al}_5\text{Mo—AlB}_2\text{—MoAlB}$, $\text{Al}_3\text{Mo—Al}_8\text{Mo}_3\text{—MoAlB}$, $\text{Al}_8\text{Mo}_3\text{—MoAlB—MoB}$, $\text{AlB}_2\text{—MoAlB—MoB}_2$ и $\text{MoAlB—MoB}_2\text{—MoB}$.

Фазовая диаграмма, построенная по базе данных Materials Project, приведена на рис. 1, б. На диаграмме отмечены области стабильности отдельных фаз — ширина интервала потенциалов отдельных элементов соответствует вариациям концентрации и фугитивности элементов. При $T = 300$ K 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 (AlMo_3 , Al_8Mo_3 , $\text{Al}_{22}\text{Mo}_5$) и боридов (MoB , MoB_2 , $\text{Al}_{23}\text{B}_{50}$). 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).

Кристаллическая структура тройного соединения MoAlB , построенная по базе данных Materials Project, показана на рис. 1, в. Энергия образования фазы составляет 0,450 эВ/ат. Она является стабильной в интервале температур от 0 до 1800 K, обладает узкой областью гомогенности и орторомбической сингонией. Трехмерная структура имеет следующие параметры решетки: $a = 3,17189$ Å, $b = 13,825$ Å и $c = 3,0650$ Å; объем элементарной ячейки — $134,404$ Å³. Данная фаза является топологическим изолятором, т.е. по объему является изолятором, но поверхность поддерживает поток электронов и проводит электричество. Результа-

ты квантово-механических расчетов показали, что монокристалл фазы MoAlB обладает модулем сдвига 137 ГПа, объемным модулем упругости 336 ГПа и коэффициентом Пуассона 0,23.

Экспериментальные зависимости T_r и U_r от начальной температуры T_0 для исследуемой смеси представлены на рис. 2, а. Видно, что они имеют линейный характер: значения параметров возрастают с ростом T_0 . Это свидетельствует о том, что при $T_0 = 290\div 690$ К стадийность химических реакций образования не меняется. Увеличение T_0 вы-

ше 780 К приводит к самовоспламенению смеси и переходу режима горения из послыдного к тепловому взрыву. При этом измеренное значение T_r сопоставимо с температурой горения (1729 К), полученной в работе [27] при синтезе MoAlB в режиме теплового взрыва.

Видно, что в волне горения данной трехкомпонентной смеси может плавиться только алюминий ($T_{Al}^{пл} = 933$ К). Поэтому движущей силой процесса горения в системе Mo—Al—B являются плавление алюминия, его капиллярное растекание по

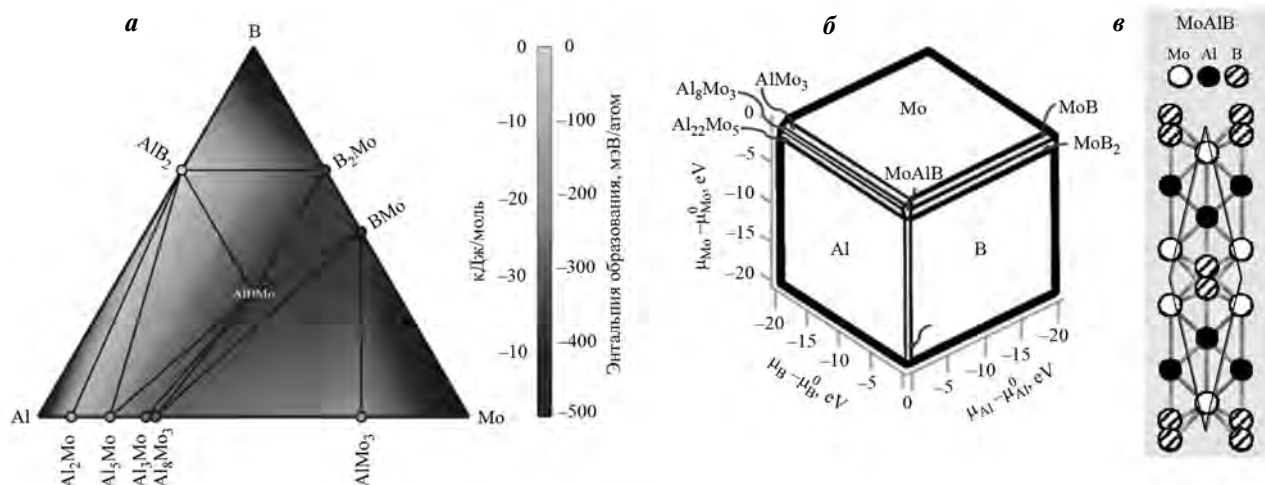


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Mo—Al—B по данным AFLOW при $T = 0$ К (а), по базе Materials Project при $T = 300$ К (б), где μ — химический потенциал элемента, и кристаллическая структура соединения MoAlB (в)

Fig. 1. Mo—Al—B system phase diagram based on AFLOW data at $T = 0$ K (a), according to the Materials Project database at $T = 300$ K (b), where μ is the chemical potential of the element, and the crystalline structure of the MoAlB compound (c)

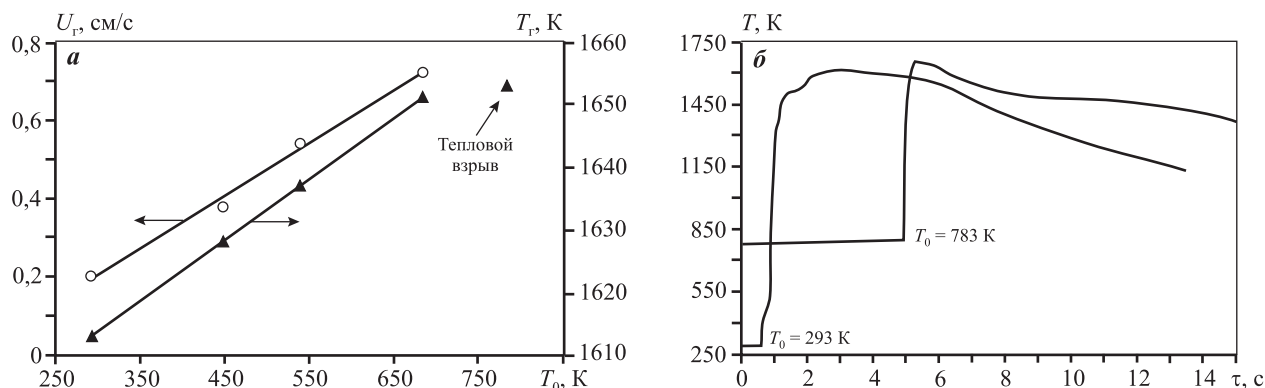


Рис. 2. Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры (а) и температурные профили волны горения смеси при $T_0 = 293$ и 783 К (б)

Fig. 2. Experimental dependences of the combustion temperature and rate on the initial temperature (a) and temperature profiles of the mixture combustion wave at $T_0 = 293$ and 783 K (b)

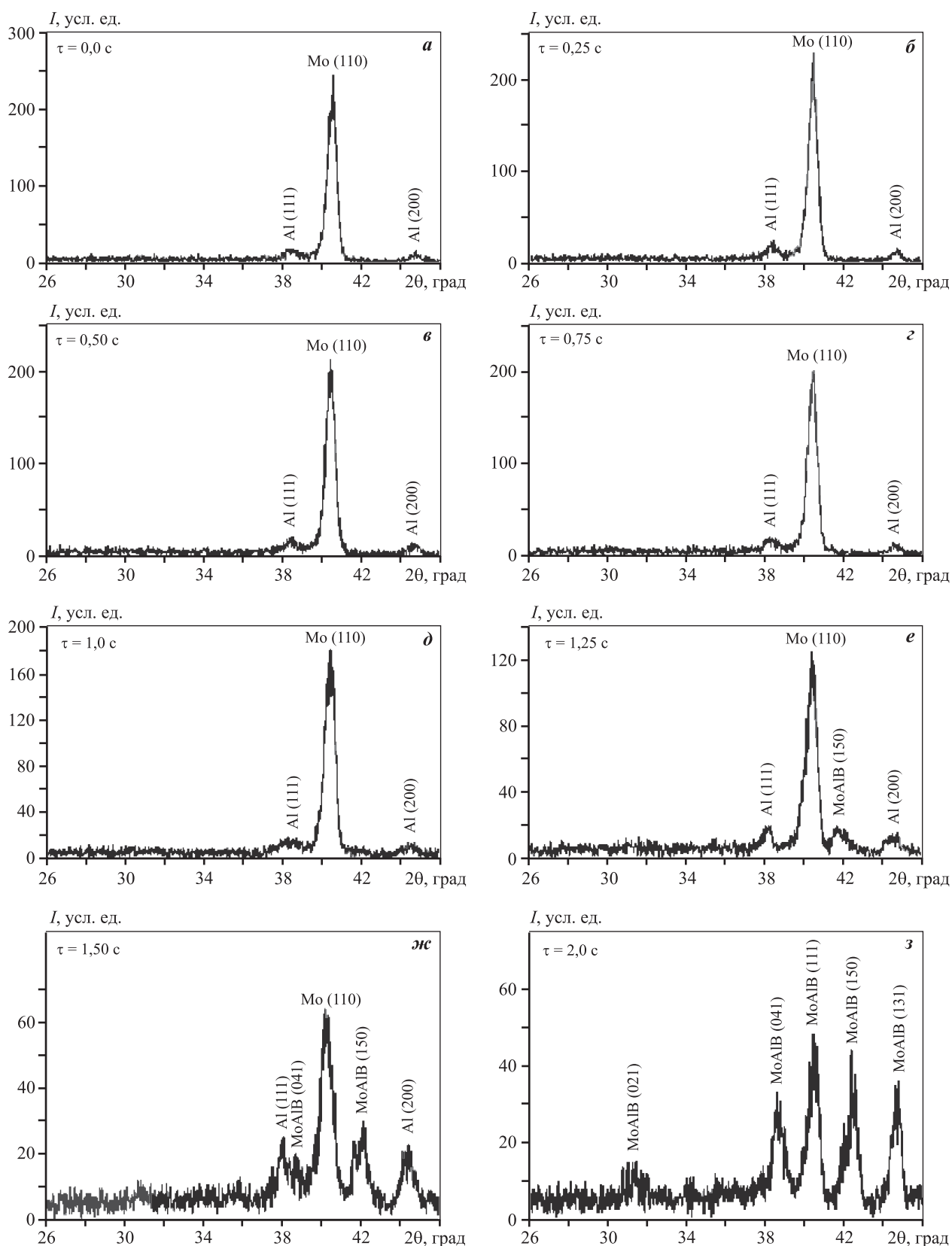


Рис. 3. Результаты динамического рентгеноструктурного исследования стадийности образования фаз в волне горения смеси Mo–Al–B

Fig. 3. Results of dynamic X-ray diffraction study of phase formation stages in the Mo–Al–B mixture combustion wave

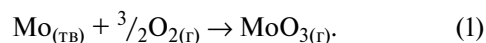
поверхности частиц молибдена и бора и последующее взаимодействие через расплав. Причем увеличение начальной температуры T_0 слабо влияет на T_r . Полученные значения (1610–1650 К) находятся в пределах погрешности измерения микротермопарным методом. Такое поведение обычно связывают с процессами, которые протекают с поглощением тепла и образованием большого количества расплава.

На рис. 2, б приведены термограммы, снятые при различных значениях T_0 . Температурные профили имеют типичный характер: резкий подъем температуры от T_0 до T_r , а затем в зоне догорания ее плавное снижение. 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.

По данным рис. 1, а проведены расчеты эффективной энергии активации процесса горения в интервале $T_0 = 290\div 690$ К. Использовали упрощенную формулу $E_a^{\text{эфф}} = 2R \operatorname{tg} \alpha$, где R — универсальная газовая постоянная, а $\operatorname{tg} \alpha$ определялся графически путем спрямления в полулогарифмических координатах $\ln(U_r/T_r) = f(1/T_r)$ [33–35]. Исходя из линейного приближения величина $E_a^{\text{эфф}}$ составила 130 кДж/моль, что свидетельствует о прямом растворении Мо в Al-расплаве без образования слоя промежуточных продуктов, блокирующего реакционную диффузию молибдена и алюминия.

Для установления последовательности образования фаз в волне горения проводили анализ методом динамической рентгеновской дифрактографии (ДР). На рис. 3 показаны отдельные сечения при синтезе исследуемого состава, представляющие собой единичные рентгенограммы с экспозицией 0,25 с, 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. 3, а). Спустя 0,25 с анализируемый участок образца входит в зону прогрева (рис. 3, б), что приводит к уменьшению интенсивности основной линии Мо (110), и через 1,0 с она снижается с 243 до 180 ед., а интенсивности линий Al (111) и (200) остаются неизменными (рис. 3, в–д). Уменьшение пика Мо при отсутствии линий новых соединений может быть связано с его газификацией через реакцию образования летучего субоксида

MoO₃ при взаимодействии с примесным кислородом. На поверхности молибдена протекает реакция



Химический анализ содержания кислорода показал, что в порошке молибдена его количество составляет 1,08 %. Возможность образования MoO₃ показана в работах [36–38] при синтезе чистого MoB.

Спустя 1,25 с после начала анализа до исследуемой области доходит фронт горения (рис. 3, е), и на дифрактограмме появляется первая линия МАВ-фазы MoAlB (150). Далее через 0,25 с интенсивность линии Мо уменьшается более чем в 2 раза, и появляется линия MoAlB (041) (рис. 3, ж). Спустя 2 с после начала анализа на рентгенограмме не остается следов исходных реагентов (рис. 3, з). В зоне конечных продуктов все образовавшиеся пики MoAlB смещаются в сторону меньших межплоскостных расстояний (больших углов) по мере остывания образца.

Полученные методом ДР данные свидетельствуют о том, что МАВ-фаза MoAlB кристаллизуется из расплава без формирования промежуточных соединений. Данная стадийность превращений отличается от фазообразования при синтезе МАХ-фаз. Так, например, в работах [39–41] 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 формированием тройных соединений Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и Ti₃SiC₂ в зависимости от состава реакционной смеси.

На рис. 4 приведены дифрактограммы продуктов горения. Видно, что конечный продукт содержит 97 мас.% фазы MoAlB и небольшое количество боридов низкотемпературной тетрагональной модификации α -MoB и фазы Mo₂B₃ 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 зерна Al₂O₃, расположенные в межзеренных порах. Поскольку в исследуемой системе алюминий имеет наибольшее сродство к кислороду, то в

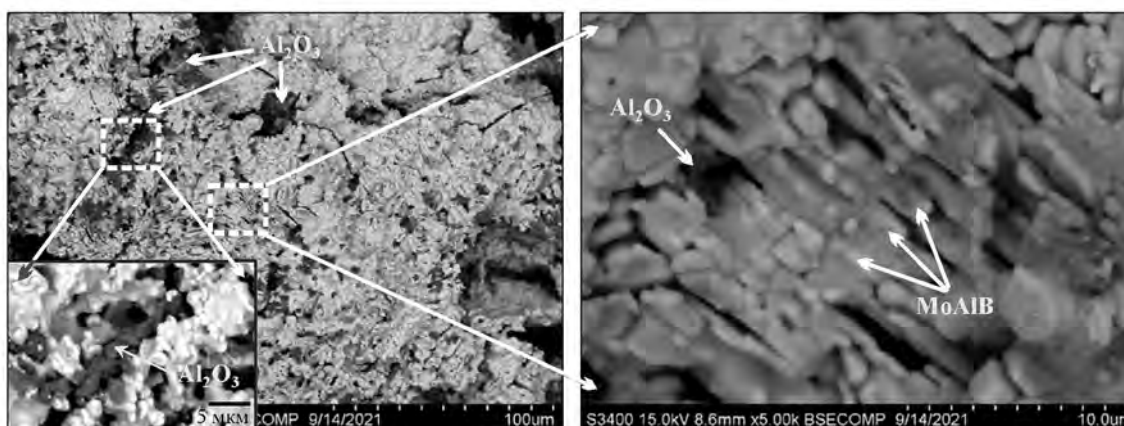
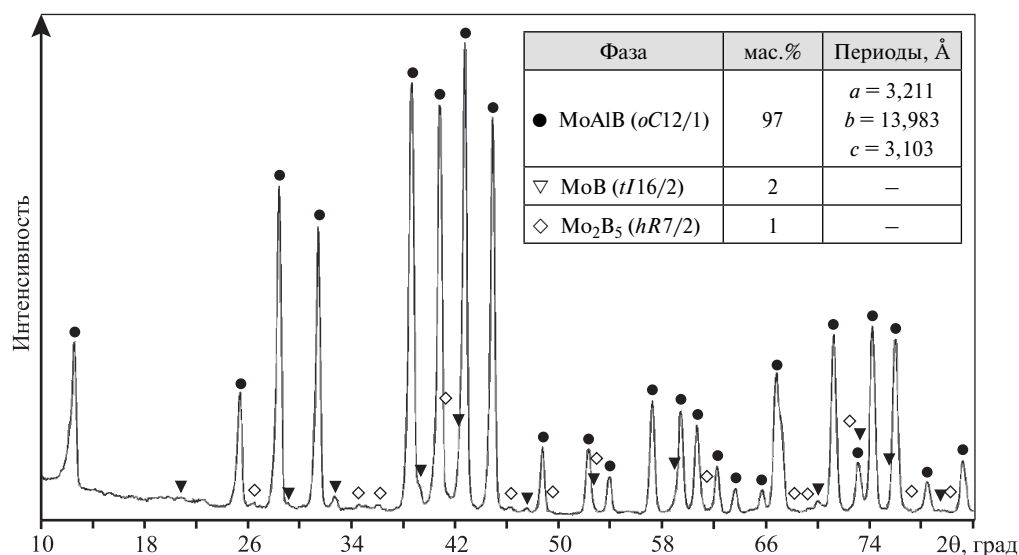


Рис. 4. Дифрактограмма и микроструктура продуктов горения смеси системы Mo–Al–B

Fig. 4. X-ray diffraction pattern and microstructure of Mo–Al–B mixture combustion products

процессе синтеза происходит восстановление оксидных компонентов с образованием Al_2O_3 . Отсутствие оксидной фазы на дифрактограмме, по-видимому, связано как с ее малым количеством, так и с наложением рефлексов фаз MoAlB и Al_2O_3 .

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 рис. 5. На общем плане ОФГ обозначена линия фронта горения (рис. 5, а), слева от которой находится зона с еще непрореагировавшими реагентами. Реакционная смесь (рис. 5, б) состоит из светлых частиц Mo округлой формы, сравнительно крупных темно-серых частиц Al и

высокодисперсных частиц бора, 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. 5, в–д). Исходя из карт распределения элементов (Mo , Al , O) и данных спектрального анализа, эти кристаллы соответствуют фазе MoO_x (рис. 5, д). 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. 6). Из анализа электронной дифракции и ЭДС следует, что образовавшиеся нитевидные кристаллы соответствуют фазе MoO_2 с моноклинной сингонией и примитивной решеткой. По результатам ПЭМ ВР установлено, что

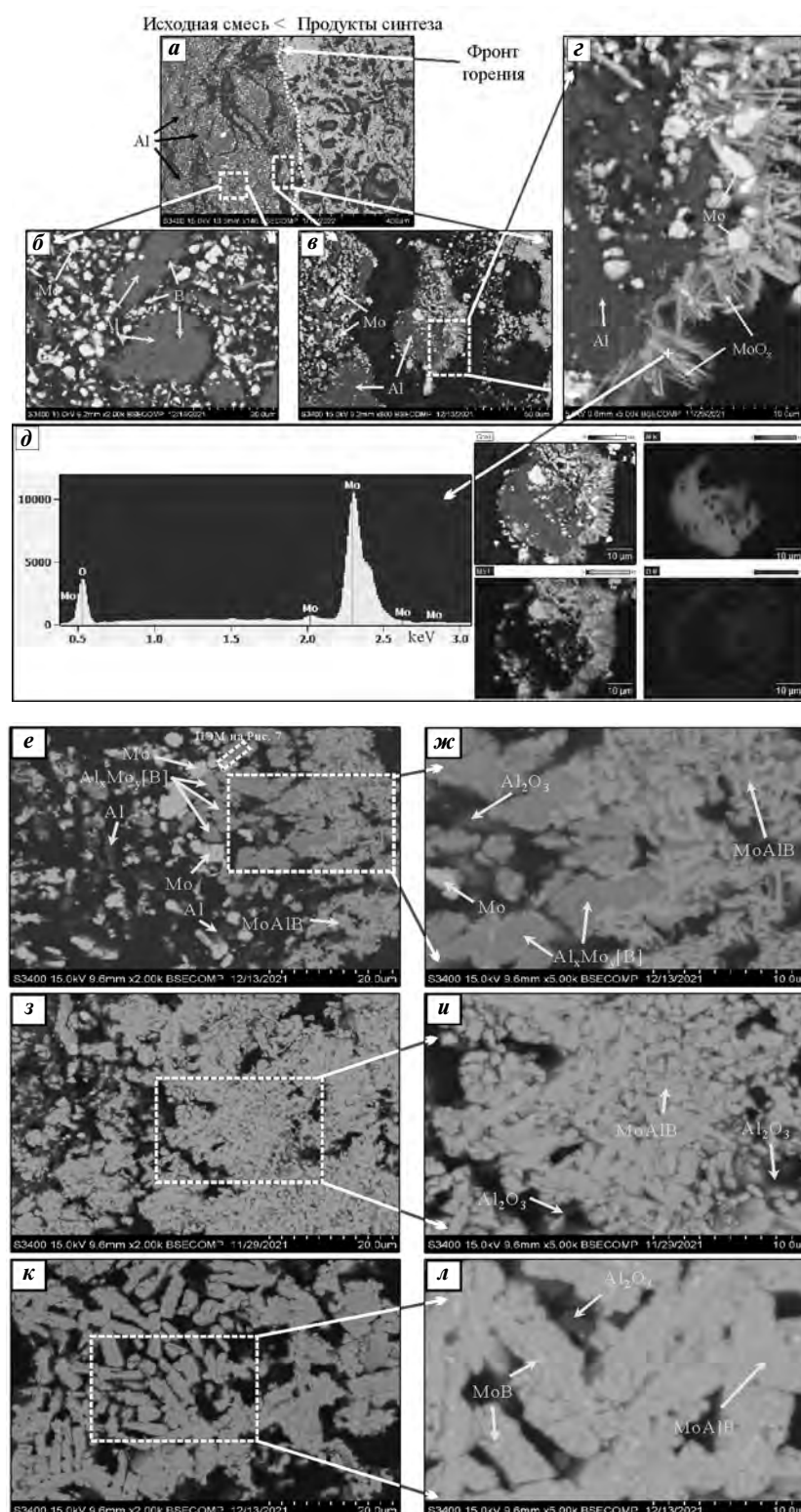


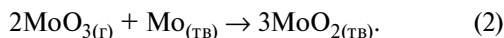
Рис. 5. Микроструктура остановленного фронта горения образца MoAlB

a – общий вид; *б* – исходная реакционная смесь; *в–д* – зона прогрева; *е, ж* – зона горения; *з, и* – зона догорания и структурообразования; *к, л* – конечный продукт

Fig. 5. QCF microstructure of the MoAlB sample

a – general view; *б* – initial reaction mixture; *в–д* – pre-heating zone; *е, ж* – combustion zone; *з, и* – post-combustion and structure formation zone; *к, л* – final product

кристаллы не имеют субзерен, также отсутствуют точечные и линейные дефекты решетки. Образование фазы MoO_2 может быть следствием протекания на поверхности частиц Mo восстановления летучего триоксида молибдена до низшего оксида по реакции [42]



Формирование усов MoO_2 коррелирует с падением интенсивности молибдена на спектрах, снятых методом ДР. В зоне прогрева они образуются из газовой фазы в результате хемосорбции и восстановления MoO_3 . После расплавления алюминия происходит алюмотермическое восстановление молибдена по реакции



В зоне горения (см. рис. 5, е) происходят образование алюминиевого расплава и капиллярная пропитка порошковой смеси $\text{Mo} + \text{B}$. На общем

виде микроструктуры ОФГ видно, что крупные черные пустоты в зоне догорания сопоставимы с размером частиц исходного порошка Al (см. рис. 5, а). После плавления алюминия наблюдается растворение бора в расплаве и растекание расплава по поверхности тугоплавких частиц молибдена. Оценочно характерное время растворения частицы бора в Al -расплаве можно определить по формуле $\tau_{\text{B}} \sim r_{\text{B}}^2/D_{\text{B} \rightarrow \text{Al}}$. При среднем размере частиц $r_{\text{B}} = 0,2 \text{ мкм}$ и коэффициенте диффузии бора в Al -расплаве $D_{\text{B} \rightarrow \text{Al}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ оно составляет $\tau_{\text{B}} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, что на 4 порядка меньше характерного времени (τ_{Mo}) растворения частицы молибдена $r_{\text{Mo}} = 4,3 \text{ мкм}$ в расплаве алюминия. При коэффициенте диффузии $D_{\text{Mo} \rightarrow \text{Al}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ значение $\tau_{\text{Mo}} \sim r_{\text{Mo}}^2/D_{\text{Mo} \rightarrow \text{Al}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Это означает, что молибден фактически растворяется в расплаве $\text{Al}[\text{B}]$, насыщенном бором, с последующей кристаллизацией из расплава МАВ-фазы MoAlB .

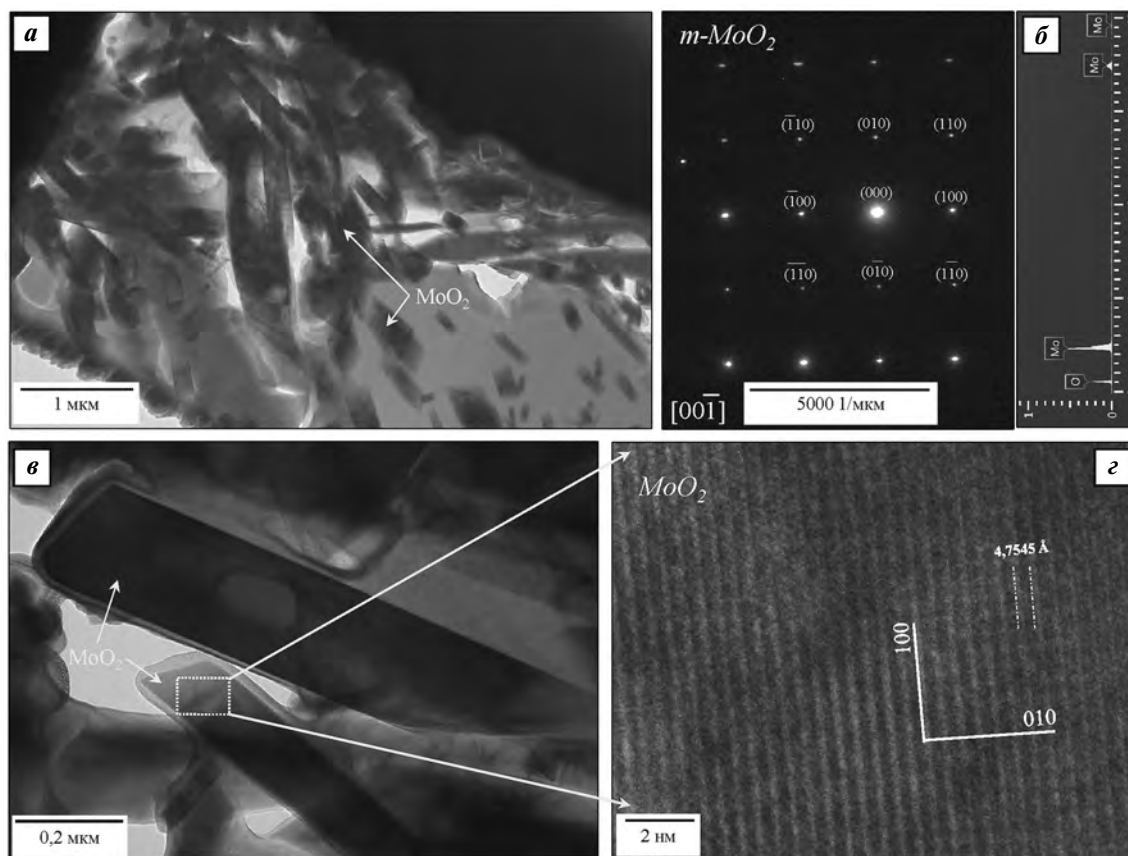


Рис. 6. Особенности структуры нитевидных кристаллов на поверхности частиц молибдена в зоне прогрева
а, в – ПЭМ-изображения кристаллов MoO_2 ; б – дифракция и ЭДС с кристалла MoO_2 ;
г – ПЭМ ВР-изображение кристалла MoO_2

Fig. 6. Features of whisker structure on the surface of molybdenum particles in the pre-heating zone
а, в – TEM image of MoO_2 crystals; б – diffraction and EDS from MoO_2 crystal; г – MoO_2 crystal HRTEM image

На остановленном фронте в зоне горения (см. рис. 5, ж) можно наблюдать борсодержащую металлическую матрицу $\text{Al}_x\text{Mo}_y[\text{B}]$ и зерна Al_2O_3 . На рис. 7 приведены результаты ПЭМ-исследований ламели, изготовленной из участка ОФГ в зоне горения (место указано на рис. 5, е). На поверхности частиц Мо имеется многофазная область толщиной ~ 3 мкм, состоящая из борсодержащей матрицы $\text{Al}_x\text{Mo}_y[\text{B}]$, в которой можно наблюдать нуклеацию зерен MoAlB с характерным размером $\sim 25 \div 50$ 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 Al_8Mo_3 , идентифицированного по электронной дифракции и ЭДС, и зерен MoAlB .

При переходе от зоны горения к зоне дореагирования размер зерен MoAlB возрастает до $2\text{--}3$ мкм (см. рис. 5, з, и), а в зоне конечных продуктов внутри зерен MoAlB можно наблюдать светлые выделения до 1 мкм, обогащенные по молибдену (рис. 5, к, л). Согласно фазовой диаграмме Mo—Al—B [4] они

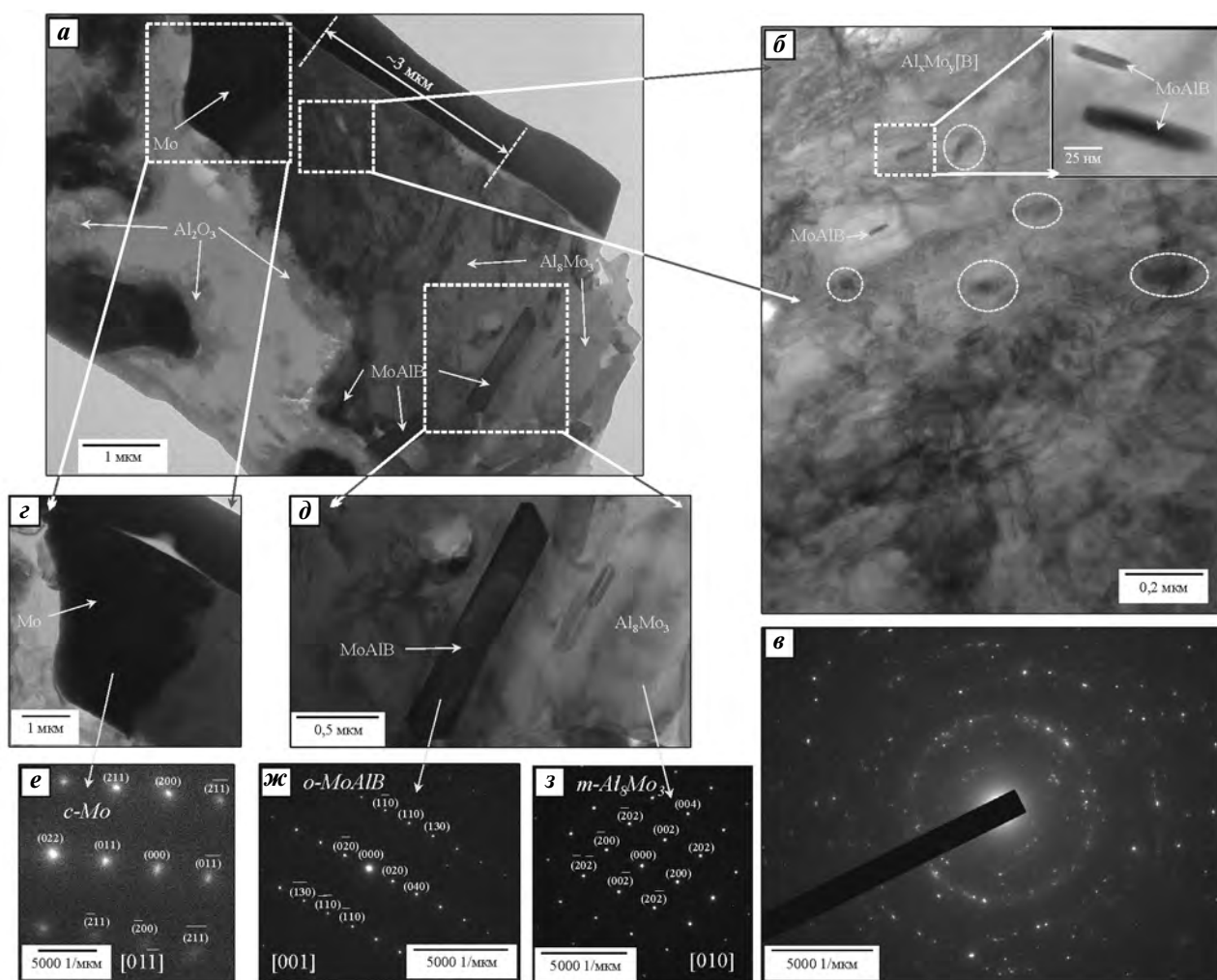


Рис. 7. Результаты ПЭМ-исследований структуры ОФГ образца MoAlB в зоне горения

а — микроструктура, формирующаяся в зоне горения на поверхности частицы молибдена;
б, в — поликристаллическая область вблизи зерна Мо и дифракция; **г** — зерно Мо; **д** — зерно MoAlB в матрице Al_8Mo_3 ;
е–ж — дифракция с зерен Мо, MoAlB и Al_8Mo_3 соответственно

Fig. 7. Results of TEM studies of the MoAlB sample QCF structure in the combustion zone

а — microstructure formed in the combustion zone on the molybdenum particle surface;
б, в — polycrystalline region near the Mo grain and diffraction; **г** — Mo grain; **д** — MoAlB grain in Al_8Mo_3 matrix;
е–ж — diffraction from Mo, MoAlB , and Al_8Mo_3 grains, respectively

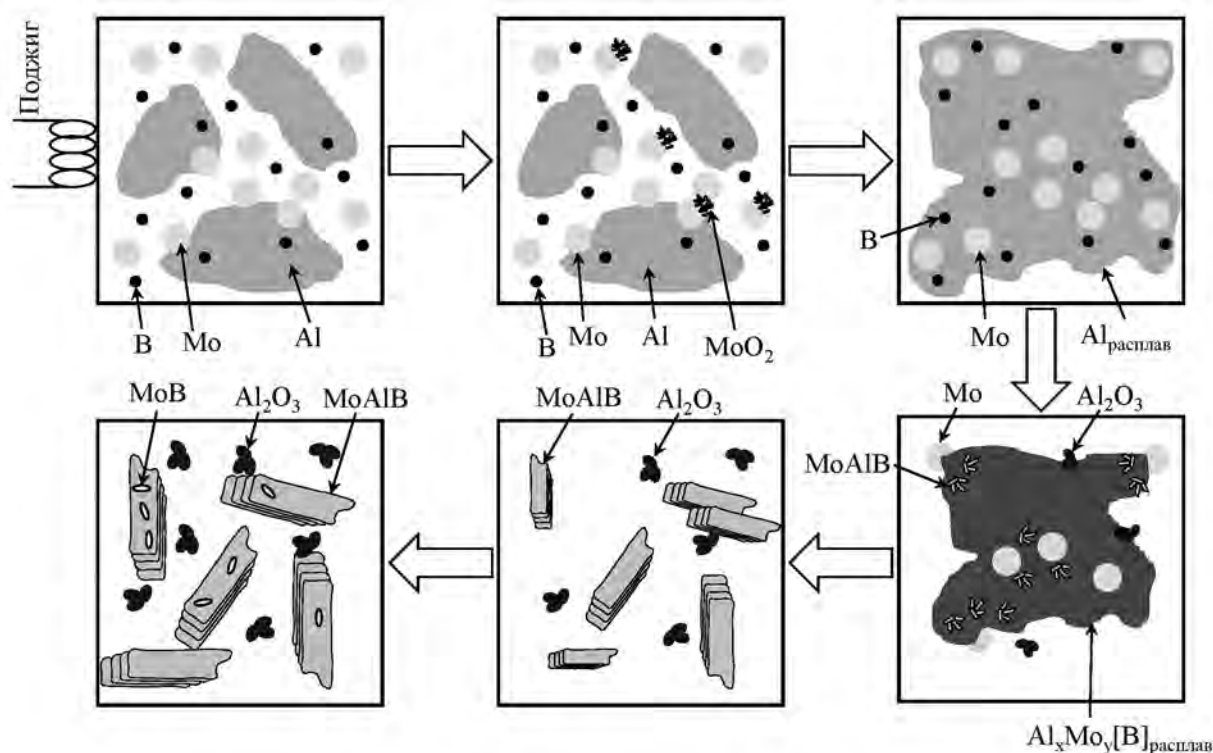
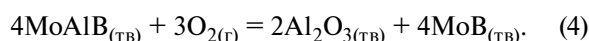


Рис. 8. Схематическое изображение стадийности структурно-фазовых превращений в волне горения смеси системы Мо–Аl–В

Fig. 8. Schematic representation of structure and phase transformation stages in the Мо–Аl–В mixture combustion wave

представляют собой моноборид МоВ. Причиной их образования является недостаток свободного алюминия для связывания примесного кислорода, и состав продуктов смещается в двухфазную область МоАlВ + МоВ. Наиболее вероятным механизмом образования дисперсных выделений МоВ является окисление фазы МоАlВ в зоне догорания по реакции



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 согласуются с данными РФА (см. рис. 4).

Таким образом, при послойном горении смеси системы 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 рис. 8.

Выводы

1. С применением баз данных AFLOW и Materials Project построены фазовые диаграммы трехкомпонентной системы Мо–Аl–В, из которых следует возможность образования единственного тройного соединения состава МоАlВ с орторомбической структурой.

2. В режиме послойного горения получена керамика на основе МАВ-фазы МоАlВ. С ростом начальной температуры в интервале $T_0 = 290\div 690$ К зависимости от нее T_r и U_r близки к линейным, а значения T_r слабо зависят от T_0 . При T_0 выше 780 К происходит смена механизма горения от послойного к тепловому взрыву. Движущей силой процесса СВС является растворение молибдена и бора в расплаве алюминия, что подтверждается низким значением энергии активации, равным 130 кДж/моль.

3. Изучена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смеси Мо–Аl–В. Снижение интенсивности линии Мо в зоне прогрева обусловлено формированием из газовой фазы усов MoO_2 , а фаза МоАlВ 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10103.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation as part of Project No. 21-79-10103.

Литература/References

- Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K. Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 2020. Vol. 111. P. 100651.
- 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 Appl. Nano Mater.* 2019. Vol. 2. Iss. 9. P. 6010—6021.
- 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. *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. Iss. 43. P. 18583—18591.
- Kota S., Sokol M., Barsoum M.W. A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides. *Int. Mater. Rev.* 2020. Vol. 65. Iss. 4. P. 226—255.
- Halla F., Thury W. Über boride von molybdän und wolfram. *Zeitschrift für Anorg und Allg Chemie.* 1942. Bd. 249. No. 3. S. 229—237.
- Jeitschko W. Die Kristallstruktur von MoAlB. *Mh. Chem.* 1966. Bd. 97. S. 1472—1476.
- 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.* 2016. Vol. 6. P. 26475.
- Yan H., Chen L., Peng J., Chang X., Li P., Zhang M., Wei Q. High-pressure monoclinic phase of MoAlB. *Results Phys.* 2021. Vol. 31. P. 104980.
- Natu V., Kota S.S., Barsoum M.W. X-ray photoelectron spectroscopy of the MAB phases, MoAlB, M_2AlB_2 ($M = Cr, Fe$), Cr_3AlB_4 and their binary monoborides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. Iss. 2. P. 305—314.
- 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 Mater.* 2017. Vol. 132. P. 69—81.
- Verger L., Kota S., Roussel H., Ouisse T., Barsoum M.W. Anisotropic thermal expansions of select layered ternary transition metal borides: MoAlB, Cr_2AlB_2 , Mn_2AlB_2 , and Fe_2AlB_2 . *J. Appl. Phys.* 2018. Vol. 124. Iss. 20. P. 205108.
- Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. Über einige Komplexboride von Übergangsmetallen. *Mh. Chem.* 1965. Bd. 96. No. 3. P. 844—851.
- Shi O., Xu L., Jiang A., Xu Q., Xiao Y., Zhu D., Grasso S., Hu C. Synthesis and oxidation resistance of MoAlB single crystals. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 2. P. 2446—2450.
- Xu L., Shi O., Liu C., Zhu D., Grasso S., Hu C. Synthesis, microstructure and properties of MoAlB ceramics. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 11. P. 13396—13401.
- 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. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. Iss. 10. P. 15214—15221.
- Ade M., Hillebrecht H. Ternary borides Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and Cr_4AlB_6 : The first members of the series $(CrB_2)_nCrAl$ with $n = 1, 2, 3$ and a unifying concept for ternary borides as MAB-phases. *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 6122—6135.
- 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. Oxford: Elsevier, 2017.
- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. Iss. 4. P. 203—239.
- Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Amer. Chem. Soc.* 2021. Vol. 104. Iss. 2. P. 659—690.
- Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y., Zwaag S. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. Iss. 7. P. 3851—3878.
- Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi A.M., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 8. P. 9671—9678.
- Hendaoui A., Vrel D., Amara A., Langlois P., Andasmas M., Gueroune M. Synthesis of high-purity polycrystalline MAX phases in Ti—Al—C system through mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. Iss. 4. P. 1049—1057.

23. Thomas T., Bowen C.R. Effect of particle size on the formation of Ti_2AlC using combustion synthesis. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 3. P. 4150—4157.
24. Chlubny L., Lis J., Chabior K., Chachlowska P., Kapusta C. Processing and properties of MAX phases-based materials using SHS technique. *Arch. Metall. Mater.* 2015. Vol. 60. Iss. 2. P. 859—863.
25. Potanin A.Yu., Loginov P.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Patsera E.I., Kochetov N.A. Effect of mechanical activation on Ti_3AlC_2 max phase formation under self-propagating high-temperature synthesis. *Eurasian Chem. Technol. J.* 2015. Vol. 17. Iss. 3. P. 233—242.
26. Amosov A.P., Latukhin E.I., Petrov P.A., Amosov E.A., Novikov V.A., Illarionov A.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of boron-containing MAX-phase. *Key Eng. Mater.* 2017. Vol. 746. P. 207—213.
27. Liang B., Dai Z., Zhang W., Li Q., Niu D., Jiao M., Yang L., Guan X. Rapid synthesis of $MoAlB$ ceramic via thermal explosion. *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 14. P. 2954—2961.
28. Merz J., Richardson P., Cuskelly D. Formation of Mn_2AlB_2 by induction-assisted self-propagating high-temperature synthesis. *Open Ceram.* 2021. Vol. 8. P. 100190.
29. 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. *J. Chem. Inf. Model.* 2018. Vol. 58. Iss. 12. P. 2477—2490.
30. 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. *Comput. Mater. Sci.* 2022. Vol. 201. P. 110904.
31. Kovalev D.Y., Ponomarev V.I. Time-resolved X-ray diffraction in SHS research and related areas: An overview. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2019. Vol. 28. Iss. 2. P. 114—123.
32. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A. Quenching of combustion waves in heterogeneous reaction systems: Time-resolved thermal vision studies. *Combust. Sci. Technol.* 2003. Vol. 175. Iss. 2. P. 357—372.
33. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the $Mo-Si-B$ system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 5. P. 6541—6552.
34. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the $Cr-Al-Si-B$ system. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. Iss. 10. P. 16299—16308.
35. Mukasyan A.S., Shuck C.E. Kinetics of SHS reactions: A review. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2017. Vol. 26. Iss. 3. P. 145—165.
36. Egishyan A.V., Manukyan Kh.V., Harutyunyan A.B., Kharytyan S.L. Influence of molybdenum and boron oxides on combustion in the $Mo-B$ gasless system. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2006. Vol. 15. Iss. 1. P. 33—40.
37. Babkin S.B., Bloshenko V.N., Borovinskaya I.P. Mechanism of mass transfer with combustion of the SHS-system $Mo + B$. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1991. Vol. 27. Iss. 3. P. 333—338.
38. Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of $Mo-10\%B$ mixture. *Chem. Sustainable Dev.* 2005. Vol. 13. Iss. 2. P. 197—204.
39. Ковалев Д.Ю., Аверичев О.А., Лугинина М.А., Бажин П.М. Фазообразование в системе $Ti-Al-C$ при СВС. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. No. 4. С. 11—18.
40. Kovalev D.Yu., Averichev O.A., Luginina M.A., Bazhin P.M. Phase formation in the $Ti-Al-C$ system during SHS. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. Iss. 1. P. 61—67.
41. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of $Ti-Al-C$ compacts in air and helium: A TRXRD study. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.* 2016. Vol. 25. Iss. 1. P. 30—34.
42. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchurkin A.S., Konovalikhin S.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the $Ti-Si-C$ system: Features of product patterning. *Nanotechnol. Russ.* 2015. Vol. 10. P. 67—74.
43. Wang L., Zhang G.-H., Chou K.-C. Study on oxidation mechanism and kinetics of MoO_2 to MoO_3 in air atmosphere. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 57. P. 115—124.